

5. Umsetzung der Bisulfit-Verbindung der Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) mit Chloriden von Schwermetallen: Salze der Schwefligsäure-Verbindung.

Die gesättigte Lösung der Bisulfit-Verbindung gibt mit ebenfalls gesättigten Lösungen von BaCl_2 , CuCl_2 , ZnCl_2 , HgCl_2 feinkrystallinische Niederschläge von neuen salzartigen Körpern. Bei Anwendung ungenügend konzentrierter Lösungen erhält man dagegen Niederschläge von Schwermetallsulfiten, die keine organischen Bestandteile enthalten, da dann das durch Dissoziation der Bisulfit-Verbindung gebildete Natriumbisulfit mit dem Mineralsalz reagiert.

Das Bariumsulfat — farblose Nadelchen — wurde zunächst zur Entfernung von BaCl_2 mit Wasser ausgewaschen, worin es wenig löslich ist, dann mit Alkohol, schließlich bei 100° im Vakuum-Exsiccator getrocknet und analysiert.

0.1978 g Sbst.: 0.1031 g BaSO_4 (Behandlung mit H_2SO_4 und Glühen)
 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_7\text{S}_2\text{Ba}$. Ber. Ba 31.18. Gef. Ba 30.7.

Das Kupfersulfat — glänzende, hellgraue, nadelartige Krystalle — wurde zur vollkommenen Entfernung des Kupferchlorids ausgewaschen und dann im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1206 g Sbst.: 0.0238 g CuO (Behandlung mit HNO_3 und Glühen).
 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_7\text{S}_2\text{Cu}$. Ber. Cu 17.33. Gef. Cu 16.55.

6. N. N. Woroshtzow und S. W. Bogdanow: Über die Einwirkung von Natriumbisulfit auf Nitroso-naphthole. (Studien in der Naphthalin-Reihe, II.)

[Aus d. Polytechn. Institut in Iwanowo-Wosnessensk u. d. Technolog.

Mendelejew-Institut in Moskau.]

(Eingegangen am 18. August 1928.)

Über die Einwirkung von nascenter schwefliger Säure und von Sulfiten auf aromatische Nitroso-Verbindungen gibt es schon eine ausgedehnte Literatur. M. Schmidt¹⁾ hat das Verhalten von Nitroso-phenolen gegen freie schweflige Säure und gegen Natriumbisulfit studiert, und zwar untersuchte er Nitroso-phenol, Nitroso-resorcin, Dinitroso-orcin, Nitroso-thymol und drei isomere Nitroso-naphthole. Es zeigte sich, daß Nitroso-thymol und 4-Nitroso-naphthol-(1) durch schweflige Säure nicht verändert werden, während die anderen Nitroso-naphthole Amino-naphthol-sulfonsäuren liefern; in den übrigen Fällen wurden braune Massen bzw. Lösungen erhalten, die ammoniakalische Silber-Lösung reduzierten, aus denen aber dieser Autor keine einheitlichen Stoffe abscheiden konnte.

M. Böniger²⁾ zeigte, daß 1-Nitroso-naphthol-(2), 1-Nitroso-2.7-dioxy-naphthalin, 1-Nitroso-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) und 1-Nitroso-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) durch Aufnehmen in wäßriger Natriumbisulfit-Lösung, Ansäuern und geringeres Erwärmen übergehen in 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) bzw. 1-Amino-2.7-dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4), 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.6) und 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.7).

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 44, 513 [1891].

²⁾ B. 27, 23, 3050 [1894].

Böniger bewies, daß die von Schmidt aus 1-Nitroso-naphthol-(2) gewonnene Säure mit 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) identisch ist und die aus 2-Nitroso-naphthol-(1) gewonnene die Konstitution der 2-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) besitzt. Er machte außerdem darauf aufmerksam, daß 1-Nitroso-naphthol-(2) beim Vermischen mit Bisulfit eine schwach gelbliche Lösung liefert, die eine Bisulfit-Verbindung des Nitrosokörpers enthält, aus der sich bei Zusatz von Alkali schon in der Kälte das 1-Nitroso-naphthol-(2) als Salz zurückbildet.

L. Dürrwanger³⁾ erwähnt die Fähigkeit des 1-Nitroso-naphthols-(2), sich schon in 1 Mol. kalter neutraler Sulfit-Lösung zu lösen; die entstehende Lösung besitzt Eigenschaften, wie sie schon Böniger für seine mit Bisulfit erhaltene Lösung angegeben hatte. Dürrwanger ließ auch Nitroso-phenol mit Sulfit reagieren und stellte hierbei die Bildung einer Sulfo-sulfamidsäure fest, als Endprodukt der Reaktion isolierte er eine Amino-phenol-sulfonsäure. Aus den Angaben einiger Patente⁴⁾ geht ferner hervor, daß sich Nitroso-phenol beim Behandeln mit schwefliger Säure unter verschiedenen Bedingungen in *p*-Amino-phenol-mono- und -disulfonsäure verwandelt. Dinitroso-resorcin liefert beim Eintragen in wäßrige Bisulfit-Lösung eine braune Flüssigkeit⁵⁾, die bei Zusatz von Chromacetat auf Baumwolle nach dem Dämpfen einer braunen Farbton erzeugt, Wolle und Seide aber unmittelbar anfärbt. Die Fähigkeit des 1-Nitroso-naphthols-(2), eine lösliche, unbeständige Bisulfit-Verbindung zu bilden, hat als Grundlage zu ihrer Gewinnung in festem Zustand und zu ihrer Anwendung in der Färberei gedient⁶⁾. Diese Substanz hat unter den Namen Dioxin N, Elsäßer Grün N, Viridin, Sulfamin, Naphthin S usw. Eingang in die Praxis gefunden und besitzt noch immer eine gewisse Bedeutung.

Im Hinblick darauf, daß die Nitroso-phenole bei einigen Reaktionen mit den Nitrosoverbindungen der sekundären und tertiären Amine übereinstimmen, müssen wir hier noch einige Angaben über das Verhalten der letzteren zu schwefliger Säure anschließen. Aus Dürrwangers Untersuchungen ergibt sich, daß beim Behandeln von Nitroso-dimethylanilin, *p*-Nitroso-äthylbenzylanilin, *p*-Nitroso-diphenylamin, *p*-Nitroso-monoäthyl-o-toluidin mit 2 Mol. neutralem Sulfit, meist beim Erwärmen, Sulfo-sulfamidsäuren entstehen, die bei der Hydrolyse die entsprechenden Sulfonsäuren geben. Auch die Angaben der Patente sprechen von einer Reduktion der Nitrosokörper beim Behandeln mit schwefliger Säure und Sulfiten, unter gleichzeitiger Kern-Sulfurierung. Nach einem Patent von Fränkel und Spiro⁷⁾ liefert *p*-Nitroso-diphenylamin beim Kochen mit Sulfit-Lösung und weiteren Kochen mit Salzsäure *p*-Amino-diphenylamin-sulfonsäure. Einem Patent von Geigy & Co.⁸⁾ zufolge bilden sich bei der Einwirkung von Natriumbisulfit auf salzsaures *p*-Nitroso-dimethylanilin je nach den Bedingungen

³⁾ Inaug.-Dissertat., München 1912: Über die Einwirkung schwefliger Säure und schwefligsaurer Salze auf aromatische Nitrosokörper.

