

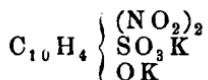
sich bei genauer Prüfung durch Schmelzpunkt, Elementaranalyse u. s. w. stets als Vanillin zu erkennen gegeben.

Da nun nicht wohl anzunehmen ist, dass bei der Chloroform-reaction eine Methylgruppe durch eine Aldehydgruppe ersetzt werde, so bleibt keine andere Erklärung für den angegebenen Befund übrig, als dass das von uns verarbeitete Kreosol noch kleine Mengen von Guajacol enthalten habe, obschon diese Verunreinigung sich darin weder durch die Gasvolumengewichtsbestimmung noch durch die Elementaranalyse hat nachweisen lassen.

Guajacol und Kreosol scheint man demnach selbst durch eine bis zur Erschöpfung getriebene fractionirte Destillation nicht vollständig voneinander trennen zu können.

389. Paul Lauterbach: Ueber die Sulfosäure des Binitronaphtols. (Eingegangen am 11. August.)

Die badische Anilin- und Soda-Fabrik bringt seit einiger Zeit einen von Hrn. H. Caro entdeckten Farbstoff in den Handel. Der selbe führte den Namen Naphtolgelb S. und seine Darstellungsweise ist ausführlich in dem deutschen Reichspatente der genannten Fabrik vom 28. December 1879 beschrieben. Dieser Farbstoff hat folgende Zusammensetzung:



und ist daher das Kalisalz einer Sulfonsäure des Binitronaphtols. Diese Sulfonsäure besitzt in erhöhtem Masse die werthvoll färbenden Eigenschaften des Naphtalingelbs (Binitronaphtol). Durch den Eintritt der Sulfongruppe ist die Flüchtigkeit beim Dämpfen aufgehoben und hat der Farbstoff die Eigenschaft erhalten, sich inniger mit der Faser zu vereinigen. Dieselbe Thatsache hat bekanntlich bei den Azofarben gleichfalls zur Anwendung der Sulfonsäuren geführt.

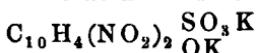
Im Auftrage von Hrn. Professor Graebe habe ich das Naphtolgelb als Ausgangspunkt zur Darstellung von Derivaten benutzt, die analog denen des Naphtalingelbs entstehen.

Nach dem oben erwähnten Patent wird α -Naphtol durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure in eine Trisulfonsäure verwandelt. Dieselbe bildet ein in Wasser leicht lösliches, gut krystallisirendes Kalisalz, welches der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} (\text{SO}_3\text{K})_3 \\ \text{OK} \end{array} \right.$ entsprechend zusammengesetzt ist. Verschiedene Salze sowie die schwierig in feinen Nadelchen krystallisirende freie Säure werde ich später beschreiben.

Die Säure wie ihre Salze werden durch verdünnte Salpetersäure bei mässiger Temperatur (50°) leicht nitriert. Hierbei werden zwei der Sulfongruppen durch Nitrogruppen ersetzt.

Die durch Nitrieren der freien Naphtoltrisulfonsäure erhaltene Sulfonsäure des Dinitronaphtols lässt sich besonders aus heisser Salzsäure gut krystallisiren; sie bildet lange, gelbe Nadeln. Die heisse, wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten. Sie besitzt ein ausserordentliches Färbevermögen.

Das oben erwähnte Kalisalz bildet den Farbstoff des Handels. Dasselbe ist in kaltem Wasser ausserordentlich schwer, leichter in heissem löslich. Es bildet citronengelbe, krystallinische Krusten. Beim Erhitzen wird das Salz tiefrot und verpufft schwach. Fügt man zu einer Lösung der freien Binitronaphtolsulfonsäure eine Lösung von Kaliumsulfat, so wird obiges Kalisalz ausgeschieden. Concentrierte Schwefelsäure verwandelt das normale Kalisalz

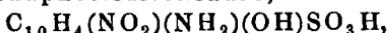


in ein löslicheres, hellgelb gefärbtes, saures Salz. Durch kochende concentrirte Salzsäure lässt sich jedoch die freie Binitronaphtolsulfonsäure aus dem Naphtolgelb S. erhalten.

Von den Salzen sind das Natrium- und Ammoniumsalz leicht, die Baryum- und Bleisalze sehr schwer löslich.

Reduktionsmittel verwandeln die Sulfonsäure je nach den Umständen in die entsprechende Nitroamido- oder Biamidoverbindung.

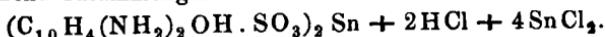
Nitroamidonaphtolsulfonsäure,



bildet sich vorübergehend bei der Reduktion des Naphtolgelbs mit Zinn und Salzsäure und entsteht leichter bei Anwendung von Zinnchlorür. 10 g Naphtolgelb wurden in einem Liter Wasser gelöst, dem etwas Salzsäure zugefügt war, dann wurden 50 ccm concentrirte Salzsäure zugegeben, zum Kochen erhitzt und 200 ccm Zinnchlorürlösung (etwa 150 g Zinn im Liter) zugefügt. Nach einiger Zeit schieden sich goldgelbe Blättchen aus. Dieselben wurden aus Wasser umkrystallisiert. Sie sind in kaltem Wasser unlöslich und lösen sich ziemlich schwierig in heissem Wasser. In Alkalien lösen sie sich mit intensiv blutrother Farbe.

