

Unter Darlegung der obwaltenden Verhältnisse habe ich mich neuerdings an Hrn. Prof. Nierenstein mit der Bitte gewendet, mir doch noch etwas von seinen Präparaten senden zu wollen. Diesmal erfolgte die Antwort, daß er unter den Umständen die Präparate nicht schicken werde.

Ungeachtet der schon erwähnten ähnlichen Eigenschaften der Oxalsäure und der Dioxy-hemimellitsäure von Dean und Nierenstein kann die Existenz der letzteren angesichts der in der Zusammensetzung und im Verhalten noch vorhandenen großen Differenzen nicht recht bestritten werden.

Es liegt also wieder die Möglichkeit vor, daß bei der Beschreibung der Darstellung irgend etwas Wesentliches anzugeben vergessen wurde. Da sich die Differenzen häufen<sup>1)</sup>, so ist es immerhin auch denkbar, daß es, je nach der Darstellung, doch verschiedene Purpurogalline gibt. Ich wiederhole infolgedessen meine Erklärung, daß ich alle meine Versuche mit einem nach Nietzki und Steinmann dargestellten Purpurogallin gemacht habe.

#### 141. Franz Sachs und L. Öholm:

##### Über Kondensationen der 1.2-Naphthochinon-sulfosäure-(4).

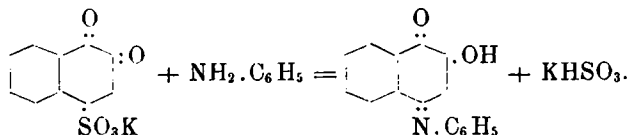
##### IV. Oxy-thionaphthen und Fluoren.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Königl. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. März 1914.)

Paul Ehrlich<sup>2)</sup> und der inzwischen verstorbene amerikanische Arzt C. A. Herter fanden vor zehn Jahren eine Reaktion der von O. N. Witt 1891 entdeckten 1.2-Naphthochinon-sulfosäure-(4), die der schon von Witt beobachteten Reaktion der Säure mit primären, aromatischen Aminen zur Seite zu stellen ist.

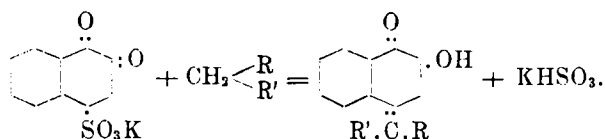
Wenn man eine wäßrige Lösung des Alkalisalzes der Säure z. B. mit Anilinwasser vereinigt, bildet sich sofort ein zinnoberroter Niederschlag, der auch noch in einer Verdünnung 1 : 300000 entsteht. Beim Ansäuern entwickelt sich schwellige Säure. Die Reaktion, die sich hier vollzogen hat, läßt sich folgendermaßen formulieren:



<sup>1)</sup> B. 46, 3601 [1913]; 47, 38 [1914].

<sup>2)</sup> H. 41, 379 [1904]; Journ. of exper. Medicine 7, No. 1, Febr. 1905.

Die Ehrlich-Hertersche Reaktion setzt nun an Stelle der primären Amine die sogenannten »sauren Methylenverbindungen«, mit denen sich eine ganz analoge Reaktion vollzieht:



Diese Kondensationen hat Franz Sachs<sup>1)</sup> mit einer Reihe von Mitarbeitern in vielen Fällen untersucht, so beim Benzylcyanid und dessen *p*-Nitroderivat, Cyan-essigsäureester, Malonnitril, Cyan-acetamid, Cyan-acetylharnstoff, Desoxybenzoin, Malonsäureester, Rhodaninsäure. Auch einige besonders stark negativ substituierte Methylverbindungen reagierten in der gleichen Weise, so das Nitro-methan und die 2.4-Dinitro- und 2.4.6-Trinitro-toluole.

