

Campherarten eine kleine Erhöhung der optischen Energie bewirken könnte, obwohl die bisherigen Erfahrungen kaum dazu berechtigen, die beobachteten, zum Theil viel erheblicheren Ueberschüsse der optischen Energie mancher Campherarten der Gegenwart solcher drei- oder vier-gliedriger Ringsysteme zuzuschreiben. Denn auch das früher schon untersuchte Dichlortrimethylen<sup>1)</sup> hatte nur wenig grössere Refractions- und Dispersions-Werthe ergeben, als die tricyclische Structur dieses Körpers verlangt.

Heidelberg, im April 1899.

**186. H. Wichelhaus: Ueber  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtalinindigo.**

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. April.)

Die grünen Indigoarten, die ich vor einiger Zeit beschrieb<sup>2)</sup>, waren nach meinem Verfahren so schwierig herzustellen, dass die Benutzung unterbleiben musste.

Inzwischen hat Hr. Rubin Blank ein Verfahren zur Darstellung von Indigo mitgetheilt<sup>3)</sup>, welches mit Naphtalin-Verbindungen besonders gut durchzuführen ist. Ich habe daher die so zu erzielende Ausbeute an  $\beta$ -Naphtalinindigo, dem besseren grünen Farbstoff, durch einige Versuche festgestellt. Der aus Brommalonsäureester ohne wesentliche Verluste herzustellende  $\beta$ -Naphtylamidomalonsäureester lieferte reinen Naphtylindoxylsäureester (Schmp. 157°) in einer Menge, welche 83.5 pCt. der theoretischen Ausbeute betrug.

Die Darstellung von Indigo aus diesem Ester will einigermaassen geübt sein. Die Ausbeute hängt auch von der Stärke der alkalischen Lösung ab.

Das beste Ergebniss wurde mit 30-prozentiger Lösung erzielt und zwar 54 pCt. der Theorie. Das Product ist von guter Beschaffenheit, was namentlich durch Untersuchung einer grösseren Menge, welche die Firma L. Casella & Co. in Frankfurt a/M. mir bereitwilligst zur Verfügung stellte, bestätigt wurde. Während die Hauptmenge dieses Fabrikproductes in Anilin löslich war und daraus leicht krystallinisch erhalten wurde, blieben nur unbedeutende Verunreinigungen zurück, die sich in Alkohol mit brauner Farbe lösten.

Das Verhalten des  $\beta$ -Naphtalinindigos beim Färben und die Echtheit der Färbung hat Hr. Regierungsrath Dr. Lehne die Güte gehabt festzustellen.

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte 25, 1952 (1892).

<sup>2)</sup> Wichelhaus, diese Berichte 26, 2547.

<sup>3)</sup> Blank, diese Berichte 31, 1812.

Das Nähere ergiebt sich aus dessen:

»Vergleichsfärbungen

mit  $\beta$ -Naphtalinindigo und einem guten Bengalindigo.

Es wurde von  $\beta$ -Naphtalinindigo wie Bengalindigo je eine Hydrosulfitküpe mit gleicher Menge trockner Substanz angesetzt. Und zwar:

Küpe: Bengalindigo.

4.8 g Indigo (auf trockne Substanz berechnet).

30 g Natronlauge 25° Bé.

40 ccm Wasser.

100 ccm Hydrosulfitlösung.

Küpe:  $\beta$ -Naphtalinindigo.

4.8 g  $\beta$ -Naphtalinindigo (auf trockne Substanz berechnet).

40 ccm Wasser.

30 g Natronlauge 25° Bé.

100 ccm Hydrosulfitlösung.

Darin wurde zunächst je ein 5 g-Strang gebleichte Baumwolle kalt gefärbt. Dann wurde auf 40–50° erwärmt und je ein Strang Wolle gefärbt. Die Färbung der mit  $\beta$ -Naphtalinindigo gefärbten Stränge war in beiden Fällen dunkler. Sie veränderte beim Verhängen ihre Farbe nicht, sondern behielt ihren grünen Ton bei. Zur Erschöpfung der Küpe wurden noch je 2 g-Stränge Baumwolle und Wolle in der vorher beschriebenen Weise gefärbt, welche nahezu die gleiche Farbstärke zeigten.

