

Die Salze der Tetraphenyl-thiopurpursäure sind im Gegensatz zu denen der entsprechenden Violursäure im Einklange mit den kurzen Angaben A. M. Whiteleys und Mountains durchaus monochrom, und zwar sind die wasserfreien Salze purpurrot, die wasserhaltigen violett. So gewinnt man aus den Pyridinlaugen, die bei der Trennung von Diphenyl-thioviolursäure erhalten wurden, das purpurfarbene Pyridinsalz beim Verdunsten im Vakuum über Schwefelsäure. Das Salz wird durch mehrfaches Aufnehmen in Aceton und Abdunsten über Schwefelsäure im Vakuum von hartnäckig anhaftendem Pyridin befreit.

Mikro-Stickstoffbestimmung.

0.135 mg Subst. erg. 0.478 ccm N_2 entspr. 12.80% N_2 (21°, 725 mm).

Ber. für $C_{37}H_{26}O_4N_6S_2$ 12.32% »

Es löst sich leicht mit Eigenfarbe in den meisten organischen Medien.

Anm. Für das erwähnte saure rotbraune Salz des Nitrosoresorcin-monomethyläthers ergibt die Analyse:

0.1079 g Subst. geben 0.0256 g K_2SO_4 entspr. 10.55% K.

Ber. für $C_{14}H_{13}O_6N_2K, H_2O$ 10.77% »

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

161. O. Fischer und E. König: Einwirkung von Phthalsäure-anhydrid auf 1.6-Dioxy-naphthalin. Bildung von 6.6'-Dioxy-naphthofluoran.

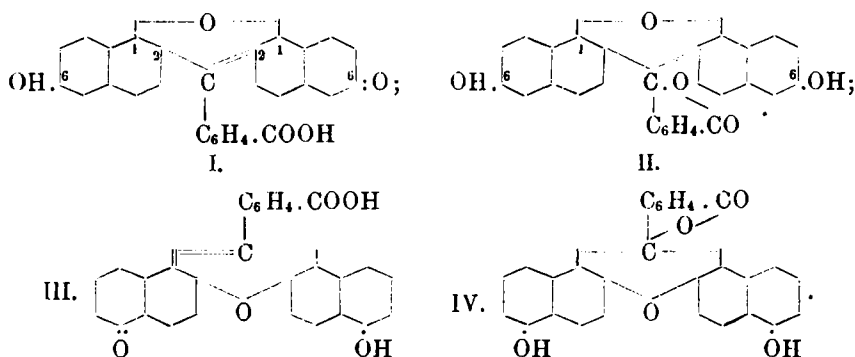
(Eingegangen am 28. März 1914.)

Von dem einen von uns (E. König) wurde die Beobachtung gemacht, daß 1.6-Dioxy-naphthalin beim Zusammenschmelzen mit Phthalsäureanhydrid eine rote Substanz gibt, die mit Alkalien schön blaugrün gefärbte Salze bildet und sich leicht mit Salzsäure zu einem rot gefärbten Oxoniumsalz vereinigt. Es wurden eine größere Anzahl von Derivaten dieses Körpers dargestellt, die alle ihrer großen Alkali- bzw. Säure-Empfindlichkeit wegen als Farbstoffe nicht brauchbar waren. Die Muttersubstanz kann sogar für bestimmte Fälle als sehr empfindlicher Indicator gute Dienste leisten. Da diese rote Substanz aus gewissen Lösungsmitteln sich farblos abscheidet, konnte man im Zweifel darüber sein, ob ein Phthalein oder ein Fluoran vorliege¹⁾.

¹⁾ Vortrag in der Frankf. Chem. Ges. vom 28. Februar 1914.

Am 19. März 1914 ausg. Dtsch. P. Anm. F. 36322 Kl. 22 der Farbwerke Höchst/M.