⁴⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 71368 (Geigy & Co.); Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. 3, 57.

⁵⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 65049 (Binder); Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. 3, 805.

⁶⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 78440 (Dahl & Co.); vergl. K. Heumann, Anilinfarben [Braunschweig 1898], Bd. II, S. 72.

⁷⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 77536; Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. 4, 87.

⁸⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 65236; Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. 3, 56.

zwei isomere *p*-Amino-phenol-disulfonsäuren⁹⁾. Auch in Dürrwangers Arbeit findet sich die Angabe, daß Nitroso-dimethylanilin 1 Mol. schwefliger Säure addieren könne. Das Produkt dieser Addition wurde unter anderem durch Erwärmen des Nitrosokörpers mit 1 Mol. schwefliger Säure gewonnen. Dieses Produkt stellt eine krystallinische Substanz dar, ist schwer in Wasser löslich, von grüngelber Farbe, gegen Säuren sehr beständig, aber besonders empfindlich gegen Alkalien, selbst so schwache wie BaCO_3 und Anilin, durch welche der ursprüngliche Nitrosokörper zurückgebildet wird. Der Autor faßt diese Verbindung als ein Phenyl-hydroxylamin-sulfonsäure-Derivat auf.

Aus den mitgeteilten Literatur-Stellen geht hervor, daß die Einwirkung von schwefliger Säure auf Nitroso-phenole, wenn sie überhaupt eintritt, ziemlich mannigfaltig erscheint und meist zur Reduktion der Nitrosogruppe unter gleichzeitiger Kern-Sulfurierung führt. Beim 1-Nitroso-naphthol-(2) ist nicht nur die Fähigkeit zu einer ähnlichen Umwandlung vorhanden, sondern außerdem die Neigung zur Bildung einer wenig beständigen Bisulfit-Verbindung, wie sie bei den übrigen Nitroso-phenolen, soweit dies aus der Literatur hervorgeht, nicht festgestellt wurde.

In der vorliegenden Arbeit soll die Natur dieser Bisulfit-Verbindung ergründet, dann aber auch die Frage entschieden werden, ob nach andere analoge Körper existieren können.

Obgleich die Bisulfit-Verbindung des 1-Nitroso-naphthols-(2) relativ sehr lange bekannt ist, ist sie in ihren Eigenschaften nur sehr mangelhaft gekennzeichnet, und die diesbezüglichen Literatur-Angaben stimmen auch nicht immer überein. Außer den obigen Zitaten finden sich in der Literatur Belege über die Unbeständigkeit der Bisulfit-Verbindung in sauren Medien und über ihre Neigung zur Kuppelung mit Diazoverbindungen. Auch bezüglich der Einwirkung von Säuren gehen die Literatur-Angaben auseinander. Während Georgievics und Grandmougin¹⁰⁾ behaupten, daß unter diesen Bedingungen das 1-Nitroso-naphthol-(2) zurückgebildet wird, soll nach einem deutschen Patent¹¹⁾ bei der Reaktion mit Salzsäure ein brauner Körper entstehen. Diese braune Substanz ist in Wasser und Sodalösung löslich, aber unlöslich in verd. Säuren und in Salzlösungen; sie färbt im sauren Bade Wolle braun, gibt aber keinen Chromlack, und scheint nach dem Wortlaut des Patents mit einem Produkt der alkalischen Oxydation der 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) identisch zu sein. Das Patent erwähnt ferner, daß bei einer ähnlichen Oxydation Ammoniak und schweflige Säure abgespalten werden. Das auf dem einen oder anderen Wege gewonnene Produkt gibt beim Kochen mit Sodalösung eine neue Substanz, die Wolle in saurem Bade bordeauxrot färbt und auf Chrombeize einen grünen Ton liefert¹²⁾.

⁹⁾ Das oben zitierte Dtsch. Reichs-Pat. 71368 behauptet, daß eine von diesen aus Nitroso-phenol und schwefliger Säure erhalten wird.

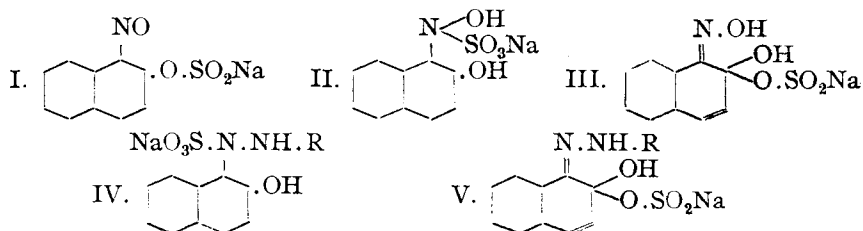
¹⁰⁾ Lehrbuch d. Farbenchemie, 4. Aufl. [1913], S. 66.

¹¹⁾ Dahl & Co., Dtsch. Reichs-Pat. 82097; Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. 4, 500.

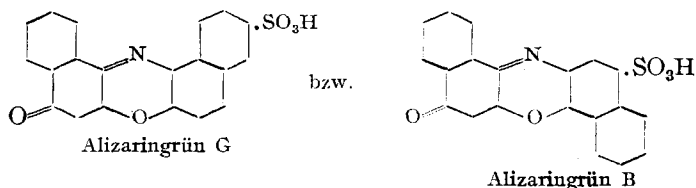
¹²⁾ Nach Dahl & Co., Dtsch. Reichs-Pat. 82740, 83969, 84850; Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. 4, 502, 503, 504, entstehen ähnliche grüne Beizenfarbstoffe beim Kochen der Kondensationsprodukte aus *o*-Amino-naphthol-sulfonsäure und β -Naphthochinon oder dessen Sulfonsäuren, *o*-Nitroso-naphthol-sulfonsäure und β -Naphthohydrochinon-sulfonsäure in alkalischer oder essigsaurer Lösung. Friedländer (Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. 4,

Daß die Bisulfit-Verbindung des 1-Nitroso-naphthols-(2) in alkalischer wie in essigsaurer Lösung zur Diazo-Kuppelung befähigt ist, findet sich in zwei deutschen Patenten erwähnt¹³⁾. Alle Farbstoffe — sogar die mit Diazo-naphthalinen erzeugten — sind wasserlöslich und besitzen je nach der angewandten Diazo-Komponente sauren oder direktfärbenden Charakter. Die aus saurem Bade auf Wolle erzeugten Töne sind schmutziggelb bis braunrot. Die direktfärbenden Farbstoffe ziehen auf Baumwolle bordeaux bis braun auf; die Ausfärbungen gewinnen nach dem Behandeln mit Kupfer- oder Chromsalzen größere Echtheit gegenüber siedendem Seifen- oder Sodawasser. Die Eigenschaft der Bisulfit-Verbindung des 1-Nitroso-naphthols-(2), von alkalischen Agenzien zersetzt zu werden, hat man zur Herstellung eines unlöslichen Eisenlacks benutzt; man zersetzt in diesem Falle mit Sodalösung in Gegenwart von Eisensalzen¹⁴⁾.

