

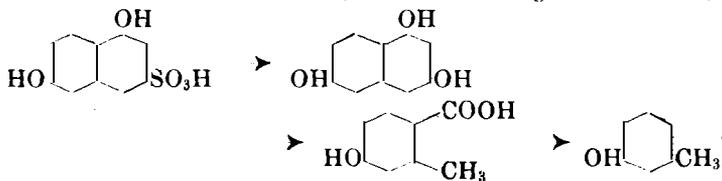
685. Richard Meyer und Ernst Hartmann:
Ueber 1.3.6-Trioxy-naphtalin.

(Eingeg. am 21. Nov. 1905: mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

Die Alkalischemelze metasubstituierter Naphtalinderivate verläuft nicht immer normal. Wohl wurden in einigen Fällen die Sulfogruppen durch Hydroxyl ersetzt, mit oder ohne weitere Hydroxylierung. So erhielten H. E. Armstrong und W. P. Wynne¹⁾ aus der 1.3-Naphtalindisulfosäure ein Trioxynaphtalin (Schmp. 120—121°), und die 1-Oxy-naphtalin-3.6.8-trisulfosäure liefert beim Erhitzen mit Aetzkalkien auf 170—250° glatt 1.8-Dioxynaphtalin-3.6-disulfosäure — »Chromotropsäure« —²⁾, welche dann bei etwa 300° weiter in 1.3.8-Trioxynaphtalin-6-sulfosäure übergeht³⁾. — In anderen Fällen wurde dagegen eine partielle Aufspaltung des Naphtalinkerens unter Bildung einfacher Benzolderivate beobachtet. So entsteht aus Naphtalin-*m*-disulfosäure beim Erhitzen mit Alkali auf höhere Temperaturen *o*-Toluylsäure; aus 2-Amino-, bzw. 2-Oxy-Naphtalin-6.8-disulfosäure (*G*-Säure), sowie aus 1.3.5-, 1.3.6-, 1.3.7- und 1.3.8-Naphtalintrisulfosäure bilden sich die entsprechenden Oxytoluylsäuren, welche dann weiter in *m*-Kresol bzw. *o*-Kresol zerfallen⁴⁾.

Offenbar entstehen in allen diesen Fällen zunächst die den Ausgangsproducten entsprechenden Dioxy- bzw. Trioxy-Naphtaline, deren zweifach *m*-hydroxylierter Benzolkern dann durch das schmelzende Alkali zerstört wird.

Im Laboratorium der Firma Kalle & Co. in Biebrich a/Rh. wurde nun die Beobachtung gemacht, dass man beim Verschmelzen der 1.6-Dioxynaphtalin-3-sulfosäure mit Alkalien, sofern dies in offenen Gefäßen bei einer 270° nicht übersteigenden Temperatur ausgeführt wird, das intermediär entstandene Trioxynaphtalin isoliren kann. Wird dies alsdann weiter verschmolzen, so erhält man glatt *m*-Kresol⁵⁾:



¹⁾ Proc. chem. Soc. 1890, 136; diese Berichte 24, Ref. 718 [1891].

²⁾ Farb. vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M., D. R.-P. 67563, 11. Mai 1890.

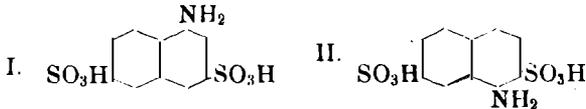
³⁾ Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld, D. R.-P. 75604, 18. Aug. 1893.

⁴⁾ Kalle & Co. in Biebrich a/Rh., D. R.-P. 79028 v. 31. Oct. 1893; D. R.-P. 81484 v. 10. Jan. 1894; D. R.-P. 91201 v. 3. Nov. 1893. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a/M., D. R.-P. 81281, 81333 v. 15. Aug. 1893. ⁵⁾ D. R.-P. 112176 v. 27. Juli 1899.

Nach der angeführten Patentschrift existirt das daselbst beschriebene 1.3.6-Trioxynaphtalin in zwei tautomeren Formen. »Das direct erhaltene Product schmilzt bei etwa 95°, ist selbst in kaltem Wasser leicht löslich und vereinigt sich mit Diazoverbindungen leicht zu Azofarbstoffen. Beim Umkrystallisiren resultirt aber ein Körper, der bei 250° noch nicht schmilzt, in Wasser bedeutend schwerer löslich ist und sich mit Diazoverbindungen auch schwieriger zu Azofarbstoffen vereinigt. Scheinbar liegt in der einen Modification eine Diketoform vor.«

Es schien uns von Interesse, die von der Patentinhaberin geäußerte Ansicht über die Ursache dieser Isomerie auf ihre Richtigkeit zu prüfen, bzw. sie näher aufzuklären. Das hierzu erforderliche Material wurde uns von der Firma Kalle & Co. Act.-Ges. in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir ihr auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

