

Andererseits hoffe ich durch die Einführung von substituirten Sulfonharnstoffen in das Molecül des Alloxans und nachherige Entschwefelung zu Verbindungen zu gelangen, die nicht allein in chemischer, sondern auch in physiologischer Hinsicht interessant sein dürften.

## 215. Julian Grabowski: Ueber Naphtolverbindungen.

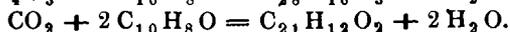
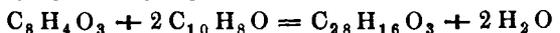
(Vorgetr. von Hrn. A. Baeyer.)

Bei dem weiteren Studium der Verbindungen, welche beim Erhitzen mehrbasischer Säuren mit  $\alpha$ -Naphtol entstehen, hat sich die S. 661 dieser Ber. ausgesprochene Vermuthung bestätigt, dass bei dieser Reaction zwei Reihen von Substanzen entstehen, von denen die einen in Kali unlöslich, die anderen darin löslich und dem Phtalein des Phenols entsprechend zusammengesetzt sind.

### Oxalsäure und Naphtol.

Erhitzt man ein Gemisch von Naphtol, Oxalsäure und Schwefelsäure zwei Stunden lang auf  $110-115^{\circ}$ , so erhält man eine dunkle Masse, die nur zum Theil in Alkohol löslich ist. Mit heissem Benzol digerirt, löst sich die in Alkohol unlösliche Substanz auf und krystallisirt beim Erkalten in farblosen Warzen heraus, die der Analyse nach ein Gemenge verschiedener Substanzen sind.

Nach 15maligem Umkrystallisiren aus Benzol verwandelten sich die Warzen in schöne, farblose und glänzende Krystalle, deren Zusammensetzung mit der Formel  $C_{21}H_{12}O_2$  übereinstimmt (ber. C 85,1, H 3,7; gef. C 84,9, H 4,1%). Diese Substanz entsteht also aus der Kohlensäure gerade ebenso wie die l. c. beschriebene Phtalsäureverbindung aus der Phtalsäure:

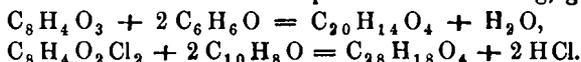


Das Verhalten beider Körper ist auch dasselbe. Das Anhydrid des Carboneins des Naphtols löst sich in concentrirter Kalilauge in der Kälte gar nicht, in der Wärme aber ein wenig, indem die Flüssigkeit sich schwach grün färbt. Die neben diesem farblosen Körper entstehenden gefärbten Substanzen wurden noch nicht weiter untersucht.

### Phtalsäurechlorid und Naphtol.

Beim Erhitzen von Phtalsäurechlorid mit Naphtol auf dem Wasserbade entsteht unter reichlicher Salzsäureentwicklung eine grüne Masse, die sich zum Theil in verdünnter, kalter Kalilauge löst. Die gelöste Substanz kann durch wiederholte fractionirte Fällung mit Salzsäure

gereinigt und aus Benzol umkrystallisirt werden. Die so erhaltenen kleinen, braunen Krystalle lösen sich mit schön blauer Farbe in Kali, besitzen bei 100—110° getrocknet die Zusammensetzung  $C_{28}H_{18}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$  (ber. C 78,7, H 4,7; gef. C 78,7, H 4,6) und sind daher, wenn man von dem halben Molecül Wasser absieht, nach folgender, der Bildung des Phtaleins des Phenols entspreuenden Gleichung, gebildet:

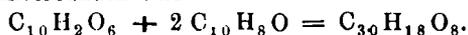


Hiernach wirkt also das Phtalsäurechlorid ebenso auf Naphtol, wie das Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure auf Phenol.

### Pyromellithsäure und Naphtol.

Das Anhydrid der Pyromellithsäure und Naphtol geben beim Schmelzen eine schwarze, harzartige Masse, die sich leicht in Alkohol löst. Beim Abdampfen des Alkohols bleibt die Substanz als Firniß zurück, sie kann aber durch Auflösen in Kali und fractionirtes Fällen mit Salzsäure gereinigt werden und stellt dann ein braunes Pulver dar, das sich sehr leicht mit grüner Farbe in Kali löst.

Bei 110—120° getrocknet besitzt die Zusammensetzung  $C_{30}H_{18}O_8$  (ber. C 71,1, H 3,6; gef. C 71,2, H 3,7½) und ist also ein saures Pyromellitheim des Naphtols, in welchem zwei Carboxyle der Pyromellithsäure unverbunden sind:



Die Reaction findet gerade wie die Bildung des Phtaleins unter Austritt von einem Mol. Wasser statt; dieses Wasser wird aber von der zweiten, in der Pyromellithsäure enthaltenen Anhydridgruppe unter Bildung von zwei Carboxylen wieder gebunden.

Die Richtigkeit dieser Anschauung ergiebt sich aus dem Verhalten dieser Substanz gegen Resorcin. Erhitzt man nämlich diese beiden Körper mit etwas Schwefelsäure, so bildet sich ein neuer, ähnlich wie Gallein färbender Farbstoff, der jedenfalls ausser Pyromellithsäure und Naphtol, auch Resorcin enthält, und deshalb einer complicirteren Gruppe angehört, die man mit dem Namen „secundäre Phenolfarbstoffe“ bezeichnen kann.

### 216. A. Ladenburg: Ueber die Reductionsproducte des Kieselensäureäthers und einige ihrer Derivate.

In einer Arbeit, welche ich vor einigen Jahren gemeinschaftlich mit Hrn. Friedel ausgeführt habe, stellten wir durch Behandlung von Chlorkieselsäureäther  $SiCl(O C_2 H_5)_3$  (Monochlorhydrin) mit Zink-