Der andre von uns (O. Fischer) hat die weitere Untersuchung übernommen, wobei er von den Farbwerken Höchst a. M. durch die Überlassung einer größeren Menge Farbstoff und 1.6-Dioxy-naphthalin in dankenswerter Weise unterstützt wurde. Diese Versuche ergaben, daß nur ein Fluoran vorliegen kann, und zwar entweder ein 5.5'-Dioxy-naphthofluoran oder ein 6.6'-Dioxy-naphthofluoran. Zum Unterschied vom Fluorescein lassen sich hier beide Formen des Körpers, die Lacton- und Chinonform, leicht darstellen; erstere ist allerdings unbeständig und scheint nur in Lösung resp. im festen Zustande nur in Gegenwart von Krystalläther, Krystallaceton usw. haltbar zu sein:

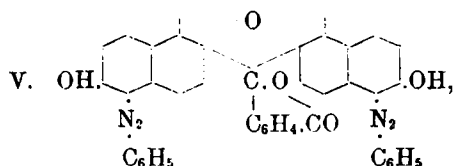


I und II stellen die *amphi*-chinoide resp. Lactonform des 6.6'-Dioxy-naphthofluorans, III und IV die *ana*-chinoide resp. Lactonform des 5.5'-Dioxy-naphthofluorans dar. Im ersteren Falle hätte man es mit einem Abkömmling des 2.6-Naphthochinons oder *amphi*-Naphthochinons von R. Willstätter und J. Parnas¹⁾, im andren Falle mit einem Derivat des noch unbekanntem, aber nach Willstätter und Parnas vorauszusehenden 1.5-Naphthochinons (*ana*-Naphthochinons) zu tun. Auf diese eigenartige chinoide Struktur dürfte es zurückzuführen sein, daß sich dieses Naphthofluoran scharf von andren Fluoranen, wie Fluorescein und Naphthofluorescein, unterscheidet und zwar zunächst durch die Farbvertiefung der Salze, dann auch durch die starke Basizität, die sich in der größeren Beständigkeit der Oxoniumsalze bemerkbar macht. Von den beiden Möglichkeiten erscheint uns die Formel I resp. II viel wahrscheinlicher als III resp. IV, und zwar deshalb, weil das fragliche Dioxy-naphthofluoran imstande ist, Bisazofarbstoffe zu liefern²⁾, die sich weder in kohlensauren Alka-

¹⁾ B. 40, 1406, 3971 [1907].

²⁾ Das Fluoran erinnert in dieser Beziehung an das Phenol-phthalein (s. B. Oddo, G. 43, II, 175—190, sowie Schestakoff und Nocken, B. 47, 331 [1914]).

lien, noch in Natronlauge lösen, woraus hervorgeht, daß erstens bei der Bildung dieser Azofarbstoffe das Fluoran in der Lactonform reagiert, zweitens, daß diese Farbstoffe sich wie Azokomponenten des β -Naphthols (nicht des α -Naphthols) verhalten. Diesen Ansprüchen genügt nur Formel II, da nur hier die Möglichkeit der Bildung eines Bisazofarbstoffes von dem Charakter eines β -Naphthol-Farbstoffes gegeben ist. Das Bis-benzolazo-dioxy-naphthofluoran formulieren wir demnach so, wie Formel V zeigt:



und halten das Einwirkungsprodukt von Phthalsäureanhydrid auf 1.6-Dioxy-naphthalin für das 6.6'-Dioxy-naphthofluoran.

Experimentelles.

Gleiche Teile Phthalsäureanhydrid und 1.6-Dioxy-naphthalin werden im Ölbad auf etwa 180—200° erhitzt. Die Reaktion beginnt schon, wie an der Rotfärbung der Schmelze zu erkennen, bei 150°. Die Schmelze ist anfangs flüssig, wird aber nach 30—40 Minuten fest und bildet dann eine tiefrote, am Glase fest anhaftende Masse. Man kochte im Wasserdampfstrom unter Zufügung von Natronlauge aus, filtrierte die schön grünblaue, alkalische Lösung von etwas Harz ab und fällte heiß mit Essigsäure. Die rote, voluminöse Abscheidung wurde des besseren Filtrierens wegen noch eine Zeitlang im Dampfstrom gekocht, wodurch sie dichter wurde und sich dann gut filtrieren und auswaschen ließ. Das so erhaltene Pulver wurde gut getrocknet. Übergießt man die rote Substanz mit absolutem Äther, worin sie im trocknen Zustand sehr schwer löslich ist¹⁾, so verliert sie die Farbe und bildet ein grauweißes Pulver; Aceton verhält sich ähnlich, löst jedoch beträchtliche Mengen; in Holzgeist und Alkohol löst sich die Substanz leicht und wenig bräunlich gefärbt; setzt man Wasser zu, so scheidet sie sich rot aus. Aus wenig Pyridin scheidet sich der Körper grauweiß, aus wenig Nitrobenzol in gelblichen, derben Krystallen ab, aus Aceton in schwach bräunlichen, dicken Säulen; aus der Lösung in wenig absolutem Alkohol oder Holzgeist werden durch Zusatz von 3—4 Vol. Äther feine, schmale Nadeln von grauweißer Farbe gefällt; Petroläther oder Ligroin scheiden aus der schwach