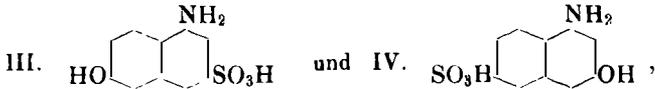
Was zunächst die Constitution des Ausgangsmaterials betrifft, so ergibt sie sich aus Folgendem: 2.7-(= 3.6-) Naphtalindisulfosäure oder deren Chlorid geben durch Nitrirung und darauf folgende Amidirung eine Aminonaphtalindisulfosäure, welche bei der Reduction mit Natriumamalgam (α -Naphtylamin liefert ¹⁾). Die Amidogruppe steht also in α -Stellung, wonach der Säure eine der beiden Formeln:



zukommt.

Durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck geht sie in eine Diaminonaphtalinsulfosäure über, woraus schon mit Wahrscheinlichkeit auf die Formel I geschlossen wurde, weil nur solche Sulfogruppen durch Amid ersetzbar seien, welche sich in *m*-Stellung zu einer Amidogruppe befinden ²⁾. Die Formel I wurde dann durch Ueberführung in 1.3.6-Trichlornaphtalin endgültig bewiesen ³⁾.

Die 1-Amino-naphtalin-3.6-disulfosäure giebt nun beim Erhitzen mit wässrigem Alkali zwei isomere Aminooxynaphtalinsulfosäuren,



¹⁾ Alén, Bull. soc. chim. 1883, I, 63; Beilstein, Organ. Chem., 3. Aufl., II, 214, 630; Ergänz.-Bd. II, 105.

²⁾ Täuber und Norman, Die Derivate des Naphtalins, welche für die Technik Interesse besitzen (Berlin 1896), S. 18.

³⁾ Armstrong und Wynne, Proc. chem. Soc. 1895, 81.

welche durch fractionirtes Aussalzen getrennt werden ¹⁾. Die Säure III ²⁾ liefert dann durch Erhitzen mit Wasser auf 200° die 1.6-Dioxy-naphthalin-3-sulfosäure ³⁾:



Obwohl im Verlaufe dieser Reactionen eine Sulfogruppe in der »Alkalischemelze« gegen Hydroxyl ausgetauscht wird, so kann der Constitutionsbeweis wohl als ziemlich sicher angesehen werden, da die genannte Umsetzung schon durch Kochen mit 75-procentiger Kalilauge am Rückflusskühler bewirkt wird.

Etwas anderes ist es mit der Ueberführung der 1.6-Dioxy-naphthalin-3-sulfosäure in ein Trioxynaphthalin nach dem Verfahren des D. R.-P. 112176. Hier handelt es sich um einen wirklichen Schmelzprocess. Zwar schreibt das Patent die Anwendung von Aetznatron vor, und die Natronschmelze scheint im allgemeinen weniger zu Atomverschiebungen zu disponiren als die Kalischmelze. Immerhin bleibt die Stellung der Hydroxylgruppen in dem Schmelzproducte mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

Bei der Nacharbeitung des D. R.-P. 112176 im kleinen stiessen wir anfangs auf Schwierigkeiten. Erst nach einer Reihe von Versuchen gelang es, das Verfahren für den Laboratoriumsgebrauch so zu gestalten, dass wir in den Besitz des in dem Patent beschriebenen Trioxynaphthalins gelangten. Das Ergebniss war eine Bestätigung der in der Patentschrift gemachten thatsächlichen Angaben. Der zunächst erhaltene Körper schmolz bei 95°; Analyse und Molekulargewichtsbestimmung führten zu der Formel $C_{10}H_5O_3$. Die Darstellung und Analyse eines Acetates und eines Benzoates ergaben das Vorhandensein von 3 Hydroxylgruppen; der Körper ist also ein Trioxynaphthalin, $C_{10}H_5(OH)_3$. Auch von dem Acetat und Benzoat wurden die Molekulargewichte bestimmt und dadurch die Formeln $C_{10}H_5(O.C_2H_3O)_3$ bzw. $C_{10}H_5(O.C_7H_3O)_3$ bestätigt. — Mit Benzoldiazoniumchlorid giebt das 1.3.6-Trioxynaphthalin einen rothen Farbstoff, $C_6H_5.N:N.C_{10}H_4(OH)_3$.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erleidet das Trioxynaphthalin die in dem D. R.-P. 112176 beschriebene Umwandlung. Das Product ist in Wasser bedeutend schwerer löslich als die ur-

¹⁾ L. Cassella & Co., D. R.-P. 82676 v. 4. Febr. 1894.

²⁾ Betr. die Entscheidung zwischen den Formeln III u. IV vgl. Täuber und Norman S. 151, 155.