Bezüglich der Echtheit auf Baumwolle ist zu erwähnen, dass die Säure-Chlor- und Wasch-Echtheit derjenigen eines gewöhnlichen Küpenblaus entspricht. Auch auf Wolle kann man die Walk- wie die Säure-Echtheit des  $\beta$ -Naphtalinindigos mit der des gewöhnlichen Küpenblaus auf eine Stufe stellen.«

Ausserdem hat sich die Firma E. Michaelis & Co. in Cottbus mit dem neuen Farbstoff beschäftigt, und Hr. Michaelis giebt darüber an:

»Die Versuchsfärbungen haben ergeben, dass mit Naphtalinindigo eine Gruppe vollkommen echter Modefarben ohne Kochung erzielt wird, wie solches bisher ohne vorheriges Anküpen und nachherige Kochung nicht möglich war.

Die erzielten Farben haben ziemlich stumpfen Ton, es wird in den meisten Fällen eine Auffrischung durch Nachkochung mit rothem Farbstoff erforderlich sein.«

Mit Rücksicht auf diese Eigenschaften des Farbstoffs scheinen mir auch die Sulfosäuren von Naphtalinindigo einige Bedeutung zu haben.

Concentrierte Schwefelsäure wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, und zwar scheint sich aus  $\alpha$ -Naphtalinindigo gleich Disulfosäure zu bilden. Nachdem der Farbstoff einige Tage mit einem Ueberschuss an Schwefelsäure gestanden hatte, schwamm auf der rothvioletten Lösung ein dicker Brei, der sich über Glaswolle absaugen und auf Thon trocknen liess.

Zur Reinigung wurde diese Sulfosäure in Alkohol gelöst und durch Aether gefällt: aus der purpurrothen, alkoholischen Lösung fallen grüne Flocken, die durch Wiederholung dieses Proesses reiner werden, aber weder selbst krystallisiert zu erhalten waren, noch krystallisierte Salze lieferten. Zwei Schwefelbestimmungen, mit der Säure

ausgeführt, gaben 11.06 und 11.27 pCt. Schwefel. Für Disulfosäure berechnen sich 12.26 pCt. Schwefel, für Monosulfosäure 7.24 pCt. Schwefel.

Das Verhalten von  $\beta$ -Naphtalinindigo gegen Schwefelsäure ist ein etwas anderes.

Die unter gleichen Bedingungen aus dunkel grünlich-blauer Flüssigkeit ausgeschiedene und in angegebener Weise gereinigte, deutlich krystallinische Sulfosäure war offenbar die Monosulfosäure: nach dem Trocknen bei 180° wurden 7.87 pCt. Schwefel gefunden. Diese Säure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Ihre Lösung ist in durchfallendem Lichte purpurroth; sie färbt aber grün, wie noch näher angegeben wird.

Die Alkalosalze scheiden sich flockig ab, wenn man der Säurelösung Chlornatrium, Chlorkalium u. s. w. in Lösung zufügt. Wie die Säure aus alkoholischer Lösung durch Aether, so werden diese Salze durch Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällt und dadurch reiner erhalten.

Die durch Erhitzen von  $\beta$ -Naphtalinindigo mit concentrirter Schwefelsäure erhaltenen Sulfosäuren waren nicht zu trennen. Zur Herstellung bestimmter Verbindungen, die mehrere Schwefelsäurereste enthalten, diente daher rauchende Säure. Lässt man den Farbstoff mit Säure, welche 25 pCt. Anhydrid enthält, einige Tage stehen und giesst dann die entstandene blauschwarze Lösung tropfenweise auf Eis, so entsteht eine rothe Lösung, die beim Stehen in 24 Stunden, beim Verdünnen oder Erwärmen schneller völlig grün wird. Sie lässt sich ohne Rückstand filtriren und in Kaliumsalz verwandeln, welches hauptsächlich aus feinen Nadeln besteht, aber von einigen beigemengten Flocken nicht zu trennen war.

