

Oxydationsproduct des Duplo-dimethylacetylaceton-tetrasulfids.

Duplo-dimethylacetylaceton-tetraoxytetrasulfid,  $C_{14}H_{24}S_4O_4$ .

Zur Reinigung in Chloroform gelöst und mit Alkohol gefällt. Glänzend weisse Krystalle, die sich bei  $350^\circ$  zersetzen und in Wasser und Alkohol schwer löslich sind.

0.1627 g Sbst.: 0.2600 g  $CO_2$ , 0.0928 g  $H_2O$ . — 0.1158 g Sbst.: 0.280 g  $BaSO_4$ .

$C_{14}H_{24}S_4O_4$ . Ber. C 43.70, H 6.29, S 33.36.  
Gef. » 43.58, » 6.39, » 33.20.

574. Eug. Grandmougin:

Einwirkung von Diazoverbindungen auf die  $\alpha$ -Oxy-naphtoësäure.

(Eingegangen am 13. October 1906.)

Trotz ihrer leichten Zugänglichkeit hat die  $\alpha$ -Oxynaphtoësäure zur Herstellung von Azofarbstoffen nur geringe Verwendung gefunden, und es sind daher auch in der Literatur nur wenige Angaben über dieselben vorhanden<sup>1)</sup>. Vielleicht hängt diese geringe Verwendung mit der relativen Unbeständigkeit der  $\alpha$ -Oxynaphtoësäure zusammen.

Bekannt ist die Thatsache der leichten Abspaltbarkeit der Carboxylgruppe in der genannten Säure. So liefert salpetrige Säure unter Kohlensäureentwicklung das zugehörige  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol<sup>2)</sup>, und es war daher nicht unwahrscheinlich, dass die Diazoverbindungen in ähnlicher Weise wirken und zu Diazoderivaten des  $\alpha$ -Naphtols führen würden.

Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Lässt man auf eine alkalische Lösung der  $\alpha$ -Oxynaphtoësäure 2 Mole Diazoniumchlorid einwirken, so entsteht mit guter Ausbeute das

$\alpha$ -Naphtol-disazo-benzol.

Das abgeschiedene Product wird mit verdünntem Alkali ausgekocht, um noch in geringen Mengen vorhandene Benzol-azo- $\alpha$ -oxy-naphtoësäure zu entfernen, dann nach dem Trocknen aus Chloroform-

<sup>1)</sup> D. R.-P. 44170 und Zusätze, Friedländer II, 323; Griess, diese Berichte 11, 2199 [1878]; Nietzki und Guitermann, diese Berichte 20, 1275 [1887]; C. A. Bischoff, diese Berichte 23, 1910 [1890].

<sup>2)</sup> Nietzki und Guitermann, loc. cit.; Reverdin und Delaharpe, diese Berichte 26, 1274 [1893].

Alkohol umkrystallisirt. Es zeigt die bekannte Krystallform und die grüne Reaction mit concentrirter Schwefelsäure<sup>1)</sup>.

Das daraus dargestellte Acetylderivat wurde in den charakteristischen braunen Krystallen vom Schmp. 159—160° erhalten<sup>2)</sup>, die in Eisessig leicht, in Alkohol schwerer löslich sind.

Dasselbe  $\alpha$ -Naphtol-disazo-benzol wird erhalten, wenn man auf die Benzol-azo- $\alpha$ -oxynaphtoësäure ein zweites Molekül Diazoniumchlorid einwirken lässt. Die

#### Benzol-azo- $\alpha$ -oxynaphtoësäure

ist bereits von Nietzki und Guitermann<sup>3)</sup> beschrieben worden. Sie bildet in reinem Zustande, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, ein Haufwerk brauner Nadeln mit grünem Flächenschimmer, die bei 194° unter Gasentwicklung schmelzen.

Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse bestätigt.

0.2222 g Sbst.: 18.5 ccm N (14.5°, 725 mm).

$C_{17}H_{12}O_3N_2$ . Ber. N 9.59. Gef. N 9.32.

Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe, die auf Zusatz von wasserfreier Borsäure nach roth umschlägt.

Durch Acetylirung mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat erhält man das Acetylproduct, das aus Alkohol oder Eisessig in grossen, orangerothern Krystallen mit blauem Reflex erhalten wird und bei 124° schmilzt.