³⁾ Täuber und Norman S. 114.

sprüngliche Substanz. Einen eigentlichen Schmelzpunkt hat der Körper nicht; bei etwa 304° zersetzt er sich unter Verkohlung.

Die Analyse zeigte, dass in der That Isomerie mit dem leicht schmelzbaren Körper vorlag. Ebenso hatten ein Acetat und ein Benzoat dieselbe Zusammensetzung wie diejenigen des bei 95° schmelzenden Körpers.

Das letztere Ergebniss widerlegte die Annahme der Patentschrift, wonach der hochschmelzende Körper eine Ketoform des Trioxynaphtalins darstellen sollte. Wie hiernach zu erwarten war, erwiesen sich auch Phenylhydrazin und Hydroxylamin ohne Einwirkung.

Als Ursache der Isomerie waren danach zwei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen.

1. Die beiden Verbindungen konnten stellungsisomer sein. Dann musste beim blossen Umkrystallisiren eine Wanderung der Hydroxylgruppen stattfinden, was von vornherein kaum annehmbar erschien.

2. Die Körper konnten polymer sein. Hierfür sprachen in der That die Eigenschaften sowohl der freien Verbindung wie diejenigen ihrer Acetate und Benzoate. Die Molekulargewichtsbestimmungen bestätigten diese Vermuthung. Sie führten bei dem Umwandlungsproduct und seinen Derivaten zu den bimolekularen Formeln $[\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH})_3]_2$; $[\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3]_2$; $[\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O})_3]_2$.

Es fragte sich nun, wie die Polymerisirung zu Stande kommt. Einen Fingerzeig zur Beantwortung dieser Frage gab die Thatsache, dass der bei 95° schmelzende Körper mit Wasser und Salzsäure Additionsproducte liefert. Ersteres zeigte sich schon bei der Analyse, da es grosse Schwierigkeiten machte, die Substanz auf constantes Gewicht zu bringen. Beim Liegen an der Luft, wie im Vacuum-Exsiccator nahm der Körper ständig an Gewicht ab, und er konnte nur durch Erwärmen auf 100° in einem trocknen Luftstrom in analysirbarer Form erhalten werden. Eine Bestimmung des Wassergehaltes liess sich aus Gründen, die im speciellen Theile dieser Abhandlung angegeben sind, leider nicht ausführen.

Mit Salzsäure bildet der an sich farblose Körper ein intensiv orangegelb gefärbtes Salz, welches gleichfalls sehr unbeständig ist. An der Luft verliert es Salzsäure, durch Wärme wird es vollständig zersetzt. Ebenso zerfällt es mit Wasser augenblicklich unter Rückbildung des Trioxynaphtalins vom Schnmp. 95°. Die Zersetzlichkeit der Verbindung machte auch in diesem Falle die Analyse unmöglich.

Diese Erscheinungen gleichen vollkommen den von Claisen und Ponder¹⁾ am Dibenzalaceton beobachteten Thatsachen, welche von

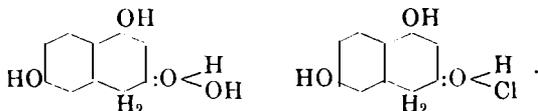
¹⁾ Ann. d. Chem. 223, 141 [1884].

Adolf Baeyer und Victor Villiger¹⁾ näher studirt und gedeutet wurden. Danach sind die Säureverbindungen derartiger Körper als Oxoniumsalze aufzufassen, deren Bildung dadurch zu Stande kommt, dass der Sauerstoff in den vierwerthigen Zustand übergeht. Die Additionsverbindungen der Phtaleine und vieler natürlicher Farbstoffe gehören gleichfalls hierher. Die Erscheinung, dass an sich farblose Verbindungen ohne Constitutionsänderung gefärbte Salze bilden können, ist von Baeyer mit dem Namen Halochromie belegt worden.

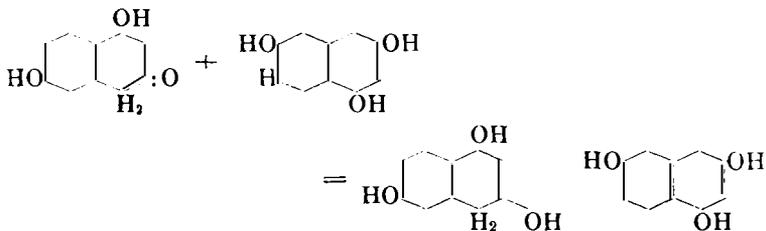
Die Oxoniumtheorie lässt sich auf das 1.3.6-Trioxynaphtalin anwenden, wenn man annimmt, dass es unter Umständen in eine chinonide Ketoform übergehen kann, ähnlich wie Phloroglucin bei der Einwirkung von Phenylhydrazin²⁾:



Den Additionsproducten würden dann die muthmaasslichen Formeln zukommen:



In der wässrigen Lösung werden wahrscheinlich die Trihydroxylform und die Ketoform, bezw. das Hydrat der Letzteren neben einander vorhanden sein. Es könnte dann zwischen beiden eine Art Aldolcondensation erfolgen, unter Bildung eines Hexaoxy-dihydrobinaphtyls³⁾:



Letzteres wäre die Constitution des Polymerisationsproductes.