¹⁾ Im frisch gefällten Zustande löst sie sich beträchtlich und zwar nahezu farblos in Äther.

gelblichbraunen Methylallösung den Körper rot ab; dessen Farbe verschwindet aber sofort, wenn man Äther zusetzt. Nach diesen Befunden hat man es mit einem in Lösung leicht verschiebbaren Gleichgewicht zweier Formen, der chinoiden und der nicht chinoiden, zu tun. Die Natur des angewandten Lösungsmittels begünstigt bald die eine, bald die andre Form. Nach der gefärbten, chinoiden Form wird das Gleichgewicht besonders leicht durch Wasser, Spuren von Säuren, aber auch durch Ligroin, Petroläther verschoben; das Gegenteil tritt ein durch solche Lösungsmittel, die wie Äther, Aceton, Methylal, Pyridin, Benzol usw. mit dem Fluoran Krystallmoleküle geben.

Zur Reindarstellung des roten Körpers kann man daher sehr verschieden verfahren. Sehr schön krystallisiert erhält man zum Beispiel die Substanz durch Lösen in Methylal, Filtrieren von etwas harzigen dunklen Flocken, Versetzen mit 3—4 Volumen Äther und Zusatz von etwas Petroläther. Letzteres scheidet meist zunächst noch etwas gefärbte Substanz ab, von der man rasch abfiltriert. Das farblose Filtrat gibt alsbald schöne, farblose, flache, Säulen oder Blättchen, die meist sternförmig gruppiert sind. Man wäscht die Krystalle mit absolutem Äther. Beim Trocknen an der Luft färben sich die Krystalle bald rosa, später rot, ebenso auch im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure. Läßt man einen Tropfen der farblosen Lösungen in Methylal, Aceton usw. auf Fließpapier fallen, so entsteht alsbald ein roter Fleck. Bei höherer Temperatur wird die Substanz tiefrot, später gegen 300° immer dunkler und zersetzt sich bei noch höherem Erhitzen total.

0.5278 g Sbst. (farblose Blättchen aus Äther-Methylal, die vorher 12 Stunden im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure gestanden hatten) verloren beim Erhitzen im Xylolbade bis zur Gewichtskonstanz 0.1364 g = 25.4% an Gewicht.

$C_{28}H_{16}O_5 + 2(C_2H_5)_2O$. Ber. $2(C_2H_5)_2O$ 25.5. Gef. $2(C_2H_5)_2O$ 25.4.

0.5436 g Sbst., aus Aceton (ohne Zusatz von Äther) krystallisiert, wurden erst über Nacht im Vakuumexsiccator getrocknet und verloren dann beim Erhitzen im Xylolbade bis zur Gewichtskonstanz 0.1150 g.

$C_{28}H_{14}O_5 + 2CH_3.CO.CH_3$. Ber. Aceton 21.17. Gef. Aceton 21.2.

Die farblosen Säulen aus Aceton ergaben nach 24-stündigem Stehen im Vakuumexsiccator folgende Zahlen:

0.1759 g Sbst.: 0.4793 g CO_2 , 0.0841 g H_2O . — 0.2215 g Sbst.: 0.6020 g CO_2 , 0.1057 g H_2O .

$C_{28}H_{16}O_5 + 2C_2H_6O$ (548). Ber. C 74.4, H 5.1.

Gef. » 74.3, 74.1, » 5.3, 5.3.