#### Spaltung der Benzol-azo- $\alpha$ -oxynaphtoësäure mit Hydrosulfit.

Dieselbe wurde in bekannter Weise ausgeführt<sup>4)</sup>. Zur alkoholischen Lösung des Azoderivates setzt man eine wässrige Hydrosulfitlösung bis zur Entfärbung zu, bläst das Anilin und den Alkohol mit Wasserdampf ab und filtrirt die im Kolben zurückbleibende, krystallinische, in Wasser unlösliche Amino-oxy-naphtoësäure ab.

Bei der Hydrosulfit-spaltung des  $\alpha$ -Naphtol-disazo-benzols erhält man nach dem Abblasen des Anilins aus der rückständigen Flüssigkeit schöne, farblose Krystalle, die sich an der Luft äusserst leicht oxydiren und das freie 1.2.4-Diamino-naphtol zu sein scheinen.

Die Aminooxynaphtoësäure ist identisch mit der von Nietzki und Guitermann<sup>5)</sup> nach der Zinnsalzmethode erhaltenen Verbindung; sie

<sup>1)</sup> C. Krohn, diese Berichte 21, 3240 [1888]; Noelting und Grandmougin, diese Berichte 24, 1594 [1891].

<sup>2)</sup> Noelting und Grandmougin, loc. cit. 1595.

<sup>3)</sup> loc. cit.

<sup>4)</sup> Eug. Grandmougin, diese Berichte 39, 2494 [1906].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 20, 1275 [1887].

ist wenig löslich in organischen Solventien und kann aus viel Eisessig, in welchem sie sich schwer löst, in feinen, farblosen Nadeln erhalten werden.

In Alkalien löst sie sich, doch dunkelt die Lösung stark nach; aus der Lösung in verdünnter Salzsäure wird durch starke Salzsäure das krystallinische Chlorhydrat gefällt.

Beim längeren Erhitzen im Salzsäurestrom wird unter Abspaltung der Carboxylgruppe salzsaures Amino-naphtol gebildet, das durch Oxydationsmittel in Naphtochinon übergeführt wird. In einfacherer Weise lässt sich diese Umwandlung durch Einwirkung der salpetrigen Säure bewirken, welche keine Diazoverbindung liefert, sondern unter Abspaltung von Kohlensäure zu Naphtochinon oxydirt.

Bei der Ausführung der Versuche wurde ich von Hrn. Bodmer, der auch die Analysen machte, bestens unterstützt.

Zürich, Chemisch-technisches Laboratorium des Polytechnicums.

---

**575. Theodore W. Richards und Arthur Staehler:  
Neubestimmung des Atomgewichtes des Kaliums.**

[Aus dem chemischen Institut der Harvard-Universität, Cambridge, Mass.]  
(Eingeg. am 10. October 1906; vorgetr. i. d. Sitzung von Hrn. A. Staehler.)

**Einleitung.**

Die ältesten Bestimmungen des Atomgewichtes von Kalium (Berzelius 1826, Marignac 1842 und 1846, sowie von Maumené 1846) haben nur noch historisches Interesse. Stas<sup>1)</sup> fand in seinen älteren Bestimmungen für das Verhältniss von Kaliumchlorid zu Silber aus fünf Versuchen das Durchschnittsverhältniss 69.1036:100 und aus achtzehn weiteren Versuchen das Verhältniss 69.1033:100; im Jahre 1882 fand er 69.1198 aus vier Bestimmungen, welcher Werth unter Berücksichtigung der Kieselsäure, die das Salz enthielt, auf 69.11903<sup>2)</sup> herabging. Noch später fand er die Zahl 69.1240 aus dreizehn Versuchen. Eine Bestimmung des Verhältnisses von Chlorkalium zu Chlorsilber ist von ihm nicht ausgeführt worden. Aus allen diesen Werthen berechnete dann Clarke<sup>2)</sup> das durchschnittliche Verhältniss KCl:Ag und bekam den Werth 69.1143:100, was einem Atomgewicht von K = 39.140 entspricht.

Neuerdings haben Richards und Archibald im Anschluss an die Bestimmung des Atomgewichtes von Cäsium auch eine vorläufige

---

<sup>1)</sup> Aronstein, Uebersetzung S. 250—257.

<sup>2)</sup> Clarke, Constants of Nature, Part V [1897], p. 43.