Um diese Vermuthung womöglich durch den Versuch zu bestätigen haben wir den Körper $C_{20}H_{16}O_6$ mit Zinkstaub destillirt, in der Hoffnung, dabei eines der drei Binaphtyle zu erhalten. Wir bekamen ein

¹⁾ Diese Berichte **34**, 2679, 3612 [1901]; **35**, 1189 [1902].

²⁾ Die Stelle der Ketsirung ist willkürlich angenommen.

³⁾ Auch hier ist unentschieden, an welcher Stelle die Verkettung der beiden Naphtalinreste erfolgt.

krystallisirtes Product, welches besonders durch intensiv blaue Fluorescenz seiner Lösungen ausgezeichnet war. Seine Menge war aber sehr gering und seine Eigenschaften sind der Reindarstellung wenig günstig, sodass die nähere Charakterisirung nicht gelang.

Specieller Theil.

Bei den ersten Versuchen, das 1.3.6-Trioxynaphtalin nach den Angaben der Patentschrift darzustellen, erhielten wir entweder nur das unveränderte Ausgangsmaterial oder theerige Producte. Der Grund lag offenbar daran, dass wir, abweichend von den Fabrikoperationen, ohne Rührer arbeiten mussten. Erst als wir die Menge des angewandten Alkalis auf das Vier- bis Fünf-Fache der theoretischen Menge steigerten — die Patentschrift schreibt die zwei- bis drei-fache Menge vor — gelangten wir zum Ziele.

Beispielsweise wurden 25 g 1.6-dioxy-naphtalin-3-sulfosaures Natrium mit 80 g Aetznatron verschmolzen, wobei die concentrirte Lösung des Ersteren auf das feste Aetznatron gegossen wurde. Nachdem sich gezeigt hatte, dass bei Anwendung eines eisernen Gefässes ein eisenhaltiges Product erzielt wurde, nahmen wir sämmtliche Schmelzen in einer geräumigen Silberschale vor. Die Erhitzung geschah auf einem Drahtnetz durch einfachen Bunsen-Brenner. Zunächst entwich das Lösungswasser, wobei die Temperatur auf etwa 200^o stieg. Dann färbte sich die Schmelze allmählich dunkler, und bei 250^o zeigte ein Aufschäumen, dass die Reaction sich unter Entweichen von Wasserdampf vollzog. Nach dem Aufhören der Dampfentwicklung war die Schmelze fast schwarz. Um festzustellen, ob die Umsetzung beendet war, wurde eine Probe in möglichst wenig Wasser gelöst und mit concentrirter Salzsäure angesäuert, wobei sich neben Kochsalz ein gelber Körper ausschied. Nach dem Abkühlen wurde mit Aether geschüttelt. Wenn der gelbe Körper mit dunkler Farbe in den Aether überging und die wässrige Lösung beinahe entfärbt wurde, war die Reaction als beendet anzusehen. War die Schmelze zu weit gegangen, so schieden sich neben dem gelben Körper schwarze, theerige Massen ab, welche stark nach Kresol rochen. — Die Dauer einer Schmelze betrug etwa 3 Stunden.

Es wurde nun in möglichst wenig Wasser gelöst und concentrirte Salzsäure bis zur stark sauren Reaction hinzugefügt. Unter starker Erwärmung entwichen Ströme von Schwefeldioxyd. Die Flüssigkeit wurde, zur Entfernung theeriger Beimengungen, heiss durch ein nasses Filter gegossen, worauf nach dem Abkühlen sich das Chlorhydrat des 1.3.6-Trioxynaphtalins in gelben, gut ausgebildeten Nadelchen abschied.

Ein Versuch, die Bildung theeriger Zersetzungsproducte durch Anwendung von Aetzkali an Stelle des Aetznatrons womöglich ganz zu vermeiden, hatte nicht den gewünschten Erfolg.

1.3.6-Trioxy-naphtalin, $C_{10}H_6O_3$.

Um den Körper in reinem Zustande zu erhalten, geht man von dem gelben Chlorhydrat aus, welches beim Ansäuern der Schmelze erhalten wird. Man löst es in Wasser und kocht die Lösung mit Thierkohle. Nach dem Filtriren setzt man, bei Verarbeitung von 25 g dioxynaphtalinsulfosaurem Natrium, etwa 50 ccm rauchende Salzsäure hinzu, worauf sich beim Abkühlen das Chlorhydrat des Trioxynaphtalins in rothgelben Nadelchen abscheidet. Sie schmelzen bei etwa 190° unter Zersetzung; in Aceton, Alkohol, Essigester sind sie löslich, unlöslich in Benzol. Mit Wasser zersetzt sich das Chlorhydrat unter Bildung des freien Trioxynaphtalins. Leider konnte eine Analyse nicht ausgeführt werden, da schon beim blossen Stehen an der Luft oder im Exsiccator Salzsäure abdunstet. Bei 100° trat rasch vollständiger Zerfall ein.

