

verwandeln. Dem Destillationsrückstand liessen sich durch Aether 0.2 g *p*-Nitranilin entziehen. Das leichter lösliche Isomere (B) besteht demnach aus dem *symm. Methyl-o-Nitrophenylharnstoff*, enthält aber wie oben isolirt noch etwa 30 pCt. der isomeren *p*-Verbindung beigemischt.

Durch einstündiges Erhitzen von *a*-Nitro-*a*-Methyl-*b*-Phenylharnstoff mit 10 Theilen Phenol auf 100° und Ausziehen des unveränderten Phenols mit kalter, verdünnter Natronlauge erhält man eine Masse, die aus Benzol Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmp. 125.5° krystallisirt und sich dadurch und durch die Analyse (gefunden C 73.12, H 5.57, N 6.97) als Phenylcarbaminsäurephenylester zu erkennen gab.

Durch Anilin wird *a*-Nitro-*a*-Methyl-*b*-Phenylharnstoff wie durch Ammoniak schon in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur gespalten. Beim Concentriren einer mit 0.3 g Anilin versetzten Lösung von 0.5 g Substanz in absolutem Aether über Schwefelsäure krystallisirte alsbald reiner *symm. Diphenylharnstoff* vom Schmp. 235° (gef. N 13.3, ber. N 13.2). Das ätherische Filtrat hinterliess beim Eindunsten Methylnitramin in farblosen Krystallen vom Schmp. 38°.

396. Eug. Grandmougin:

Spaltung von Azofarbstoffen mit Natriumhydrosulfit.

(Eingegangen am 9. Juli 1906.)

Zur Constitutionsbestimmung von Azoverbindungen wird sehr oft die Aufspaltung derselben mit Zinnchlorür bewirkt. Wenn diese auch in vielen Fällen gute Resultate ergiebt, hat sie doch den Uebelstand, dass das Zinn mitunter störend sein kann und dessen Eliminirung etwas umständlich ist.

Die grosse Anwendung der Hydrosulfiten im Kattundruck zur Spaltung der auf der Faser erzeugten Azofarbstoffe, hat mich veranlasst, einige Versuche damit zur Spaltung in Substanz zu thun, die die Brauchbarkeit und Zweckmässigkeit der Methode ergaben.

Zu Reductionszwecken wurde das feste Natriumhydrosulfit der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gebraucht. Der zu spaltende Azofarbstoff wird in wässriger oder alkoholischer Lösung bei Siedehitze mit der zur Entfärbung nöthigen Menge einer concen-

trierten Natriumhydrosulfidlösung versetzt, worauf man die gebildeten Reactionsproducte in entsprechender Weise isolirt.

Einige Beispiele werden die Ausführungsart erläutern:

Reduction von Orange II.

7 g Orange II werden in 70 g Wasser gelöst und zu der kochenden Lösung unter Umschwenken Hydrosulfidlösung bis zur Entfärbung zugegeben. Man filtrirt eventuell, und beim Abkühlen scheidet sich das freie Amidonaphtol in glänzenden, vollkommen farblosen Blättchen aus.

Die Ausbeute ist dieselbe, wie nach dem Zinnsalzverfahren¹⁾. Zur Charakterisirung des Amidonaphtols wurde es in bekannter Weise durch Oxydation in β -Naphtochinon übergeführt, ausserdem die Acetylproducte hergestellt²⁾.

Das von Meldola und Morgan³⁾ beschriebene Diacetylproduct vom Schmp. 206° konnte allerdings nicht wieder erhalten werden⁴⁾, sondern bei andauernder Acetylierung bildete sich ein Diacetylproduct; das auch nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol resp. verdünntem Alkohol scharf bei 116° schmolz.

Es bildet grosse, weisse Krystalle, die bei der Analyse auf ein Diacetylproduct stimmende Zahlen ergaben:

0.2197 g Subst.: 10.95 ccm N (17.5°, 719 mm).

$C_{14}H_{13}NO_3$. Ber. N 5.75. Gef. N 5.45.

Acetylbestimmung: Ber. CH_3CO 35.3. Gef. 34.6⁵⁾.

Durch Erhitzen mit verdünnter Kalilauge wurde daraus das früher beschriebene stickstoff-acetylrte Amidonaphtol vom Schmp. 235°⁶⁾ erhalten.

Reduction von Benzol-azo- β -Naphtol.

Das Benzol-azo- β -naphtol wird in Alkohol gelöst und zur kochenden Lösung eine gesättigte, wässrige Lösung von Hydrosulfid bis zur Entfärbung zugegeben. Man bläst nach vollendeter Reduction Wasserdampf ein. Anilin und Alkohol gehen über, und aus dem Rückstand krystallisirt das gebildete Amidonaphtol in vorzüglicher Ausbeute aus.

¹⁾ E. Grandmougin und O. Michel, diese Berichte 25, 981 [1892].

²⁾ O. Michel und E. Grandmougin, diese Berichte 25, 3429 [1892].

³⁾ Chem. Soc. LV, 121.

⁴⁾ Das von uns seinerzeit erhaltene Product 206° geht bei weiterem Acetylieren in das bei 116° schmelzende über.

⁵⁾ Die Acetylbestimmung in Acetylamidonaphtolen geht nicht besonders glatt; es bildet sich eine Spur der Anhydroverbindung, die der Verseifung entgeht.

⁶⁾ loc. cit. S. 3433.

