

536. Edmund Knecht und Eva Hibbert: Zur Kenntniss
des Naphtolgelbs S.

(Eingegangen am 15. August 1904.)

Obschon wir über die Bildungsweisen, Eigenschaften, Salze etc. des alten Naphtolgelbs (Martiusgelb, Dinitro- α -naphthol) ausreichend informirt sind, sind die Literaturangaben über die technisch viel wichtigere Sulfosäure, des Naphtolgelbs S, nur sehr spärlich und beziehen sich fast alle auf die Veröffentlichung Lauterbach's¹). In dieser Abhandlung sind keine analytischen Belege vorhanden, und das Vorhaben des Autors, Salze der Sulfosäuren später zu beschreiben, scheint nicht in Erfüllung gegangen zu sein. Der Bedarf an chemisch reinem Farbstoff zu quantitativen Färbeversuchen veranlasste uns, auf das Studium des Körpers etwas weiter einzugehen, und wir haben bei der Gelegenheit einige der Salze in reinem Zustande erhalten.

Als Ausgangsmaterial diente uns die freie Dinitronaphtholsulfosäure, die wir aus α -Naphtol auf die gewöhnliche Art durch Sulfuren und Nitriren erhielten und zur Reinigung nach dem Vorschlag Lauterbach's mehrmals aus concentrirter Salzsäure umkristallisierten. Die so gewonnene Sulfosäure enthält 3 Moleküle Krystallwasser und bildet feine, hellgelbe Nadeln, welche in Wasser äusserst leicht löslich sind; auch in Alkohol ist die freie Sulfosäure leicht löslich. Beim Erwärmen auf 100° schmilzt die Säure im eigenen Krystallwasser und erstarrt nach längerem Erhitzen auf 120° zu einer gelben krystallinischen Masse, die zwischen 140° und 150° zu einer klaren, gelben Flüssigkeit schmilzt, welche sich unterhalb 175° langsam unter Bräunung resp. Schwärzung zersetzt. Die Analyse der geschmolzenen freien Sulfosäure mittels Titantrichlorid nach den von uns angegebenen indirekten Methoden²) ergab 99.8 pCt.

Kaliumsalz. Zur Darstellung des normalen Kaliumsalzes wurde die wässrige Lösung der freien Säure mit einem Ueberschuss von Kaliumcarbonat versetzt und das sich ausscheidende Salz zweimal aus Wasser umkristallisiert. Dabei erhielten wir es in langen, aber sehr dünnen und biegsamen, orangegelben Krystallen und nicht in Form krystallinischer Krusten, wie Lauterbach angiebt. In Wasser ist das chemisch reine Salz bedeutend leichter löslich³) als das technisch reine, ein Umstand, der durch die Gegenwart kleiner Mengen Chlorkalium in Letzterem bedingt wird.

¹) Diese Berichte 14, 2028 [1881]. ²) Diese Berichte 36, 1549 [1903].

³) 100 ccm der bei 22° gesättigten Lösung enthalten 6.4 pCt. des Salzes.

Die Analyse ergab für $C_{10}H_4(OK)(SO_3K)(NO_2)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

	Gef.	Ber.
Farbstoff als Dikaliumsalz mittels $TiCl_3$	93.39	—
Krystallwasser bei 140°	6.44	6.90

Eine Kaliumbestimmung in dem bei 150° getrockneten Salze ergab 19.79 pCt. (Ber. 20.00 pCt.)

Uebereinstimmend mit Lauterbach fanden wir, dass das Salz beim Erwärmen sich intensiv roth färbt, möchten aber noch hinzufügen, dass die Intensität der Rothfärbung bis etwa 270° zunimmt, bei welcher Temperatur der Körper unter Abgabe eines violetten Lichtes explodirt. Diese Rothfärbung beim Erwärmen scheint übrigens nicht nur dem Kaliumsalz eigen zu sein, denn alle bisher untersuchten Salze zeigen dieselbe Eigenschaft; beim Abkühlen nehmen sie wieder die normale gelbe Färbung an.

Versuche, ein Monokaliumsalz zu erhalten, schlugen fehl. Fügt man nämlich zu der Lösung der reinen Sulfosäure die zur Bildung des Salzes berechnete Menge Kali, so scheidet sich jedesmal ein Salz aus, welches in Bezug auf Gehalt an Kalium ungefähr in der Mitte steht zwischen Monokalium- und Dikalium-Salz, während freie Sulfosäure in Lösung bleibt. Es zeigt dieses Salz ein ganz eigenthümliches Verhalten beim Erwärmen, indem es dabei nicht explodirt, sondern sich langsam unter voluminöser Abscheidung von Kohlenstoff zersetzt, nach Art des zu Pharaoschlangen verwendeten Quecksilberrhodanats.