Dagegen ist das reine Chlorhydrat sehr wohl zur Reindarstellung des 1.3.6-Trioxynaphtalins zu verwenden. Man verreibt es zu diesem Zwecke mit wenig Wasser, wodurch die gelbe Farbe sofort verschwindet. Die zurückbleibenden farblosen Krystalle werden durch nochmaliges Verreiben mit Wasser säurefrei erhalten. Man kann sie aus heissem Wasser umkrystallisiren, muss aber, um Polymerisation zu vermeiden, die Lösung schnell abkühlen. Die Ausbeute beim Umkrystallisiren ist ziemlich gering, da ein beträchtlicher Theil des Körpers in der Mutterlauge bleibt; diese kann auf den polymeren Körper verarbeitet werden. — Aus anderen Lösungsmitteln werden nur ölige Abscheidungen erhalten.

Die Krystalle des 1.3.6-Trioxynaphtalins zeigen unter dem Mikroskop das Aussehen von Würfeln, sie sind aber doppeltbrechend, also nicht regulär. Schmp. 95° . Der Körper löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton; dagegen nicht oder kaum in Benzol, Toluol, Ligroin, Chloroform. Die Lösung in Natronlauge ist im ersten Augenblicke farblos, wird aber schnell von der Oberfläche aus roth und zeigt dann, besonders auf Zugabe von Alkohol, blaue Fluorescenz, die bei längerem Stehen verschwindet. — Eisenchlorid giebt in wässriger oder alkoholischer Lösung, auch bei ziemlicher Verdünnung, einen gelbbraunen Niederschlag; bei Gegenwart von Mineralsäuren entsteht derselbe langsamer und zeigt eine mehr in's Olive ziehende Farbe. — Mit Salzsäure nehmen die Krystalle, in Folge von Bildung des Chlorhydrates, sofort gelbe Farbe an.

Die zur Analyse erforderliche Trocknung liess sich nicht in der gewöhnlichen Weise ausführen, da der Körper Wasser enthält, welches bei niedriger Temperatur sehr langsam entweicht, während der Körper selbst bei höherer Temperatur flüchtig ist. Schliesslich gelangte man zum Ziele, indem die Sub-

stanz in einem trocknen Luftstrome auf 100° erwärmt wurde, während mehrere vorgelegte Chlorcalciumröhren den entweichenden Wasserdampf zurückhielten. Hierbei nahm zwar die Substanz in Folge ihrer Flüchtigkeit beständig an Gewicht ab, das Gewicht der Chlorcalciumröhren, welches anfangs zunahm, wurde aber schliesslich constant, worauf die Trocknung als beendet angesehen wurde. Die im Schiffchen zurückgebliebene, geschmolzene Substanz wurde dann nach Dennstedt analysirt.

0.3202 g Sbst.: 0.8040 g CO₂, 0.1258 g H₂O. — 0.2856 g Sbst.: 0.7148 g CO₂, 0.1164 g H₂O.

C₁₀H₅O₃. Ber. C 68.15, H 4.58.

Gef. » 68.39, 68.25, » 4.43, 4.56.

Eine Wasserbestimmung liess sich leider nicht ausführen.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes geschah nach der Siedemethode im Landsberger'schen Apparate: als Lösungsmittel diente Aceton.

0.5952 g Sbst.: 8.41 g Aceton, $\mathcal{J} = 0.63^{\circ}$. — 0.6306 g Sbst.: 7.82 g Aceton, $\mathcal{J} = 0.78^{\circ}$.

C₁₀H₅O₃. Ber. M 176. Gef. M 193, 177.8.

Acetat, C₁₀H₅(O.COCH₃)₃. 3 g Trioxynaphthalin wurden mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat mehrere Stunden zum Sieden erhitzt und das Product in Wasser gegossen, wo es bald krystallinisch erstarrte. Es wurde in Alkohol gelöst, mit Thierkohle gekocht und aus der alkoholischen Lösung durch heisses Wasser ausgefällt. Die Operation wurde nochmals wiederholt, bis der Körper rein weiss war und constanten Schmelzpunkt zeigte. Er wurde so in farblosen Nadeln erhalten: Schmp. 112—113°. In kalter Natronlauge ist er unlöslich, bei längerem Kochen tritt aber Zersetzung ein, wobei die Natronlauge blaue Fluorescenz annimmt. — Man kann das Acetat auch aus dem gelben, direct isolirbaren Rohproduct der Schmelze durch Acetyllirung mit Essigsäureanhydrid erhalten.