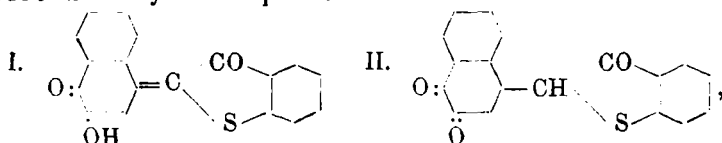
Die bisher untersuchten Kondensationen vollzogen sich meist außerordentlich glatt beim Zusammenbringen der wäßrig-alkalischen Lösung der Naphthochinon-sulfosäure und der alkoholischen der andren Komponente schon in der Kälte unter lebhaften Farbenreaktionen (violett, blau, grün usw.); beim Ansäuern entwich schweflige Säure unter Bildung von in Wasser meist unlöslichen, gelben bis roten Niederschlägen.

Die folgende Untersuchung beschäftigt sich mit zwei neuen Beispielen dieser Reaktion, nämlich mit den Kondensationsprodukten aus Oxy-thionaphthen und Fluoren als Methylen-Komponenten. Erstes war zur Zeit der früheren Arbeiten noch nicht so leicht zugänglich wie heute, das zweite Produkt gab zwar auch schon früher bei Kondensationsversuchen eine außerordentlich intensive blaue Farbenreaktion, die Reindarstellung der Verbindung wollte jedoch damals nicht gelingen, wir haben sie aber jetzt durch eine experimentelle Änderung auch erhalten können.

In den beiden neuen Fällen ist die Methylengruppe Glied eines Ringes; in den früheren untersuchten Beispielen war dies nur noch bei der Rhodaninsäure der Fall; aus den Kondensationen mit Methylphenyl-pyrazolon, die unter intensiv grüner Färbung verliefen, ließen sich bisher einheitliche Produkte noch nicht isolieren.

<sup>1)</sup> B. 38, 3685 [1905]; Ztschr. für Farbenindustrie 1907, Heft 5, 6, 8; C. 1907, I, 1129, 1749; vergl. ferner die Dissertationen von Craveri 1906, Zaar 1907, Berthold 1907, sämtlich in Berlin erschienen.

Von den beiden jetzt untersuchten Verbindungen beanspruchte besonders das Kondensationsprodukt aus der Naphthochinon-sulfosäure und Oxy-thionaphthen:



ein besonderes Interesse. Während die bisher studierten Verbindungen nur als Beizenfarbstoffe sich ausfärben ließen und die lebhaftesten Töne mit den seltener gebrauchten Beizen, wie Wismut, Titan, Zirkon, Cer lieferten, sollte die Verbindung aus Oxy-thionaphthen wegen ihrer indigoiden Struktur I sich auch als Küpenfarbstoff verwenden lassen. Dies war in der Tat der Fall; der neue Farbstoff löst sich in alkalischem Natriumhydrosulfit mit bellgelber Farbe leicht auf und zieht glatt auf Baumwolle. Beim Verhängen an der Luft geht die Färbung sehr rasch in ein tiefes, dem Indigo nicht an Schönheit nachstehendes Blau über. Dieses Blau ließ sich jedoch technisch nicht gebrauchen, da es gegen Säuren außerordentlich empfindlich ist und schon durch verdünnte Essigsäure nach Rot umschlägt.

Dieser Farbenumschlag ist konstitutiv leicht zu erklären, in der alkalischen Lösung ist der Farbstoff *p*-chinoid-indigoid (I) konstituiert, während der sauren Verbindung die tautomere, *o*-chinoide Formel II zukommen dürfte, die nichts mehr von der intensiven Färbung der indigoiden Verbindungen besitzt.

Von den bisher bekannten, indigoiden Farbstoffen, die Naphthalin als Komponente enthalten, zeichnet sich unser Farbstoff dadurch aus, daß der Eintritt der Thiophen-Komponente in *para*-Stellung zur CO-Gruppe erfolgt ist, während bis jetzt nur die Derivate des  $\alpha$ -Naphthols mit in 2-(*ortho*-)Stellung befindlichem Thionaphthenrest bekannt waren.

#### Experimentelles.

1. 1.2-Naphthochinon-sulfosäure-(4) und Oxy-thionaphthen (Formel I resp. II siehe oben).

2-Oxy-1.4-naphthalin-2-thionaphthen-indigo.