Die der Bisulfit-Verbindung des 1-Nitroso-naphthols-(2) zuerteilten Formeln unterscheiden sich nicht nur durch die verschiedene Lage der schwefelhaltigen Gruppe, sondern auch in der Vorstellung über die Elementar-Zusammensetzung. Bis zur jüngsten Zeit wurden die Struktur-Auffassungen I und II vertreten; von diesen Formeln kommt die erste bei Georgievics und Grandmougin¹⁵⁾ vor; die zweite, am öftesten angewandte, wird angeführt z. B. bei den genannten Autoren, bei Fierz-David¹⁶⁾ und bei A. Davidson¹⁷⁾. Kürzlich hat nun der eine von uns⁵⁾ noch die Formel III eines Keton-Bisulfits¹⁸⁾ für diese Verbindung als möglich hingestellt. Bei der kritischen Beurteilung aller dieser, für die Bisulfit-Verbindung aufge-



502) erteilt in seiner Bemerkung zum Dtsch. Reichs-Pat. 82740 diesen Farbstoffen die vorläufigen Formeln:



¹³⁾ Dahl & Co., Dtsch. Reichs-Pat. 79 583, 95 758; Färb. Teerfarb.-Fabrikat. 4, 802, 5, 593.

¹⁴⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 356973 Bad. Anilin- u. Soda-Fabr. (Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. 14, 766). ¹⁵⁾ a. a. O.

¹⁶⁾ Grundlegende Operationen der Farbenchemie [Berlin 1924], S. 61; Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 63.

¹⁷⁾ Intermediates for Dyestuffs [London 1926], S. 198.

¹⁸⁾ N. N. Woroschizow: Zwischenstufen in der Synthese von Farbstoffen [Leningrad 1926], S. 146. Über die Frage einer hierbei zulässigen direkten Bindung C—S vergl. die voranstehende Mitteilung, S. 58, Anm. ⁹⁾.

stellten Formeln ergibt sich Folgendes: Die erste von ihnen, die sich an den Buchererschen Typ der Schwefligsäure-naphthylester anlehnt, ist zu verwerfen, weil sie, wie unten gezeigt werden wird, der tatsächlichen Zusammensetzung der Verbindung widerspricht. Bei den Formeln II und III erhellt deutlich die Ähnlichkeit ihrer Struktur mit derjenigen der Bisulfit-Verbindungen der Azofarbstoffe (IV und V). Die Bisulfit-Verbindung des 1-Nitroso-naphthols-(2) nähert sich in ihrer Unbeständigkeit gegen Alkalien denen der Azofarbstoffe, was die Analogie der Formulierungen verständlich macht. Der von Bucherer¹⁹⁾ festgestellte Übergang des Narceins (der Bisulfit-Verbindung des Orange II aus diazotierter Sulfanilsäure und β -Naphthol) in 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) durch Kochen mit überschüssiger Bisulfit-Lösung und nachheriges Ansäuern entspricht nach früheren Untersuchungen einer ganz analogen Umwandlung der Bisulfit-Verbindung des 1-Nitroso-naphthols-(2); auch dies bestätigt, wie weiter unten noch eingehender nachgewiesen werden soll, daß die Ähnlichkeit in den Eigenschaften der Verbindungen ziemlich weit geht. Wie der eine von uns²⁰⁾ schon festgestellt hat, beruht der Unterschied in den Formeln IV und V für die Bisulfit-Verbindungen der Azofarbstoffe nur auf der jeweiligen Vorstellung, die man sich hinsichtlich der Reaktionsform der Azokörper bei ihrer Reaktion mit Bisulfit macht. In Bezug hierauf sei nur daran erinnert, daß die aktive Form der Azokörper nicht die eigentliche Azoform, sondern die Chinon-hydrazon-Form ist, und daß zugunsten der Formel V im besonderen folgende Tatsachen sprechen: Die Bildung der Bisulfit-Verbindungen der Naphthol-Azofarbstoffe sowohl aus Azofarbstoffen mit einer Naphthol-, wie mit einer Naphthylamin-Komponente; das Nichtreagieren der Naphthalin-Azofarbstoffe mit festgelegter Azo-Struktur; die Farben der Bisulfit-Verbindungen und die völlige Analogie in ihrem Verhalten beim Verdünnen mit sauren oder alkalischen Mitteln mit den Azofarbstoffen, bei welchen der Bisulfit-Rest einer Naphthalin-Azokomponente bereits vor der Kupplung vorhanden ist.

Es war interessant, auch beim 1-Nitroso-naphthol-(2) zu ermitteln, in welcher Form es mit Bisulfit reagiert, und die Zusammensetzung des so erhaltenen Produktes festzustellen. Die Bisulfit-Verbindung des 1-Nitroso-naphthols-(2) erhielten wir auf dem üblichen Wege, aber die Analyse des gereinigten Stoffes ergab 1 Mol. Wasser mehr als der Ester-Formel entspricht. Hieraus folgt, daß Bisulfit auf den Nitrosokörper nicht esterifizierend wirkt, sondern ein Additionsprodukt liefert, das durch die Formeln II oder III wiedergegeben wird. Die Eigenschaften der Verbindung stimmen mit den Literatur-Angaben überein; jedoch haben wir bei der Einwirkung von Säuren keine Spaltung der Verbindung in ihre Komponenten beobachten können, sondern in Übereinstimmung mit dem zitierten Patent die Entstehung eines braunen, alkali-löslichen Körpers.

Die beiden Reaktionsformen des 1-Nitroso-naphthols-(2), die wahre Nitroso-Form und die Chinon-oxim-Form, können bei seinen chemischen Umwandlungen ineinander übergehen; um nun die an der Bisulfit-Reaktion beteiligte Form zu ermitteln, war es nötig, die eine von ihnen festzulegen.

¹⁹⁾ H. Bucherer, F. Stickel, Journ. prakt. Chem. [2] **110**, 336 [1925].

²⁰⁾ N. N. Woroshtzow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1669 [1915], **49**, 596 [1917]; C. **1916**, II 256, **1923**, III 615. Über die Reaktion zwischen Natriumbisulfit und Azofarbstoffen, Moskau 1916; Ann. Chim. [9] **6**, 381 [1916], [9] **7**, 50 [1917].