0.1898 g Sbst.: 0.4440 g CO₂, 0.0918 g H₂O. — 0.1106 g Sbst.: 0.2580 g CO₂, 0.0140 g H₂O.

C₁₀H₅(O.COCH₃)₃. Ber. C 63.54, H 4.68.

Gef. » 63.75, 63.60, » 5.37, 4.45.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde im Beckmann'schen Gefrierapparate unter Anwendung von Benzol ausgeführt.

0.2234 g Sbst.: 18.07 g Benzol, $\mathcal{J} = 0.215^{\circ}$. — 0.2476 g Sbst.: 18.40 g Benzol, $\mathcal{J} = 0.225^{\circ}$.

C₁₀H₅(O.COCH₃)₃. Ber. M 302. Gef. M 288, 299.

Die Bestimmung der Acetylgruppen hatte folgendes Ergebniss¹⁾:

0.5468 g Sbst., 0.3226 g Essigsäure. — 0.5172 g Sbst., 0.2993 g Essigsäure.

C₁₀H₅(O.COCH₃)₃. Essigsäure: Ber. 59.6. Gef. 58.9, 57.9.

Benzoat, C₁₀H₅(O.COC₆H₅)₃. Es wurde nach Schotten-Baumann durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine alkalische Lö-

¹⁾ Bezügl. Ausführung derselben vergl. die folgende Abhandlung.

sung des 1.3.6-Trioxynaphtalins in üblicher Weise dargestellt. Um es krystallisirt zu erhalten, wurde es in Benzol gelöst, die Lösung mit Ligroïn versetzt, bis eine eintretende Trübung beim Umschütteln eben noch verschwand. Beim Abdunsten schieden sich dann Krystalle ab, die aber noch sehr unrein waren; sie wurden durch Lösen in Aceton und langsames Verdunsten der Lösung bei mehrmaliger Wiederholung der Operation rein erhalten.

0.2268 g Sbst.: 0.6340 g CO₂, 0.0786 g H₂O. — 0.5820 g Sbst.: 0.4302 g Benzoësäure¹⁾. — 0.5374 g Sbst.: 0.4108 g Benzoësäure.

C₁₀H₅(O.CO C₆H₅)₃. Ber. C 76.23, H 4.09, C₇H₅O₂ 75.0.

Gef. » 76.24, » 3.86, » 73.9, 76.4.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach der Gefriermethode.

0.5200 g Sbst., 18.25 g Benzol, $d = 0.310^{\circ}$. — 0.5100 g Sbst., 18.10 g Benzol, $d = 0.287^{\circ}$. — 0.5434 g Sbst., 18.20 g Benzol, $d = 0.307^{\circ}$.

C₁₀H₅(O.CO C₆H₅)₃. Ber. M 488. Gef. M 459.5, 489.8, 486.2.

Polymeres 1.3.6-Trioxynaphtalin, C₂₀H₁₆O₆.

Für die Darstellung des hochschmelzenden Körpers geht man am zweckmässigsten von dem Rohproducte aus. Man kann aber auch die Mutterlauge von der Gewinnung des niedrighschmelzenden Körpers mit dem Rohproducte zusammen verarbeiten. Dieses wird in Wasser gelöst und drei bis vier Mal hinter einander mit Thierkohle zum Kochen erhitzt, bis die Lösung fast farblos geworden ist. Die Thierkohle ist jedes Mal zu erneuern. Aus dem Filtrat scheidet sich dann beim Abkühlen der polymere Körper in weissen Blättchen ab. Die angewandte Thierkohle muss mehrmals mit Wasser ausgekocht werden, da sie sonst grosse Mengen des Körpers zurückhält. Uebrigens scheint es, als ob die Thierkohle die Polymerisation katalytisch beeinflusst. — Zuweilen scheiden sich bei längerem Stehen der Lösung, neben den Blättchen, grössere, dunkle Krystalle der monomolekularen Verbindung ab. Beide können durch Schlämmen von einander getrennt werden.

Der durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhaltene Körper C₂₀H₁₆O₆ besitzt keinen bestimmten Schmelzpunkt; er zersetzt sich bei etwa 304° unter Verkohlung. In Wasser ist er ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Aceton. In Benzol, Ligroïn, Chloroform ist er nicht merklich löslich. — Die Lösung in Natronlauge ist gelb und wird erst nach mehrtägigem Stehen roth, ohne Fluorescenz zu zeigen. — Mit Eisenchlorid entsteht in wässriger, saurer oder neutraler Lösung ein rothbrauner Niederschlag, auch noch bei grosser Verdünnung; ebenso in alkoholischer Lösung. —

¹⁾ Die Methode ist in der folgenden Abhandlung beschrieben.