Die Darstellung dieses Kondensationsproduktes verläuft ohne jede Schwierigkeiten. Das Oxy-thionaphthen gewannen wir durch Destillation des technisch dargestellten oxy-thionaphthen-carbonsauren Natriums<sup>1)</sup> mit verdünnter Schwefelsäure und Wasserdampf. Wir iso-

<sup>1)</sup> Für die Überlassung des Präparates sind wir der Firma Kalle & Co. in Biebrich zu Dank verpflichtet.

lierten, um Verluste zu vermeiden (die Ausbeute an dem Endprodukt aus dem technischen Präparat ist ohnehin nicht groß), das Oxy-thionaphthen nicht in Substanz, sondern benutzten direkt das Destillat, das teils die Oxy-thio-Verbindung gelöst enthielt, teils in Nadeln auskrystallisiert, teils in Form von geschmolzenen und wieder erstarrten Kugeln; letztere löst man in wenig Alkohol und gießt diese Lösung wieder zum Destillat zurück. Dann gibt man soviel Alkalilauge hinzu, daß klare Lösung eintritt und stellt an einem aliquoten Teil fest, wieviel naphthochinon-sulfosaures Alkali zur völligen Fällung nötig ist. Man gibt alsdann die berechnete Menge dieses Salzes in Wasser gelöst unter Rühren hinzu. Die Farbe schlägt sofort in ein Dunkelviolett um, nach kurzer Zeit scheidet sich ein schwarzblauer Niederschlag ab. Man läßt alles etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen und macht dann mittels verdünnter Schwefelsäure in der Kälte sauer. Dabei fällt unter Entwicklung schwefliger Säure ein krystallinisches, dunkelrotes Pulver in fast quantitativer Menge aus; man wäscht mehrfach mit Wasser aus, in dem die neue Substanz im Gegensatz zu ihren Komponenten in der Kälte so gut wie schwer löslich ist. Nach dem Trocknen krystallisiert man aus Alkohol, Xylol oder Nitrobenzol um und erhält dabei metallglänzende, feine, braunviolette Nadeln, die von  $170^{\circ}$  an sublimieren und im geschlossenen Röhrchen bei  $224^{\circ}$  schmelzen. Sie lösen sich mit rötlicher bis violetter Farbe in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, Xylol, Chloroform, rot in Pyridin, diese Lösung wird auf Zusatz von wenig Wasser blau, beim weiteren Wasserzusatz setzt sich ein blauer Niederschlag ab. Lösung in alkoholischem Alkali sehr intensiv und rein blau, in konzentrierter Schwefelsäure schmutzig violett, auf Zusatz von ganz wenig Wasser rein grün, bei weiterem Wasserzusatz fällt ein roter, etwas blautichiger Niederschlag aus. Beim Erwärmen wird die schwefelsaure Lösung zuerst grün, dann oliv, dunkelbraun und endlich rotbraun. Beim Erwärmen in Schwefelsäure mit 20% Anhydrid auf  $130^{\circ}$  während mehrerer Stunden erfolgt Sulfurierung; die entstandene Sulfosäure ist jedoch ebensowenig alkali-echt, wie das Ausgangsmaterial.

$C_{18}H_{10}O_3S$ . Ber. C 70.6, H 3.3, S 10.5.  
Gef. • 70.3, 71.0, > 3.6, 3.4, > 9.6.

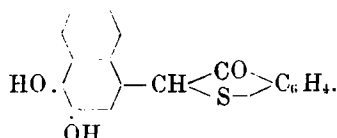
Bei einem quantitativen Versuch erhielten wir aus 1.5 g Oxythionaphthen (rein) und 2.6 g Naphthochinon-sulfosäure ohne weiteres 2.8 g Farbstoff statt der berechneten 3.06 g.

Über die Eigenschaften unserer neuen Verbindung als Küpenfarbstoff ist schon in der Einleitung das Nötige gesagt. Als Beizen-

farbstoff lieferte sie in Gegenwart von sehr wenig Ammoniak die folgenden Färbungen auf Scheurer-Kestnerschen Beizstreifen:

Ce hellblau, Th hellblau, Zr blaugrau, Y dunkelblau, Ni hellblau (violett), Cu grün (graubraun), Zn blau (rosa), Cd grün, Bi blau (violett), Pb blau, Ti blau; nicht angefärbt wurden Al, Fe, Co, Cr, Sb, Mn, Sn, Ga. Die Farbenveränderungen mit verdünnter Essigsäure sind in Klammern gesetzt. In schwach essigsaurer Lösung wird Cr-Beize lila angefärbt.