Demgegenüber ergab die durch Erhitzen der farblosen Substanz im Xylolbad erhaltene rote Verbindung:

0.1565 g Sbst.: 0.4460 g CO_2 , 0.0593 g H_2O .

$C_{28}H_{16}O_5$. Ber. C 77.8, H 3.8.

Gef. » 77.7, » 4.2.

Die rote Substanz gibt mit wasserfreiem Aceton wieder eine nahezu farblose Lösung und scheidet sich daraus in farblosen Säulen ab; ebenso wird sie wieder farblos durch Auflösen in absolutem Äther unter Zusatz von wasserfreiem Methylal. Hierdurch ist nachgewiesen, daß die farblose Substanz nicht etwa im Gegensatz zum roten Fluoran ein Phthalein des 1.6-Dioxy-naphthalins sein kann; denn auch abgesehen von den Analysen, die hierfür namentlich in den hohen Wasserstoffzahlen der farblosen Krystalle keinen Anhalt geben, müßte man annehmen, daß der Fluoranring durch wasserfreie Mittel wieder gesprengt wird. Das Dioxy-naphthofluoran löst sich leicht in kalter Soda, sowie in wäßrigen Alkalien mit blauer, etwas grünstichiger Farbe und zeigt in verdünnten Lösungen eine schöne rote Fluorescenz. Diese blauen Lösungen dürften den Monometallsalzen entsprechen; denn in alkoholischer Natronlauge löst sich das Fluoran grünfarbig. Die grünen Lösungen gehen durch Zusatz von viel Wasser wieder in Blau über und dürften daher den Dimetallsalzen entsprechen. Die gefärbten Alkalilösungen werden durch Überschuß von Alkali nicht entfärbt.

Diacetyl-dioxy-naphthofluoran. Übergießt man das farblose Fluoran mit 10 Tln. Acetanhydrid, so wird es schwach rot und geht beim Kochen langsam mit bräunlicher Farbe in Lösung. Man erhitzte etwa 1 Stunde und ließ dann längere Zeit stehen, wobei sich ein Brei sehr feiner, schwach rötlich gefärbter Nadeln abschied. Man wusch die Krystalle mit Wasser und krystallisierte einige Male aus Eisessig um. So wurden farblose, voluminöse Nadeln vom Schmp. 180° gewonnen.

0.1940 g Sb.t.: 0.5286 g CO_2 , 0.0762 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_7$. Ber. C 74.4, H 3.9.

Gef. \gg 74.3, \gg 4.3.

Dibenzoyl-dioxy-naphthofluoran. Die kalte blaue Lösung in 2 Mol. Kalilauge wurde mit überschüssigem Benzoylchlorid geschüttelt, wobei sich ein harziges grauweißes Produkt abschied, das nach längerem Waschen mit kaltem Wasser und Reiben krystallinisch wurde. Durch Umkrystallisieren aus wenig Pyridin wurden schöne, farblose Nadelsterne gewonnen, die abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure, später mit Wasser gewaschen wurden. Auch aus Eisessig erhält man farblose Nadeln, die sich aber nicht so gut farblos halten wie die aus Pyridin, sondern bald rötlich anlaufen.

0.1855 g Sbst. (bei 140° getrocknet): 0.5355 g CO_2 , 0.0683 g H_2O . —
0.1112 g Sbst.: 0.3213 g CO_2 , 0.0408 g H_2O .

$\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{O}_7$. Ber. C 78.7, H 3.7.

Gef. \gg 78.7, 78.8, \gg 4.1, 4.1.

Methylierung des Dioxy-fluorans. Hierbei entstehen verschiedene farblose und gefärbte Verbindungen, deren genaue Untersuchung mehr Material erfordert hätte als zur Verfügung stand. Bis-