Hierzu wählten wir den nach M. Iljinski²¹⁾ zugänglichen Methyläther des 1-Nitroso-naphthols-(2), der, ebenso wie der Äthyläther²²⁾, die Chinon-oxim-Struktur $O:C_{10}H_8:N.O.Alk$ besitzt. Die Einwirkung von Natriumbisulfit auf diesen Äther, unter denselben Bedingungen wie beim Nitroso-naphthol selbst, führt, wie durch Analyse bewiesen wurde, zu einem Additionsprodukt, das ganz ähnliche Eigenschaften besitzt wie die Bisulfit-Verbindung des Nitroso-naphthols; man darf deshalb annehmen, daß auch das Nitroso-naphthol mit Natriumbisulfit in der Chinon-oxim-Form reagiert.

Nach Böniger²³⁾ soll das gelbe Natriumsalz der 1-Nitroso-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit wäßriger Natriumbisulfit-Lösung eine fast farblose Flüssigkeit liefern. Da wir auch hier die Bildung einer Bisulfit-Verbindung für möglich hielten, setzten wir der Bisulfit-Lösung Natronlauge hinzu; es fiel dann ein hellgrünes Dinatriumsalz der Nitroso-naphthol-sulfonsäure aus, was als Bestätigung unserer Annahme aufzufassen ist. Die Isolierung des Produktes in festem Zustande und seine Reinigung machen allerdings wegen seiner großen Löslichkeit einstweilen noch Schwierigkeiten; immerhin liefern die Anteile der Substanz, die wir abgeschieden haben, besonders aber das sehr leicht zu isolierende und zu reinigende Bariumsalz, den bündigen Beweis für die Auffassung der Substanz als Additionsprodukt.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, daß die Fähigkeit zur Bildung von Bisulfit-Verbindungen nicht nur dem 1-Nitroso-naphthol-(2) zukommt, dehnten wir die Untersuchung auf zwei weitere isomere Nitroso-naphthole aus, und zwar auf das Gemisch, das bei der Nitrosierung des α -Naphthols erhalten wird und zum größeren Teil aus 2-Nitroso- und zum kleineren Teil aus 4-Nitroso-naphthol-(1) besteht. Hierbei wurde ein recht interessantes Ergebnis erzielt: Es zeigte sich nämlich, daß während nach M. Schmidt bei der Einwirkung von schwefliger Säure 2-Nitroso-naphthol-(1) eine Amino-naphthol-sulfonsäure liefert, wogegen 4-Nitroso-naphthol-(1) unter entsprechenden Bedingungen unverändert bleibt, nur das 4-Nitroso-naphthol-(1) zur Umsetzung mit Bisulfit (unter Bildung einer zersetzlichen Verbindung) befähigt ist, während das 2-Nitroso-naphthol-(1) hierzu nicht imstande ist. Diese Versuche ermöglichten die Ausarbeitung einer neuen Methode zur Trennung der beiden Nitroso- α -naphthole, die durch ihre Einfachheit die übrigen Methoden²⁴⁾ übertrifft und dabei an Beschaffenheit der erhaltenen Isomeren hinter der besten von ihnen nicht zurücksteht. Zur Isolierung des 4-Nitroso-naphthols-(1) aus seiner Bisulfit-Verbindung genügt es, nach Abtrennung des unlöslichen 2-Nitroso-naphthols-(1), zur Lösung Lauge hinzuzufügen und dann das gebildete Salz mit Säure zu zerlegen. Bis jetzt ist es uns nicht gelungen, die Bisulfit-Verbindung des 4-Nitroso-naphthols-(1) selbst in genügend reiner Form zu isolieren.

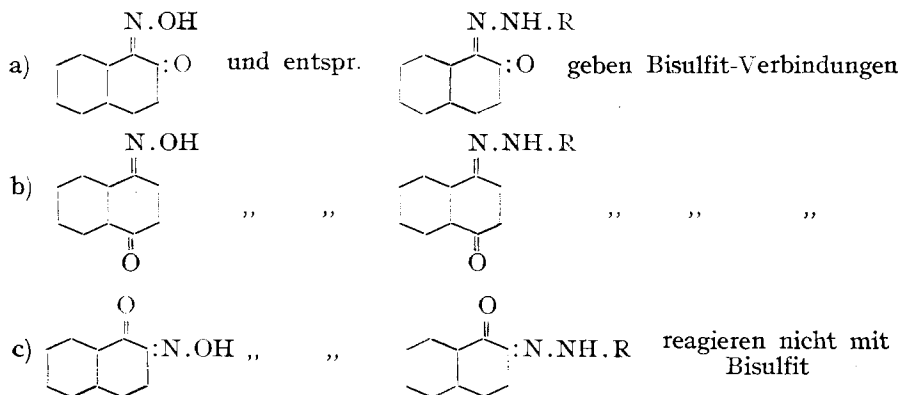
²¹⁾ B. 17, 2581 [1884].

²²⁾ M. Iljinski, B. 19, 340 [1886].

²³⁾ B. 27, 3050 [1894].

²⁴⁾ Den ersten Versuch zur Trennung des Gemisches der Nitroso- α -naphthole findet man bei F. Fuchs, B. 8, 626 [1875], der die verschiedene Löslichkeit der Isomeren in Benzol benutzte. Zur Gewinnung des reinen 2-Nitroso-naphthols-(1) krystallisierte R. Worms, B. 15, 1816 [1882], die Natriumsalze der Nitrosokörper aus verd. Natronlauge. Schon M. Iljinski, B. 17, 2581 [1884] (vergl. auch R. Henriques, M. Iljinski, B. 18, 706 [1885]), hat aber darauf hingewiesen, daß diese Methoden keine reinen Isomeren liefern, und empfahl zur Trennung die verschiedene Löslichkeit der Kaliumsalze in Alkohol. Diese Methode ist einfach und gibt gute Resultate.

Aus diesen Ergebnissen schließen wir, daß die Neigung zur Bildung wenig beständiger Einwirkungs-Produkte von Natriumbisulfit nicht nur beim 1-Nitroso-naphthol-(2), sondern auch bei seinem Methyläther besteht; die Untersuchungen haben ferner gezeigt, daß die Möglichkeit zur Gewinnung ähnlicher Körper auch bei anderen Nitroso-Derivaten des β -Naphthols gegeben ist. Die Tatsache der selektiven Reaktionsfähigkeit der Nitroso- α -naphthole gegenüber Natriumbisulfit erlaubt jetzt, die Analogie zwischen Nitroso- und Azo-Derivaten der Naphthole sehr weit auszudehnen. Wenn man die Formeln der 3 Nitroso-naphthole und der entsprechend gebauten Azokörper in der gegen Bisulfit reaktionsfähigen Chinon-oxim- bzw. -hydrazon-Form zusammenstellt, so ergibt sich eine bestimmte Gesetzmäßigkeit in der Fähigkeit zur Bisulfit-Addition:



Es reagieren also nur diejenigen Nitroso-naphthole (a und b) mit Bisulfit, die in ihrer Struktur den Azokörpern entsprechen, die dies ebenfalls tun. Dem passiven Verhalten des 2-Nitroso-naphthols-(1) gegen Bisulfit entspricht das gleiche Verhalten des analog gebauten Azokörpers. Die von dem einen von uns früher aufgefundene Analogie im Verhalten bezüglich der Bisulfit-Reaktion zwischen den Naphthol-Azofarbstoffen und den von Bucherer untersuchten Naphthol-sulfonsäuren kann demnach nunmehr folgendermaßen verallgemeinert werden: „Fähig zur Bisulfit-Addition sind diejenigen Azo-, Nitroso- und Sulfonsäure-Derivate der Naphthole, in welchen die Azo- bzw. Nitroso- oder Sulfonsäure-Gruppe die Stellung 1 einnimmt, während die Hydroxyl-Gruppe in 2 oder 4 steht; unfähig zur Bisulfit-Addition sind diejenigen Naphthol-Derivate, in welchen die Azo- (Nitroso-, Sulfonsäure-) Gruppe die Stellung 2 und die Hydroxyl-Gruppe die Stellung 1 einnimmt.“

Aus allen obigen Ausführungen geht hervor, daß die Bisulfit-Verbindungen der Azokörper die gleiche Struktur besitzen müssen wie die Nitrosokörper, und da für die Azokörper die Keton-Bisulfit-Formulierung schon erkannt ist, so erscheint auch für die Nitrosokörper diese als die richtigste. Der Bisulfit-Verbindung des 1-Nitroso-naphthols-(2) kommt demnach die Formel III zu. Nach Dürrwanger soll ein Additionsprodukt aus Nitroso-dimethylanilin und schwefliger Säure als Derivat einer Phenyl-hydroxylamin-sulfonsäure aufzufassen sein (analog Formel II); die Substanz besitzt jedoch eine ausgesprochen grüngelbe Farbe, was dieser Struktur-Auffassung durchaus widerspricht.

Beschreibung der Versuche.

I. Bisulfit-Verbindung des 1-Nitroso-naphthols-(2).

Das aus 75 g β -Naphthol auf die gewöhnliche Weise²⁵⁾ erhaltene, rohe Nitroso- β -naphthol wurde durch Auswaschen von Säure befreit und mit 160 ccm Wasser zu einer dünnen Paste angerieben; in diese durch äußere Kühlung auf $+3^{\circ}$ abgekühlte Paste wurden dann unter Umrühren auf einmal 165 ccm Natriumbisulfit-Lösung ($d = 1.33$; etwa 36-proz.) eingegossen. Die durch etwa 2-stdg. Umrühren bei höchstens $+5^{\circ}$ erhaltene Lösung wurde 12 Stdn. in der Kälte stehen gelassen, ein geringer Niederschlag abfiltriert und mit wenig Wasser ausgewaschen. In das braune Filtrat (etwa 550 ccm) wurden 110 g Kochsalz eingetragen. Die schnell erstarrende Mischung wurde 5 Stdn. durchgerührt, dann 12 Stdn. ruhig stehen gelassen und schließlich filtriert. Der Niederschlag wurde mit 50 ccm Salzwasser ausgewaschen, dann gut abgepreßt und an der Luft getrocknet; er stellt eine graue Masse (145 g) dar. Das gelbgraue Filtrat gibt mit Natronlauge eine deutliche Reaktion (grüne Fällung), scheidet aber auch nach langem Stehen nichts mehr ab. Bei diesem Versuch wurden auf 1 Mol. Nitrosokörper etwa 1.46 Mol. Natriumbisulfit genommen, bei Anwendung der berechneten Menge geht die Umsetzung aber ebenso glatt vor sich.

Zur Reinigung der Bisulfit-Verbindung wurden 100 g bei 25° in der 4-fachen Menge Wasser gelöst; zur filtrierten rotbraunen Lösung wurde das halbe Volumen Alkohol hinzugesetzt, nach 3–4-stdg. Abkühlen mit Eis abfiltriert, erst mit 50 ccm verd. Alkohol (1 Tl. Alkohol + 2 Tle. Wasser) und dann mit starkem Alkohol ausgewaschen. Das Produkt, dünne, schwach rosafarbene Nadelchen, war frei von Mineralsalzen; Ausbeute 57 g. Zur Befreiung der Substanz von dem rötlichen Farbstoff wurde erneut aus stärkerem Alkohol umkrystallisiert: 15 g wurden in einer siedenden Mischung von 250 ccm absol. Alkohol und 35 ccm Wasser gelöst. Die gelbliche Lösung wurde filtriert und rasch abgekühlt, der ausgefallene Niederschlag erst mit 25 ccm Alkohol von der angegebenen Stärke, dann mit absol. Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen. Der Niederschlag besteht dann aus Nadeln und ist weiß oder schwach gelblich; Ausbeute 10 g.

Zur Analyse wurde zunächst im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, dann im Vakuum über Schwefelsäure und Chlorcalcium bei 99° ²⁶⁾.

0.1670 g Sbst. (mit PbCrO_4 verbrannt): 0.2602 g CO_2 , 0.0500 g H_2O . — 0.1803 g Sbst.: 0.2860 g CO_2 , 0.0494 g H_2O . — 0.1890 g Sbst.: 0.2967 g CO_2 , 0.0506 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{NSNa}$. Ber. C 46.31, H 2.33.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5\text{NSNa}$. Ber. C 43.29, H 2.91.

Gef. „ 42.49, 43.26, 42.81, „ 3.35, 3.07, 3.00.

Die Zusammensetzung der Substanz entspricht demnach der Additions-Formel $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_5\text{NSNa}$ und nicht der Ester-Formel $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{NSNa}$.

Die Bisulfit-Verbindung ist sehr leicht in Wasser löslich, aber unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Ihre wäßrigen Lösungen besitzen bei gewöhnlichen Temperatur gelbliche Farbe, die beim Erhitzen je nach Kon-

²⁵⁾ vergl. Fierz-David, Grundlegende Operationen der Farbenchemie [Berlin 1924], S. 60.

²⁶⁾ Den hierbei benutzten Apparat hat der eine von uns bereits beschrieben: s. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 47, 1689 [1915].

zentration, Temperatur und Dauer des Erhitzens in rot oder rotbraun übergeht. Zusatz von Salzsäure ruft in den Lösungen eine rötliche Färbung hervor, ohne daß sich schweflige Säure oder Nitroso- β -naphthol abscheidet; bei einigem Stehen wird die Flüssigkeit braun und setzt eine braunschwarze Substanz ab, die sich mit brauner Farbe in Alkalien löst. Natriumbicarbonat ruft in den Lösungen der Bisulfit-Verbindung eine gelbe Färbung hervor. Aus nicht zu verdünnten Lösungen scheidet Natronlauge das grüne Natriumsalz des Nitroso- β -naphthols aus. Bei mäßigem Erwärmen der Lösungen mit Bisulfit und Salzsäure fällt die 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) in Nadeln aus.