4-[Oxy-thionaphthenyl]-1.2-dioxy-naphthalin,



Durch Eintragen von Zinkstaub in die heiße Eisessig-Lösung des Farbstoffes kann dieser zur Leukoverbindung reduziert werden. Man filtriert vom Zinkschlamm in heißes Wasser ab. Beim Erkalten scheiden sich daraus fast farblose Krystalle (lange, gut ausgebildete Nadeln) ab, die beim Umkrystallisieren aus Eisessig eine schwach violette Farbe annehmen; sie schmelzen bei 196° und sublimieren schon bei tieferer Temperatur. Sie sind löslich in Äther, Chloroform, Essigester, Pyridin (auf Zusatz von lufthaltigem Wasser blaugrün) in Alkohol, Eisessig, Aceton. Die alkalisch-wässrigen Lösungen oxydieren sich sehr leicht an der Luft. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelgelb, sie wird auf Wasserzusatz erst violett und läßt dann einen hellen Niederschlag ausfallen. Rohausbeute 90 %.

Mikroanalyse mit 9.11 mg Stbst.:

$C_{18}H_{12}O_3S$ . Ber. C 70.1, H 3.9.

Gef. » 70.5, » 3.7.

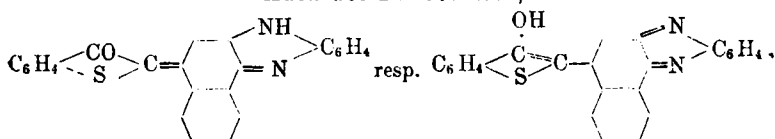
Methyläther des Farbstoffes.

Der Farbstoff wurde fein pulverisiert in Dimethylsulfat eingetragen und vorsichtig Natronlauge zugefügt, bis keine Violettfärbung mehr eintrat. Durch Fällen mit Wasser erhält man ein rotbraunes, kristallinisches Pulver. Nadeln aus Alkohol oder Xylol, Schmp. 240°.

$C_{18}H_{10}O_2S.OCH_3$ . Ber. C 71.2, H 3.7.

Gef. » 70.6, » 3.7.

Azin des Farbstoffes,

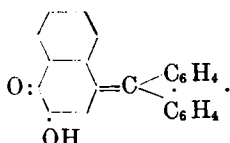


aus molekularen Mengen Farbstoff in Alkohol und *o*-Phenylendiamin-acetat in Eisessig. Das ausgeschiedene Kochsalz wird durch Zusatz von heißem Wasser gelöst. Es hinterbleibt ein gelbes, krystallinisches Pulver, das aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert werden kann. Kleine Nadeln, Schmp. 264°, löslich in alkoholischem Alkali mit tiefvioletter, in konzentrierter Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. Ausbeute 90%.

$C_{24}H_{14}OSN_2$ . Ber. C 76.1, H 3.7, N 7.4.

Gef. » 76.2, » 3.8, » 7.3.

2. 1.2-Naphthochinon-sulfosäure-(4) und Fluoren.  
2-Oxy-1.4-naphthochinon-4-[bi-*o*-phenylen-methid],