Das acetylierte Benzol-azo- β -Naphthol liefert bei dieser Reduction unter Abspaltung der Acetylgruppe ebenfalls Amidonaphthol.

Reduction von 2-Benzol-azo- α -Naphthol.
(Hydrazon des β -Naphthochinons).

Sie wurde in derselben Weise ausgeführt und liefert das gut krystallisirende 2-Amido-1-naphthol.

Auch das Acetylproduct wird bei dem Reductionsprocess verseift und liefert nur das zugehörige Amidonaphthol.

Da die Acetylproducte von 2-Amido-1-Naphthol noch nicht beschrieben sind, haben wir sie hergestellt.

Acetylierung des 2-Amido-1-Naphthol.

Bei ein- bis zweistündigem Kochen von Amido-naphtholchlorhydrat mit dem gleichen Gewicht geschmolzenem Natriumacetat und der 6-fachen Menge Essigsäureanhydrid entsteht in fast quantitativer Ausbeute das Diacetylproduct, welches sich beim Versetzen des Reactionsproductes mit Wasser als Oel abscheidet und nach mehreren Stunden krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird es aus verdünntem Alkohol oder Ligroin umkrystallisirt. Es bildet stark glänzende, weisse Nadeln vom Schmp. 116°, die meist in kugligen Büscheln vereinigt sind.

0.1536 g Subst.: 7.4 ccm N (14°, 723 mm).

$C_{14}H_{13}O_3N$. Ber. N 5.77. Gef. N 5.43.

Der Körper ist in Wasser, Alkalien und Säuren unlöslich, mässig löslich in heissem Ligroin, leicht in Benzol und heissem Alkohol.

2-Acetylamido-1-Naphthol, $C_{10}H_8(OH).NH.(COCH_3)$.

Durch partielle Verseifung des beschriebenen Diacetylderivates entsteht das Stickstoffacetylderivat.

Man erhält beim vorsichtigen Verseifen aus der alkalischen Lösung durch Säurezusatz das Monacetylproduct, das zweckmässig aus verdünntem Alkohol unter Thierkohlezusatz oder aus Ligroin umkrystallisirt wird.

Es bildet lange, biegsame, farblose Nadeln vom Schmp. 128—129°, die sich beim Aufbewahren violett färben, und die sich durch glatte Löslichkeit in verdünnten Alkalien und Unlöslichkeit in Säuren als Stickstoffacetylproduct charakterisiren.

0.1534 g Subst.: 10.2 ccm N (18°, 720 mm).

$C_{12}H_{11}O_2N$. Ber. N 6.98. Gef. N 7.27.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Amylalkohol und Aether, wenig in kaltem Ligroin, in kaltem Wasser fast unlöslich.

Dasselbe Product entsteht bei der Reduction des 2-Nitroacetylnaphthol¹⁾, wobei, wie ersichtlich, eine Wanderung der Acetylgruppe von der Hydroxylgruppe zur Amidogruppe stattfindet.

¹⁾ E. Grandmougin und O. Michel, diese Berichte 25, 973 [1892].

Das N-Acetylamidonaphtol ist infolge der freien Hydroxylgruppe befähigt, mit Diazoniumverbindungen zu kuppeln, so giebt z. B. Diazosulfanilsäure einen Farbstoff, der in alkalischer Lösung blauröth, Wolle in saurem Bade braunstichig roth anfärbt.

Mit Diazonaphthionsäure erhält man ein Braun; durch Nachchromirung werden die Töne etwas vertieft, doch sind die so erhaltenen Farbstoffe technisch werthlos.

Reduction des α -Nitroso- β -Naphthols.

Das α -Nitroso- β -Naphthol wird in der nöthigen Menge Alkali gelöst und die siedende Lösung mit Natriumhydrosulfit versetzt. Nach vollendeter Reduction säuert man mit Essigsäure an, wobei sich die von Böniger¹⁾ beschriebene Amido- β -Naphtholsulfosäure abscheidet.

Reduction des Azobenzols.

In alkoholischer Lösung geht Azobenzol durch Einwirkung von Hydrosulfit nahezu quantitativ in Hydrazobenzol über.

Die vorstehenden Beispiele werden genügen, um die vielseitige Anwendung des Hydrosulfites in der Laboratoriumspraxis darzuthun.

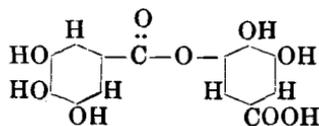
Bei der Ausführung der Versuche wurde ich von den HHrn. Dr. Kaufler und H. Leemann in dankenswerther Weise unterstützt.

Zürich, chem.-techn. Laboratorium des Polytechnikums.

397. J. Dekker: Ueber die Constitutionsformel des Tannins.

(Eingegangen am 30. Juni 1906.)

Beschäftigt mit einer eingehenden Gerbstoffuntersuchung, hat mich in letzter Zeit besonders die Frage der Constitution des Tannins interessirt, und ich möchte jetzt eine neue Formel für diesen wichtigen Körper vorschlagen. Lange hat man sich mit der Schiff'schen Formel begnügt, gestützt auf die Aehnlichkeit der von ihm synthetisch dargestellten Digallussäure mit dem Gallusgerbstoff. Die Discussion der Tanninstructur hat seit der Aufstellung dieser Digallussäureformel geruht; selbst nachdem im Jahre 1895 die von Flawitzky (1890)



Digallussäure-Schiff.

¹⁾ Diese Berichte 27, 23 [1894].