2. Bisulfit-Verbindung des 1-Nitroso-naphthol-(2)-methyläthers.

Der Äther $O:C_{10}H_6:N.O.CH_3$ wurde nach Iljinski²⁷⁾ aus dem Silber-salz des 1-Nitroso-naphthols-(2) und Methyljodid erhalten. Das Produkt wird durch Umkrystallisieren aus Petroläther (Sdp. 60–80°) unter Anwendung von Holzkohle gereinigt und schmilzt danach bei 74–75° (nach Iljinski: 75°).

10 g Methyläther wurden mit 10 ccm Wasser zu einer Paste angerieben; zu dieser auf 0° abgekühlten Masse wurden 19 ccm der ebenfalls abgekühlten 23.5-proz. Natriumbisulfit-Lösung ($d = 1.24$) (etwa 1 Mol.) hinzugegeben. Bei gutem Umrühren löste sich der größere Teil des Äthers bei 0° in der Flüssigkeit auf; dann wurde filtriert und ein geringer, klebriger Niederschlag mit sehr wenig Wasser ausgewaschen. Zum schwach gelblichen Filtrat (etwa 40 ccm) wurden unter Umrühren 8 g Kochsalz hinzugefügt; die hiernach bald beginnende, krystallinische Fällung wurde am nächsten Tage abfiltriert, abgepreßt und an der Luft getrocknet; Ausbeute 11 g. Aus der Mutterlauge schieden sich bei langem Stehen im offenen Gefäß noch durchsichtige, schwach gelbliche, dicke, große, rhombische Tafeln der Bisulfit-Verbindung ab.

Zur Reinigung wurden 11 g Bisulfit-Verbindung einige Zeit mit einer Mischung von 75 ccm 95-proz. Alkohol und 4 ccm Wasser gekocht; die entstandene Lösung, die von einem geringen weißen Rückstand abfiltriert wurde, schied nach dem Abkühlen Krystalle aus, die abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurden. Die weiße, aus rhombischen Täfelchen bestehende Substanz war frei von Mineralsalzen und wog 7.2 g. Die Mutterlauge lieferte beim freiwilligen Eindunsten noch große, braune Krystalle der gleichen Substanz.

Zur Analyse wurde 2-mal aus verd. Alkohol umkrystallisiert, dann getrocknet und im Vakuum-Exsiccator (veigl. Anm. 26)) bei 99° auf konstantes Gewicht gebracht.

0.1945 g Sbst. (mit $PbCrO_4$ verbrannt): 0.3150 g CO_2 , 0.0662 g H_2O . — 0.1670 g Sbst.: 0.2702 g CO_2 , 0.0542 g H_2O . — 0.1036 g Sbst.: 0.1734 g CO_2 , 0.0346 g H_2O .

$C_{11}H_{10}O_5NSNa$. Ber. C 45.34,

H 3.46.

Gef. „ 44.17, 44.13, 45.64, „ 3.81, 3.63, 3.74.

Die Eigenschaften der Bisulfit-Verbindung des Methyläthers des 1-Nitroso-naphthols-(2) erinnern in vieler Beziehung an die der methyl-freien Substanz. Ihre zunächst gelben, wäßrigen Lösungen färben sich beim Erwärmen rot und dann braun, Salzsäure bringt eine ähnliche Wirkung hervor.

²⁷⁾ B. 17, 2587 [1884].

Bei Einwirkung von Alkali trübt sich die Lösung und beginnt, einen gelben Niederschlag auszuschcheiden, der nach und nach schmutziggelblich wird und schließlich in eine gelbbraune, amorphe Masse übergeht; ähnlich wirkt Soda-lösung. Dies beobachtete schon Iljinski beim Behandeln des Methyläthers mit Alkali und, wie es scheint, auch mit Ammoniak. Überschichtet man die Lösung der Bisulfit-Verbindung mit Äther und setzt Alkali hinzu, so kann man den abgespaltenen Methyläther des 1-Nitroso-naphthols-(2) mit Äther ausschütteln, der beim Verdampfen aus der zuvor ausgewaschenen Lösung in charakteristischen, gelben Nadeln hinterbleibt. Bei mäßigem Erwärmen einer Lösung der Bisulfit-Verbindung mit Bisulfit und Salzsäure fallen weiße Nadeln aus, die äußerlich der 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) gleichen. Die Bisulfit-Verbindung des Methyläthers ist in Wasser noch leichter löslich als die methyl-freie Verbindung, aber unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

3. Bisulfit-Verbindung der 1-Nitroso-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6).

Diese Nitroso-Verbindung haben wir nach der gebräuchlichen Methode durch Nitrosierung des Schaeffer-Salzes gewonnen und ohne besondere Reinigung verwendet. 13.8 g des Natriumsalzes (0.05 Mol., wenn die Säure 100-proz. wäre) wurden mit 25 ccm Wasser verrieben; zu der abgekühlten Paste wurden 12 ccm (etwa 0.05 Mol.) Natriumbisulfit-Lösung von 34.5° Bé hinzugefügt. Die Masse wurde einige Stunden bei + 5° durchgerührt, in der Kälte 12 Stdn. stehen gelassen und dann filtriert. Ein geringer rötlich-grauer Rückstand wurde mit wenig Wasser ausgewaschen, das rotbraune Filtrat (44 ccm) mit 9 g Kochsalz versetzt. Die langsam sich abscheidende Fällung wurde 4 Tage später abfiltriert. Der weiße Niederschlag besteht aus dünnen Nadelchen; Ausbeute 7 g.

Bei Versuchen, die Substanz durch Fällen der wäßrigen Lösung mit Alkohol zu reinigen, erstarrte die Lösung zu einer gelee-ähnlichen Masse, die sich beim Umschütteln zu halbdurchsichtigen Klumpen vereinigte, die erst nach langem Stehen (manchmal nach mehreren Tagen) krystallinische Struktur annahmen.

Fügt man zur Bisulfit-Lösung vor dem Aussalzen Alkohol hinzu, so fällt ein braunes Öl aus, das im Verlauf einiger Tage zu dünnen Nadeln krystallisiert. Die Schwierigkeit der Reinigung des Produkts, hervorgerufen durch seine große Löslichkeit und durch die Krystallisation störende Verunreinigungen, wird sich vielleicht durch Anwendung umkrystallisierten Nitrosokörpers beheben lassen. Die Eigenschaften der Substanz sind im wesentlichen denen der vorbeschriebenen Verbindungen ähnlich. Beim Zufügen von überschüssiger Natronlauge zur wäßrigen Lösung beginnt eine reichliche Fällung des grünen Dinatriumsalzes des Nitrosokörpers, das sich mit orangeroter Farbe in Säuren löst; aus der Flüssigkeit, die sich hierbei erwärmt, fällt nach dem Erkalten aufs neue ein gelber Niederschlag aus. Fügt man zur Lösung der Bisulfit-Verbindung eine Eisensalz-Lösung und dann Alkali, so entsteht eine grüne Lösung. Die wäßrigen Lösungen nehmen beim Erwärmen oder Ansäuern eine rotbraune Färbung an.