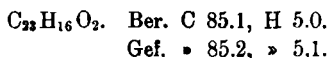
Wenn man versucht, die Kondensation der Säure mit Fluoren in der üblichen Weise vorzunehmen, d. h. die Säure in Wasser, der Kohlenwasserstoff in Alkohol gelöst unter Zusatz von Alkali, so tritt zwar eine sehr lebhaftere Farbenreaktion (blau) ein, aber es läßt sich kein Reaktionsprodukt isolieren. Dies gelingt erst, wenn man das Wasser völlig ausschließt und wie folgt arbeitet. Gut getrocknetes, naphthochinon-sulfosaures Alkalisalz wird sehr fein pulverisiert und in Alkohol aufgeschlämmt; darin löst man in der Wärme die berechnete Menge Fluoren und gibt 1 Mol. Alkali in alkoholischer Lösung hinzu, worauf man kurze Zeit kocht. Die Reaktion tritt sofort ein, die Lösung nimmt eine intensiv kornblumenblaue Farbe an. Man kühlt ab und versetzt mit verdünnter Schwefelsäure. Dabei fällt ein rotbraunes Pulver aus. Die Ausbeute ist jedoch auch bei diesem Verfahren nicht gut, da ja die eine Komponente der Reaktion nur spurenweise in Lösung geht (ca. 10% Ausbeute). Zur Entfernung überschüssiger Sulfosäure wird mit heißem Wasser ausgewaschen und dann das dem Präparate noch anhaftende Fluoren mit Äther entfernt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man braunviolette, gut ausgebildete Nadeln, die bei 240° schmelzen, sie lösen sich gut in Chloroform, Pyridin (rot, auf Wasserzusatz blau), in Alkohol, Eisessig und Essigester; ihre Lösung in alkoholischem Alkali ist intensiv blau, in konzentrierter Schwefelsäure grün.

Färbungen auf Scheurer-Kestnerschen Beizen: Ce blaugrün, Th blauviolett, Zr blaugrau, Y violett, Ga schwarzblau, Al dunkelblau, Co dunkelblau, Ni blau, U reinblau, Cr grünblau, Zn rötlichblau, Mn grün, Bi blau, Ti dunkelblau, Fe grünlich; nicht angefärbt werden Cu, Bi, Pb, Sn.

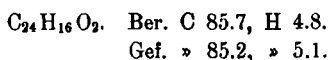
$C_{23}H_{14}O_2$ . Ber. C 85.7, H 4.4.

Gef. » 85.7, » 4.5.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub in heißer Eisessig-Lösung erhält man das Leukoderivat, das sehr leicht wieder oxydierbar ist. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 175°, löst sich in den üblichen Mitteln und in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach grüner Farbe (geringe Oxydation?).



Der Methyläther läßt sich ebenfalls leicht darstellen, wenn man das Produkt in reinem Dimethylsulfat löst und mit Alkali behandelt. Man erhält dabei in quantitativer Ausbeute ein hellrotes Pulver, das aus Alkohol in carmoisinroten Nadeln krystallisiert, die bei 201° schmelzen. Die Lösungen in den üblichen Mitteln sind rot bis rotgelb, die in Pyridin erleiden bei Wasserzusatz keinen Farbenumschlag, Lösung in konzentrierter Schwefelsäure grün, Wasser fällt ein rotes Pulver aus.



#### 142. W. Will: Über das Hexanitro-äthan.

[Mitt. a. d. Zentralstelle f. wissenschaftl.-techn. Untersuchungen zu Neubabelsberg.]  
(Eingegangen am 24. Februar 1914; vorgetragen in der Sitzung vom 9. Februar 1914 vom Verfasser.)

Im Jahre 1861 hat Schischkoff<sup>1)</sup> aus dem Nitroform durch Nitrieren das Tetranitro-methan erhalten, eine bei 126° siedende, bei 13° krystallinisch erstarrende Flüssigkeit, die sehr merkwürdige Eigenschaften hat. Sie destilliert fast vollkommen unzersetzt, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln. Sie ist sehr empfindlich gegen Stoß und Schlag und nicht entzündlich. Trotz der großen Anzahl von Nitrogruppen hat die Verbindung anscheinend nur geringe Neigung zur Explosion. Auf dem Platinblech rasch erhitzt, verpufft sie nicht, sondern zersetzt sich allmählich unter Entwicklung roter Dämpfe. Sobald sie aber mit wasserstoffhaltigen organischen Verbindungen gemischt wird, entstehen äußerst explosive Sprengkörper. Ogleich es in neuerer Zeit gelungen ist, die Verbindung verhältnismäßig leicht darzustellen durch Behandlung von Nitrobenzol<sup>2)</sup> oder auch Essigsäureanhydrid mit konzentrierter Salpetersäure<sup>3)</sup> und ungeachtet des Umstands, daß die Sprengtechnik solche unempfindlichen, sauerstoffreichen, organischen Körper

<sup>1)</sup> A. 119, 247.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 184229 1907.

<sup>3)</sup> D. R.-P. 211198, Schenk usw. 1909.