Kupfer-, Kobalt-, Magnesium-Lösung geben keine Fällung. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper zunächst mit olivgrüner Farbe, die beim Erwärmen in Violett übergeht; bei höherer Temperatur tritt Verkohlung ein.

0.3046 g Subst.: 0.7596 g CO₂, 0.1136 g H₂O. — 0.2134 g Subst.: 0.5346 g CO₂, 0.0848 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₆. Ber. C 68.15, H 4.58.
Gef. » 68.00, 68.28, » 4.17, 4.45.

Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig führte zu ganz abnormen Werthen. Daher wurde die Bestimmung nach der Siedemethode in Aceton ausgeführt.

0.5592 g Subst.: 7.29 g Aceton, Δ = 0.350°. — 0.5392 g Subst.: 10.24 g Aceton, Δ = 0.270°.

C₂₃H₁₆O₆. Ber. M 352. Gef. M 377, 335.5.

Acetat, C₂₀H₁₀(O.COCH₃)₆. Es wurde, wie dasjenige des monomolekularen Körpers, mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt. Die Reinigung geschah durch Auflösen in Alkohol, Aufkochen mit Thierkohle und Zusatz von Wasser zur filtrirten Lösung bis zur Trübung. Beim Erkalten krystallisirt dann das Acetat in farblosen Blättchen. Schmp. 200°. In Natronlauge ist der Körper unlöslich.

0.1500 g Subst.: 0.3514 g CO₂, 0.0570 g H₂O. — 0.2066 g Subst.: 0.4830 g CO₂, 0.0822 g H₂O. — 0.6804 g Subst.: 0.3335 g C₂H₄O₂. — 0.5268 g Subst.: 0.3142 g C₂H₄O₂. — 0.6232 g Subst.: 0.3619 g C₂H₄O₂.

C₂₀H₁₀(O.COCH₃)₆.

Ber. C 63.54, H 4.68, C₂H₄O₂ 59.6.
Gef. » 63.86, 63.74, » 4.26, 4.45, » 57.8, 59.6, 58.1.

Molekulargewichtsbestimmung, kryoskopisch in Benzol.

0.4214 g Subst.: 18.01 g Benzol, Δ = 0.195°. — 0.4174 g Subst.: 18.10 g Benzol, Δ = 0.193°.

C₂₀H₁₀(O.COCH₃)₆. Ber. M 604. Gef. M 599.7, 597.4.

Benzoat C₂₃H₁₁(O.CO.C₆H₅)₆, dargestellt nach Schotten-Baumann. Reinigung durch Auflösen in Benzol und Fällen mit Ligroin. Die ohne weiteres reinen Krystalle bildeten fast farblose Nadeln. Schmp. 244°.

0.2108 g Subst.: 0.5910 g CO₂, 0.0698 g H₂O. — 0.2224 g Subst.: 0.6214 g CO₂, 0.0762 g H₂O. — 0.5206 g Subst.: 0.4040 g C₇H₆O₂. — 0.5066 g Subst.: 0.3834 g C₇H₆O₂.

C₂₀H₁₀(O.CO.C₆H₅)₆. Ber. C 76.23, H 4.09, C₇H₆O₂ 75.0.

Gef. » 76.46, 76.20, » 3.71, 3.85, » 77.5, 75.6.

Die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben keine sehr genauen Werthe, da wegen der ausserordentlichen Schwerlöslichkeit des Körpers nur verdünnte Lösungen angewandt werden konnten, und ausserdem in Folge des hohen Mol.-Gew. die Depression nur klein ist. Wir bedienten uns der Gefriermethode unter Anwendung von Benzol als Lösungsmittel.

0.2522 g Sbst.: 18.45 g Benzol, $\Delta = 0.067^\circ$. — 0.3000 g Sbst.: 18.65 g Benzol, $\Delta = 0.067^\circ$.

$C_{26}H_{10}(O.COOC_6H_5)_6$. Ber. M 967. Gef. M 1020, 1200.

Benzolazo-1.3.6-Trioxynaphtalin, $C_6H_5.N:N.C_{10}H_4(OH)_3$.

5 g Anilin wurden mit 5 g Natriumnitrit und 20 ccm rauchender Salzsäure bei 0° diazotirt. In die Lösung liess man allmählich eine wässrige Lösung von 10 g 1.3.6-Trioxynaphtalin einfließen. Der sich abscheidende rothe Farbstoff wurde abfiltrirt, in Alkohol gelöst und aus der alkoholischen Lösung durch heisses Wasser ausgefällt. Er wurde so in undeutlichen, mikroskopischen Krystallen erhalten, an welchen ein Schmelzpunkt nicht zu beobachten war. Dieselben sind löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, Eisessig und Chloroform, dagegen unlöslich in Petroleum, Benzin und Ligroin. Natronlauge löst sie mit rothgelber, concentrirte Schwefelsäure mit rother Farbe.