her wurde nur eine farblose Verbindung rein erhalten, die nach Zusammensetzung und Eigenschaften der Dimethyläther₂ des Dioxy-naphthofluorans ist. Erhitzte man das Fluoran, in 2 Mol KOH enthaltendem Holzgeist gelöst, mit etwas mehr als 2 Mol Jodmethyl 4—5 Stunden unter Druck auf 100°, so wurde eine rote Lösung erhalten, die lange, glänzende, dunkelrot gefärbte Säulen abgeschieden enthielt. Man kochte diese mit verdünnter Natronlauge aus, wobei unverändertes Fluoran resp. dessen Monomethyläther mit blauer Farbe in Lösung gingen. Der getrocknete dunkelrote Rückstand wurde in siedendem Benzol unter Zusatz von etwas Methylalkohol gelöst, wobei man eine rote braun-fluoreszierende Lösung erhielt. Man versetzte heiß mit etwas Petroläther, wobei die gefärbten Körper sich zunächst abschieden; das nunmehr fast farblose Filtrat schied beim Konzentrieren farblose, meist sternförmig gruppierte Blättchen ab, die sich jedoch an der Luft etwas rot färbten. Beim Erhitzen wird die Substanz von 200° an stärker rot und zersetzt sich total gegen 293°. Auch aus wenig Nitrobenzol ist die Substanz gut zu krystallisieren, wobei farblose Nadelchen erhalten werden. Dieser farblose Dimethyläther ist halochrom. Mit Salzsäure übergossen, wird er rot, in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich eosinfarben mit starker feurig-roter Fluoreszenz; die schwach rosa gefärbte Eisessiglösung, die feurig fluoresciert, wird durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure tiefrot mit sehr starker Fluoreszenz.

Die aus Benzol krystallisierte Substanz enthält Krystallbenzol, das erst nach mehrstündigem Erhitzen auf 140° ausgetrieben wurde.

0.4658 g Subst. verloren dabei 0.0386 g Benzol = 8.3 %.

0.1137 g Subst. (nur im Vakuum getrocknet): 0.3307 g CO₂, 0.0512 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₅ + 1/2 C₆H₆ (499). Ber. C 79.3, H 4.6, Benzol 7.8.

Gef. > 79.34, > 5.0, > 8.3.

0.1144 g Subst. (bei 140° getrocknet): 0.3298 g CO₂, 0.0483 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₅ Ber. C 78.2, H 4.3.

Gef. > 78.6, > 4.7.

Methylierung von Dioxy-naphthofluoran mit Diazomethan. 2 g Fluoran wurden in 100 ccm Methylal gelöst und in diese Lösung aus 5 ccm Nitroso-methylurethan nach v. Pechmann hergestelltes Diazomethan unter Abkühlen eingeleitet. Die Lösung färbt sich dabei blau und scheidet blaugrüne Flocken ab, von denen abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat schied sich nach dem Abdampfen des meisten Methylals ein Gemisch von blauen und farblosen Kryställchen ab. Die blauen Partikel werden durch Zusatz von etwas Essigsäure rot. Das Gemisch wurde, wie bei der Methylierung mit Jodmethyl angegeben, getrennt, wobei derselbe farblose Dimethyläther gewonnen wurde.

Reduktion des Dioxy-naphthofluorans. Die blaugrüne alkalische Lösung des Fluorans wurde unter Erwärmen mit Zinkstaub versetzt, worauf die Farbe alsbald in braun umschlug. Diese braune Lösung oxydiert sich leicht wieder; setzt man Natriumhydrosulfit zu; so tritt vollständige Entfärbung ein und die Lösung ist haltbarer geworden. Die daraus mit schwefliger Säure gefällten Flocken färbten sich jedoch wieder etwas rot. Die trockne Substanz nahm man mit wenig Methylal auf, setzte Petroläther zu, filtrierte von abgetrennten roten Flocken ab und ließ das farblose Filtrat im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure stehen. Es kamen nach und nach schöne, aus Prismen bestehende Sterne oder Warzen zur Abscheidung, die nach mehrtägigem Stehen im Vakuum analysiert wurden.

0.1823 g Sbst : 0.5149 g CO₂, 0.0721 g H₂O.

C₂₈H₁₈O₅. Ber. C 77.4, H 4.1.

Gef. » 77.0, » 4.4.

Oxoniumsalze des Dioxy-naphthofluorans. Das Fluoran löst sich in konzentrierter Schwefelsäure orangefarben mit feurigroter Fluorescenz. Mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Überchlorsäure usw. bildet es relativ beständige Salze. Das salzsaure Salz verliert zwar beim Waschen mit Wasser etwas Säure, wird aber erst durch mehrmaliges Auskochen mit viel Wasser chlorfrei; es ist also das Fluoran basischer als z. B. Diphenylamin. Diese starke Basizität hängt wahrscheinlich mit der amphichinoiden Natur des Körpers zusammen, da z. B. salzsaures Fluorescein durch Wasser viel leichter dissoziiert.