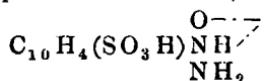


Wird das Naphtolgelb mit Zinn und Salzsäure reducirt, so erhält man eine Verbindung, welche den Analysen nach, folgender Formel entsprechend zusammengesetzt ist:



Bei der Reduction scheidet sie sich nach dem Erkalten in Blättchen aus. Trocken ist sie beständig, feucht wird sie durch den Sauerstoff der Luft leicht oxydirt. Die durch Schwefelwasserstoff von Zinn befreite Lösung zersetzt sich beim Eindampfen. Durch Oxydation dieser Lösung mit Eisenchlorid erhält man die dem Biimidonaphthol entsprechende Sulfosäure.

Diese Biimidonaphtolsulfosäure,



scheidet sich aus der salzauren Lösung bei der Oxydation in freiem Zustand aus und bildet kupferrothe, mikroskopische Nadelchen. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, lässt sich aus heissem Wasser aber mit Verlust krystallisiren. Sie besitzt keine basischen Eigenschaften wie das Biimidonaphthol. In Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe. Aus diesen Lösungen wird sie durch Säuren wieder gefällt.

Reduktion des Naphtolgelbs mit Zinkstaub und Ammoniak.

Durch Einwirkung von Zinkstaub auf Biuitronaphtolsulfosäure bei Gegenwart von Ammoniak wird eine eigenthümliche Verbindung erhalten, deren Constitution noch zu ermitteln ist. Ich führe daher hier nur kurz die bisher erhaltenen Resultate an.

Die freie Binitronaphtolsulfosäure wurde in $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser gelöst, dann Zinkstaub zugefügt und nach kurzem Stehen Ammoniak zugefügt. Es bildet sich eine blutrothe Lösung, aus der sich nach dem Abfiltriren nach einiger Zeit gelblich weisse, glänzende Nadelchen ausscheiden. Dieselben wurden auf dem Filter mit Salzsäure behandelt. Beim Kochen mit Wasser zersetzen sie sich.

Die Analysen entsprechen am Besten der Formel

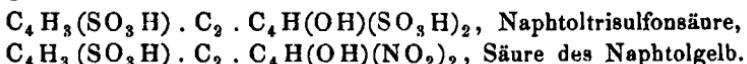


Ein Körper, der sich in Alkalien mit blauer Farbe löst, wird erhalten, wenn man die Binitronaphtolsulfosäure mit Ammoniak und Zinkstaub längere Zeit kocht. Ich werde diese Reaktionen genauer untersuchen.

Naphtolgelb mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt, liefert Derivate des Napthochinons, mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin.

Ich habe sowohl mit der α -Naphtoltrisulfosäure wie mit dem Naphtolgelb und dessen Reduktionsprodukten eine Reihe von Oxydationsversuchen gemacht, aber niemals Phtalsäure erhalten. Es unterliegt daher wohl keinem Zweifel, dass die drei Sulfongruppen der dreibasischen Säure nicht in demselben Kern wie das Hydroxyl und dass die Sulfongruppe im Naphtolgelb nicht in denselben Kern wie

die Hydroxylgruppen und die Nitrogruppen enthalten sind. Dem Naphtolgelb und der α -Naphtotrisulfonsäure würden daher vermutlich folgende Formeln zukommen:



Eine grössere Anzahl von Versuchen hat gezeigt, dass das Naphtalingelb oder das freie Binitronaphtol, durch Einwirkung von Schwefelsäure, sich nicht in eine entsprechende Sulfonsäure verwandeln lässt.

Genf, Universitätslaboratorium.

390. N. Wolf: Ueber Benzoyl- und Benzyl-Derivate des Diphenyls.

(Eingegangen am 11. August.)

Die schöne synthetische Reaktion der Hrn. Friedel und Crafts gestattet mit Leichtigkeit, die verschiedenartigsten aromatischen Ketone darzustellen. Diese Ketone lassen sich durch Jodwasserstoff und Phosphor nach Hrn. Graebe leicht zu Kohlenwasserstoffen reduciren. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Graebe habe ich es unternommen, beide Methoden zur Darstellung von Derivaten des Diphenyls zu benutzen.

Im Folgenden theile ich nur die ersten, zu einem gewissen Abschluss gekommenen Resultate mit; ich beabsichtige die erwähnten Verbindungen genauer zu untersuchen.

Bei Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemenge von Diphenyl und Benzoylchlorid blieb nach dem Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser und mit Natronlauge ein harzartiger Körper zurück. Derselbe enthält ein Bibenzoyldiphenyl $C_{12}H_8(C_6H_5CO)_2$ und ein oder wahrscheinlich zwei Monobenzoyldiphenyle $C_{12}H_9(C_6H_5CO)$. Erstere Verbindung ist leicht rein zu erhalten. Man behandelt das erwähnte Gemenge zuerst mit einer nicht zu grossen Menge kochenden Alkohols, um die leicht löslichen Theile zu entfernen.

Der Rückstand wird dann längere Zeit mit einer verhältnissmässig grossen Menge Alkohols am aufsteigenden Kühler gekocht. Nach der Filtration scheiden sich beim Erkalten aus der Lösung farblose Kristalle aus, welche bei 218° schmelzen. Dieselben lösen sich sehr wenig in kaltem Alkohol, und Benzol, reichlich bei Siedhitze in diesen Lösungsmitteln. Aether löst sie in grösserer Menge. In concentrirter Schwefelsäure sind sie mit rother Farbe löslich.

Die Analyse entspricht der Formel: $C_{12}H_8(CO \cdot C_6H_5)_2$. Vermuthlich ist in jeden Benzolkern ein Benzoyl eingetreten.