0.2148 g Sbst.: 0.5380 g CO_2 , 0.0904 g H_2O . — 0.2000 g Sbst.: 0.5044 g CO_2 , 0.0760 g H_2O . — 0.2018 g Sbst.: 17 ccm N (20.5°, 757 mm). — 0.198 g Sbst.: 16.6 ccm N (18.5°, 767 mm).

$C_6H_5.N:N.C_{10}H_4(OH)_3$. Ber. C 68.52, H 4.32, N 10.02,
Gef. » 68.29, 68.77, » 4.71, 4.26, » 9.57, 9.72.

Die Kuppelung in alkalischer Lösung lieferte einen Farbstoff, der sich beim Ansäuern in öliger Form ausschied und nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Er zeigte aber dieselben Reactionen und Löslichkeitsverhältnisse, wie der aus saurer Lösung erhaltene Farbstoff,

Azofarbstoff des polymeren Trioxynaphtalins.

Dieser Farbstoff wurde in analoger Weise dargestellt wie der vorige. Er glich diesem einigermaassen, war aber etwas missfarbig und konnte nicht in krystallisirter Form erhalten werden. Das Ergebniss war dasselbe bei der Kuppelung in saurer wie in alkalischer Lösung. — Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure war etwas dunkler als die des Farbstoffes aus dem monomolekularen Trioxynaphtalin. — Von einer Analyse wurde abgesehen, da der Körper schwerlich in reinem Zustande vorlag.

Zinkstaubdestillation des polymeren Trioxynaphtalins.

5 g des Körpers $C_{20}H_{16}O_6$ wurden in Portionen von je 1 g mit der zehnfachen Menge Zinkstaub destillirt, zuerst aus Glasröhren im Wasserstoffstrome, später aus kleinen Retorten. Es gingen Dämpfe über, welche in der Vorlage krystallinisch erstarrten; daneben liessen sich einzelne Naphtalinblättchen erkennen. Diese wurden durch Trocknen bei 100° verjagt. Der Rückstand löste sich in organischen Lösungsmitteln sehr leicht und mit intensiv blauer Fluorescenz. In

concentrirter Schwefelsäure löste er sich, in der Kälte langsam, schneller beim Erwärmen, mit rothvioletter Farbe. — Da Krystallisationsversuche kein befriedigendes Ergebnis hatten, so versuchten wir die Darstellung eines Pikrats. Wir erhielten auch ein solches, welches sich aus Alkohol in gelben, undentlich krystallinischen Warzen abschied. Es schmolz aber ganz unscharf zwischen 130—150°, und seine Menge war so gering, dass eine weitere Reinigung und sichere Identificirung nicht thunlich war.

Braunschweig, Techn. Hochschule. Labor. für analyt. und techn. Chemie.

686. Richard Meyer und Ernst Hartmann:

Zur directen Bestimmung von Acetyl- und Benzoyl-Gruppen.

(Eingeg. am 21. Nov. 1905; mitgeth. in der Sitzg. von Hrn. J. Meisenheimer.)

Eine Methode zur directen Bestimmung von Acetylgruppen, wie sie bei der technischen Analyse der Fette erforderlich ist — Ermittlung der »Acetylzahl« — wurde vor längerer Zeit von J. Lewkowitzsch¹⁾ angegeben; sie ist später von R. und H. Meyer²⁾ etwas modificirt und zugleich für Benzoylbestimmungen ausgearbeitet worden. In beiden Fällen werden die zu untersuchenden Acetate oder Benzoate mit alkoholischem Alkali verseift, dann die entstandenen Alkalisalze durch eine starke, nicht flüchtige Mineralsäure zersetzt, die Essig- bezw. Benzoë-Säure durch Wasserdampf abgetrieben und im Destillate titrimetrisch bestimmt. In der zweitgenannten Abhandlung wurde auf einige Fehlerquellen des ursprünglichen Verfahrens hingewiesen und zugleich die Mittel zu ihrer Vermeidung angegeben.

Es hat sich nun gezeigt, dass auch das modificirte Verfahren unter Umständen ungenaue und zwar zu hohe Werthe liefern kann. So wurden bei der Analyse von Phenolphthaleindiacetat, dessen Reinheit durch den Schmp. 143° controllirt war, 37 pCt. und 35 pCt. Essigsäure gefunden, statt der berechneten 29,8 pCt.

Die Ursache dieses Fehlers wurde darin gefunden, dass bei längerem Erhitzen der alkoholischen Alkalilauge am Rückflusskühler durch den nicht ganz auszuschliessenden Luftsauerstoff eine Oxydation des Alkohols zu Essigsäure stattfindet. In einem blinden Versuche

¹⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 9, 982 [1890].

²⁾ Diese Berichte 28, 2965 [1895].