Das bei 180° getrocknete Salz ergab bei der Analyse:

17.612 K und 13.6 S,

während sich für trisulfosaures Salz berechnen:

16.34 K und 13.41 S.

Dem entsprechend ergab das Natriumsalz 13.90 pCt. Schwefel, während sich 14.38 pCt. berechnen.

Auch die beim Erhitzen mit rauchender Säure erhaltenen Säuren gaben bei der Analyse Zahlen, welche auf Trisulfosäure passen.

Reinigen kann man diese Säuren auch dadurch, dass man sie in alkoholischer Lösung mit Wolle zusammenbringt und den auf der Faser haftenden Niederschlag durch Wasser abwäscht. So gereinigte Proben gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für Trisulfosäure: C 47.84, H 2.32, N 4.65, S 15.95.

Gef.: • 47.09, • 2.10, • 4.45, • 14.97.

Tetrasulfosäure lässt sich durch Anwendung von rauchender Säure, die mehr Anhydrid enthält, sowie mittels Chlorsulfonsäure darstellen:

1.  $\beta$ -Naphtalinindigo, mit rauchender Säure von 40 pCt. Anhydrid  $2\frac{1}{2}$  Stunden auf 50—60° erhitzt, lieferte eine Sulfosäure, deren Kaliumsalz mit folgendem Ergebniss analysirt wurde:

Ber. für tetrasulfosaures Kalium: C 34.53, H 1.20, K 18.70, S 15.35, N 3.36.  
Gef.: » 35.10, » 2.77, • 18.07, » 14.86, » 3.84.

2. Mit Chlorsulfonsäure wurde 5 Stunden auf 110° erhitzt. Auf Eis schieden sich nachher rothe Flocken ab, die mit grüner Farbe in Lösung gingen. Das Kaliumsalz ergab:

17.68 K und 15.24 S,

während sich für tetrasulfosaures Salz die eben angegebenen Mengen berechnen.

Ueber das Färben mit den Sulfosäuren ist Folgendes zu bemerken:

Seide nimmt die freie Säure aus wässriger Lösung beim Kochen vollständig auf. Wolle wurde in der Weise gefärbt, dass 500 g Wasser mit 5 g Wolle auf 80° erwärmt, dann 0.05 g Farbstoff, in Wasser gelöst, zugefügt und zum Kochen erhitzt wurde. Dann wurden 5 ccm einer 20-prozentigen Glaubersalzlösung und allmählich 5 ccm 5-prozentiger Schwefelsäure zugefügt.

Auf Wolle färben die verachiedenen Sulfosäuren alle ziemlich gleich und zwar bläulich-grün. Der Farbenton ist lebhafter, als der durch die Küpe erzeugte. Die Sulfosäuren egalisiren nicht so gut, wie der blaue Indigearmin; dagegen sind sie erheblich beständiger gegen das Licht und vollkommen walkecht.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

#### 187. Theodor Posner: Zur Kenntniss der Disulfone.

##### I. Ueber stickstoffhaltige Derivate des Sulfonals.

[Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.]

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.)

Nachdem Baumann in seinen grundlegenden Arbeiten gezeigt hatte, dass durch Condensation der Ketone mit Mercaptanen und Oxydation der Condensationsproducte Disulfone entstehen, ist vielfach versucht worden, Substitutionsproducte des einfachsten und wichtigsten dieser Disulfone, des Sulfonals, zu erhalten. Baumann selbst stellte fest, dass es nicht gelingt, durch Einwirkung der Halogene auf das Sulfonal eine Substitution von Wasserstoff zu bewerkstelligen.