Zur Gewinnung der Bisulfit-Verbindung in reinem Zustand kann die Überführung in das Bariumsalz dienen: Zur ursprünglichen Lösung des Nitrosokörpers in Bisulfit fügten wir 15 g kryst. Bariumchlorid, gelöst in 35 ccm Wasser. Unter Entwicklung von am Geruch kenntlichem Schwefeldioxyd wird die Masse bald fest durch ausgeschiedenes

Salz. Der nach 12 Stdn. abfiltrierte und mit 10 ccm Wasser gewaschene Niederschlag ist von rötlicher Farbe, besteht aus zu Drusen vereinigten Nadelchen und wiegt lufttrocken 20.6 g. Durch Zusatz von festem Bariumchlorid zur Mutterlauge erhält man noch 2.7 g eines viel helleren Produktes. Die Reinigung des Bariumsalzes läßt sich bequem durch Lösen in Wasser und Fällern mit Alkohol vornehmen: 10 g Bariumsalz wurden in der 10—15-fachen Menge Wasser bei 35—45° gelöst, die Lösung von einem geringen rötlichen Niederschlag abfiltriert und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Der Niederschlag, der bald auszufallen begann, wurde nach 20 Stdn. abfiltriert und mit 30 ccm verd. Alkohol (1:1) ausgewaschen. Die Substanz ist je nach der anfänglichen Konzentration der Lösung von gelbrötlicher oder schwach gelblicher Färbung, sie ist gänzlich frei von Mineralsalzen und besteht aus Nadelchen; Ausbeute: 7.9 g. Die Eigenschaften des Bariumsalzes sind dieselben wie die des Natriumsalzes, nur ist die Löslichkeit in Wasser viel geringer, so daß es eben aus Wasser umkrystallisiert werden konnte.

4. Verhalten von Natriumbisulfit zum Gemisch der Nitrosoverbindungen aus α -Naphthol.

Die nach der gebräuchlichen Methode durch Nitrosieren von α -Naphthol (36 g) in Wasser erhaltenen Nitroso- α -naphthole wurden mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen, abgepreßt, mit Wasser (150 ccm) zu einer Paste angerieben und mit 26 ccm einer Bisulfit-Lösung von 38° Bé (ungefähr 0.5 Mol. auf 1 Mol. Nitroso-naphthol-Gemisch) behandelt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der aus 2-Nitroso-naphthol-(1) bestehende unlösliche Teil abfiltriert und mit 150 ccm Wasser ausgewaschen, wobei die Waschwässer mit dem Hauptfiltrat vereinigt wurden. Zur Zersetzung der in der Lösung befindlichen Bisulfit-Verbindung des 4-Nitroso-naphthols-(1) wurde Alkali zugesetzt und dann durch Säuren das freie 4-Nitroso-naphthol-(1) ausgefällt.

Versuch I: Das mit Wasser angeriebene Nitroso-naphthol-Gemisch wurde auf +4° abgekühlt, die Natriumbisulfit-Lösung hinzugegeben und das Ganze 5 Tage zeitweilig durchgerührt. Am ersten Tage wurde auf +4° bis +2° abgekühlt, während in der übrigen Zeit die Mischung sich bei Zimmer-Temperatur befand. Das orangefarbene Filtrat wurde mit Wasser auf 500 ccm verdünnt und in zwei gleiche Teile geteilt. a) Zur einen Hälfte des Filtrats wurden 19 ccm Natronlauge von 41.5° Bé hinzugesetzt, die rotbraun gewordene Flüssigkeit auf 50° erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Zur Abscheidung des Nitrosokörpers wurde die Flüssigkeit mit einer Mischung von 41 ccm Salzsäure ($d = 1.19$) und 200 ccm Wasser versetzt, worauf unter heftiger Entwicklung von Schwefeldioxyd ein gelblicher Niederschlag ausfiel, der am nächsten Tage abfiltriert und mit Wasser bis zu neutraler Reaktion gewaschen wurde. — b) Zur anderen Hälfte des Filtrats wurde eine auf 50° erwärmte Lösung von 50 g Bariumhydroxyd in 200 ccm Wasser gegeben, die Mischung auf 50° erwärmt und dann der langsamen Abkühlung überlassen. Über Nacht fielen lange, gelbe Nadeln (Bariumsalz des Nitroso-naphthols?) aus, die durch Erhitzen auf 50° wieder in Lösung gebracht wurden. Der aus Bariumsulfit bestehende Niederschlag wurde abfiltriert und bei 50° mit 150 ccm Wasser ausgewaschen. Zu den vereinigten Filtraten wurde die Mischung von 41 ccm Salzsäure ($d = 1.19$) und 80 ccm Wasser gegeben. Am nächsten Tage wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und mit Wasser bis zu neutraler Reaktion gewaschen.

Versuch II: Das mit Wasser angeriebene Nitroso-naphthol-Gemisch wurde auf +4° abgekühlt, die Natriumbisulfit-Lösung hinzugegeben und das Ganze erst 3 Stdn. bei einer Temperatur von +2° bis +4°, dann 4 Stdn. bei Zimmer-Temperatur geschüttelt und schließlich über Nacht bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Tags darauf wurde der Niederschlag abfiltriert und ausgewaschen. Die weitere Aufarbeitung wurde wie bei Versuch I vorgenommen; das auf 500 ccm verdünnte Filtrat wurde in zwei gleiche Teile geteilt. a) Die erste Hälfte des Filtrats wurde nach Ia behandelt. — b) Die andere Hälfte wurde

der gleichen Behandlung unterworfen, jedoch wurde zur Beseitigung der schwefligen Säure nach dem Erwärmen der Flüssigkeit mit Natronlauge eine Lösung von 23 g kryst. Bariumchlorid in 70 ccm Wasser zugesetzt. Nach dem Stehen über Nacht wurde das ausgefallene Bariumsulfid abfiltriert und mit Wasser gewaschen; zu den vereinigten Filtraten wurde eine Mischung von 41 ccm Salzsäure ($d = 1.19$) und 80 ccm Wasser zugefügt. Im übrigen wurde wie oben verfahren.