Natriumsalz. Dieses Salz wurde genau so erhalten wie das Kaliumsalz. Es krystallisiert weniger gut als Letzteres, und zwar in warzenförmig gruppirten Krystallen, und ist in Wasser bedeutend leichter löslich. Die Analyse ergab für $C_{10}H_4(ONa)(SO_3Na)(NO_2)_2 + 3H_2O$.

	Gef.	Ber.
Farbstoff als Dinatriumsalz mittels $TiCl_3$	85.53	—
Krystallwasser bei 160°	14.16	13.1

Ammoniumsalz. Aus der Sulfosäure mit Ueberschuss von kohlensaurem Ammonium. Das Salz krystallisiert wasserfrei in schönen, gelben Nadeln. Die Analyse des getrockneten Salzes ergab mittels $TiCl_3$ für $C_{10}H_4(ONH_4)(SO_3NH_4)(NO_2)_2$ 99.92 pCt.

Calciumsalz. Durch Kochen der freien Sulfosäure mit einem Ueberschuss von Calciumcarbonat krystallisierte das Salz direct aus dem Filtrate und wurde zur weiteren Reinigung aus Wasser umkrystallisiert. Man erhält es so in wohl ausgebildeten, orangegelben, z. Th. fächerförmig gruppirten Nadeln. Die Analyse ergab für $(NO_2)_2C_{10}H_4 < SO_3 > Ca + 4H_2O$.

	Gef.	Ber.
Farbstoff als normales Calciumsalz mittels $TiCl_3$	83.32	—
Krystallwasser	16.72	16.98

Von anderen Salzen, welche nicht quantitativ untersucht wurden, erhielten wir das **Magnesiumsalz** durch freiwilliges Verdunsten der Lösung in gut ausgebildeten Prismen, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Das **Silbersalz** fällt auf Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung des Kaliumsalzes als käsiger, gelber Niederschlag aus. In derselben Lösung er-

zeugen Bleiacetat und Chlorbaryum schwer lösliche, orangegelbe Niederschläge, während Kupfersulfat ohne Wirkung bleibt. Das Anilinsalz und das *p*-Nitranilinsalz konnten leicht krystallisiert erhalten werden durch einfaches Zusammenbringen der Lösung der freien Sulfosäure mit Anilin resp. *p*-Nitranilin. Ersteres bildet grosse, derbe Krystalle, Letzteres eine im trocknen Zustande fettartig ausschiedende Krystallmasse.

537. Edmund Knecht und Eva Hibbert: Ueber das
symmetrische Trinitro-xylenol.

(Eingegangen am 15. August 1904.)

Wenn man von der Naphtopíkrinsäure absieht, so ist zur Zeit nur ein einziges Homologes der Pikrinsäure bekannt, nämlich das symmetrische Trinitrokresol, welches von Nöllting und v. Salis¹⁾ aus *m*-Kresol erhalten wurde. Da wir ein höheres Glied der Reihe zum quantitativen Studium des Färbevorganges benötigten, haben wir das nächste Homologe, das symmetrische Trinitroxylenol (Xylopíkrinsäure), dargestellt, und es mögen hier Darstellungsweise und Eigenschaften des Körpers kurz angegeben sein.

Als Ausgangsmaterial diente uns synthetisches symmetrisches Xylenol, das wir nach Knoevenagel aus Dimethylhexenon darstellten und zur Reinigung aus Petroläther umkrystallisierten. 5 g des Xylenols wurden in 50 ccm einer Mischung gleicher Theile gewöhnlicher und 20-prozentiger rauchender Schwefelsäure aufgelöst und 15 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wurde darauf abgekühlt und langsam und unter Abkühlen mit 11.6 g Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.415 versetzt. Nach einem Stehen wurde diese Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wieder abgekühlt und dann in 300 ccm kaltes Wasser eingetragen. Der sich dabei abscheidende Niederschlag wurde abfiltrirt, gewaschen und mit viel Wasser ausgekocht, wobei bis auf einen kleinen Rest (vielleicht ein Dinitroxylenol) alles in Lösung ging. Zur Isolirung des Trinitrokörpers bedienten wir uns der Schwerlöslichkeit seines Kaliumsalzes in Chlorkaliumlösung. Dieses scheidet sich auf Zusatz von Chlorkalium zur heißen, wässrigen Lösung des Trinitroxylenols beim Abkühlen in langen, bräunlichgelben Krystallen fast quantitativ aus. Das Kaliumsalz wurde mittels kochender, verdünnter Salzsäure zer-

¹⁾ Diese Berichte 15, 1861 [1882].