Versuch III: Es wurde unter den früheren Bedingungen gearbeitet, jedoch nur 2 Stdn. auf $+2^{\circ}$ bis $+4^{\circ}$ abgekühlt, dann wurde das Gemisch noch etwa 3 Tage bei Zimmer-Temperatur zeitweilig durchgerührt. Das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat wurde mit 38 ccm Natronlauge von 41.5° Bé versetzt und auf 50° erwärmt. Zur braunen Flüssigkeit wurde dann eine Lösung von 41 g kryst. Calciumchlorid in 75 ccm Wasser hinzugesetzt. Nach 40 Stdn. wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und mit 250 ccm warmem Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde zusammen mit den Waschwässern auf 1100 ccm aufgefüllt und mit 51 ccm Salzsäure ($d = 1.19$), verdünnt mit 100 ccm Wasser, versetzt. Im übrigen wurde wie oben verfahren.

	β -Isomeres	α -Isomeres
Versuch I	29.91 g	$\left\{ \begin{array}{l} \text{a) } 5.30 \text{ g} \\ \text{b) } 5.07 \text{ g} \end{array} \right.$
„ II	30.73 g	$\left\{ \begin{array}{l} \text{a) } 4.98 \text{ g} \\ \text{b) } 5.34 \text{ g} \end{array} \right.$
„ III	29.66 g	10.79 g

Im Mittel wurden also 30.10 g β -Isomeres und 10.50 g α -Isomeres erhalten. Das quantitative Verhältnis der Isomeren beträgt also 2.86:1 (Ilijinski gibt 3:1 an). Die für die Ausbeute an den Isomeren angegebenen Werte beziehen sich auf Produkte, die nicht weiter gereinigt worden waren; sie müssen deshalb für das β -Isomere etwas zu hoch sein, da das Produkt noch kleine Mengen α -Naphthol und die bei der Nitrosierung entstandenen Nebenprodukte enthielt. Immerhin stimmen die Versuchs-Ergebnisse ziemlich gut überein und zeigen, daß in den gewählten Grenzen (zwischen 1 und 5 Tagen) die Versuchsdauer auf die Ausbeute an den Isomeren keinen Einfluß hat. Die Vergrößerung der Natriumbisulfid-Menge (1 Mol. NaHSO_3 auf 1 Mol. Nitroso-naphthol-Gemisch) führte zu den Werten 29.0 g an β - und 10.7 g an α -Isomerem, hat also ebenfalls keinen Einfluß. Bei der Zersetzung der Bisulfid-Verbindung des 4-Nitroso-naphthols-(1) mit Natronlauge entstand beim Zufügen der ersten Anteile der Lauge stets ein feinverteilter, weißlicher Niederschlag, der sich bei weiterem Zusatz von Natronlauge wieder löste. Es wäre möglich, daß die ersten Anteile des Alkalis sich mit dem Bisulfid verbinden und das Nitroso-naphthol in Freiheit setzen, welches dann durch mehr Alkali in das lösliche Natriumsalz verwandelt wird.

Die Anwendung von Bariumhydroxyd zur Zersetzung der Bisulfid-Verbindungen hatte, ebenso wie der Zusatz von Barium- oder Calciumsalzen, den Zweck, die schweflige Säure zu binden, um diese nicht durch späteres Ansäuern austreiben zu müssen. Die Versuche zeigten, daß die Zersetzung der Bisulfid-Verbindung auch mit Soda vorgenommen werden kann, aber erst bei höherer Temperatur und stärkerer Verdünnung.

Das aus seiner Bisulfid-Verbindung unmittelbar abgeschiedene 4-Nitroso-naphthol-(1) bestand aus schwach gelblichen Nadeln; in allen Fällen fiel die mit Kobaltsalz angestellte Reaktion auf das β -Isomere negativ aus. Das

Produkt des Versuchs IIb schmolz bei 189–191,5° (unt. Zers.); Bräunung beginnt bei 185⁰²⁸⁾.

Das 2-Nitroso-naphthol-(1) ist von grünlichgelber Farbe; gelegentlich des Versuchs II wurde es zur Befreiung von α -Naphthol in Soda gelöst und durch Säure wieder ausgefällt. Das so erhaltene, nicht weiter gereinigte Produkt bildete gelbe Nadelchen vom Schmp. 152–156° (unt. Zers.)²⁸⁾.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Trennung der Isomeren mit Hilfe von Bisulfit vollständig ist.

Die analog wie die übrigen Bisulfit-Verbindungen erhaltene Bisulfit-Verbindung des 4-Nitroso-naphthols-(1) ließ sich aussalzen; sie war zwar nicht in analysenreiner Form zu gewinnen, besaß aber die zu erwartenden Eigenschaften.

Zusammenfassung.

1. Die Bisulfit-Verbindung des 1-Nitroso-naphthols-(2) ist ein Additionsprodukt aus 1 Mol. NaHSO₃ und 1 Mol. Nitroso-naphthol. — 2. Das 1-Nitroso-naphthol-(2) reagiert mit Bisulfit in der Chinon-oxim-Form. — 3. Außer dem 1-Nitroso-naphthol-(2) verbinden sich auch andere Nitrosoderivate von Naphtholen mit Bisulfit. — 4. Die Fähigkeit der Nitroso-naphthole zur Bisulfit-Addition hängt von der relativen Stellung der Oxy- und Nitrosogruppen ab; die in der Reihe der Azo- und Sulfoderivate der Naphthole hierbei beobachteten Gesetzmäßigkeiten sind auch auf die Nitroso-naphthole zu übertragen. — 5. Von den für die Bisulfit-Verbindung des 1-Nitroso-naphthols-(2) vorgeschlagenen Formeln ist die Formel III (s. S. 71) die wahrscheinlichste.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

7. K. Arndt: Untersuchungen über die elektrolytische Metallfällung.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 12. November 1928; eingegangen am 19. November 1928.)

Aus den umfangreichen Arbeiten, welche ich im Verlauf von etwa 8 Jahren über die elektrolytische Metallfällung mit verschiedenen Mitarbeitern durchführte, habe ich bisher nur eine kurze Mitteilung über die Streuung galvanischer Bäder veröffentlicht¹⁾.

Um das Streuvermögen eines galvanischen Bades, nämlich sein Vermögen, auch vertiefte und sonst von der Anode ferner liegende Stellen des als Kathode eingehängten Gegenstandes gut mit Metall zu decken, zahlenmäßig festzulegen und den Einfluß zu bestimmen, welchen die Zusammensetzung des Bades, die Stromdichte usw. auf die Streuung ausüben, stellten

²⁸⁾ Nach Angaben der oben zitierten Autoren (s. Anm. ²⁴⁾) schmelzen die umkristallisierten Substanzen bei folgenden Temperaturen (unt. Zers.).

Fuchs: α -Isomeres 175–185°; β -Isomeres 145–150°,

Worms: „ — „ 147–148°,

Iljinski: „ 190° „ —

Spätere Forscher geben für sorgfältig gereinigte Präparate an:

Friedländer, Reinhardt, B. 27, 238 [1894]: α -Isomeres 193–194°;

Meisenheimer, Witte, B. 36, 4164 [1903]: β -Isomeres 162–164° (unt. Zers.).

¹⁾ K. Arndt und O. Clemens, Chem.-Ztg. 1922, 925.