Salzsaures Salz. Man erhält dieses durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Methylal- oder ätherische Lösung als scharlachroten, krystallinischen Niederschlag, der nach dem Waschen mit absolutem Äther und 24-stündigem Stehen im Vakuumexsiccator über Ätzkali analysiert wurde.

0.2216 g Sbst.: 0.0649 g AgCl.

C₂₈H₁₆O₅, HCl Ber. Cl 7.5. Gef. Cl 7.2.

Löst man das Fluoran in 70-prozentigem Alkohol heiß auf und setzt verdünnte Salzsäure hinzu, so scheidet die fuchsinrote Lösung, die braunrot fluoresziert, schöne metallglänzende, dunkle Säulen oder Nadelsterne ab, die mit salzsäurehaltigem Alkohol gewaschen und 3 Tage im Vakuumexsiccator über Ätzkali getrocknet, 6.7% Chlor ergaben; wurde die Substanz eine halbe Stunde bei 100° getrocknet, so ergab sie nur noch 6.4% Cl. Wie sich daraus ergibt, verliert der Körper schon beim langen Verweilen im Vakuum etwas Chlor. Das überchlorsaure Salz des Fluorans, durch gelindes Erwärmen mit 60-prozentigem HClO₄ gewonnen, scheidet sich aus absolutem Alkohol,

worin es fuchsinfarben mit starker eosinartiger Fluorescenz löslich ist, in dunkelroten, fast schwarzen Tafeln ab.

Azofarbstoffe aus 6.6'-Dioxy-naphthofluoran.

Bis-benzolazo-6.6'-dioxy-naphthofluoran. Man trägt 2 Mol Benzoldiazoniumchlorid in eine mit überschüssiger Soda hergestellte Lösung von 1 Mol Fluoran nach und nach unter guter Kühlung ein; es scheidet sich dann ein feiner, roter Niederschlag ab, den man absaugt, mit verdünnter Sodalösung, später mit Wasser auswäscht, trocknet und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. So gewinnt man feine, scharlachrote Nadeln, die mit Alkohol und Äther ausgewaschen und bei 130—140° getrocknet wurden.

0.1453 g Sbst.: 0.3987 g CO₂, 0.0503 g H₂O.

C₄₀H₂₄O₅N₄. Ber. C 75.0, H 3.7, N 8.7.

Gef. » 74.8, » 3.9.

Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol, Benzol, Äther, ziemlich in siedendem Nitrobenzol und Pyridin; sie ist unlöslich in kohlen-saurem Alkali, sowie auch in verdünnter Kalilauge und Ammoniak, während alkoholische Kalilauge mit gelbgrüner Farbe leicht löst. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich fuchsinfarben.

Bis-*p*-toluolazo-6.6'-dioxy-naphthofluoran. Wird ebenso dargestellt wie die vorige Substanz; sie krystallisiert aus siedendem Nitrobenzol in schönen tiefroten Blättchen, aus Pyridin in roten Nadelsternen und verhält sich durchaus analog wie Bis-benzolazo-6.6'-dioxy-naphthofluoran. Beide Azofarbstoffe zeigen keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich langsam unter Dunkelfärbung beim Erhitzen über 300—350°.

0.1592 g Sbst. (bei 140° getrocknet): 11.4 N (17°, 734 mm).

C₄₂H₂₈O₅N₄. Ber. N 8.34. Gef. N 8.14.

Bis-*p*-nitrobenzolazo-6.6'-dioxy-naphthofluoran.

Man trägt 2 Mol *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid (aus *p*-Nitrilanilin) in die sodaalkalische Lösung von 1 Mol Fluoran unter Rühren ein. Der schwer lösliche Niederschlag, mit Soda und Wasser gewaschen, wurde sorgfältig getrocknet und aus siedendem Chinolin umkrystallisiert, woraus man zarte, voluminöse, tiefrote Nadeln erhielt, die abgesaugt und zunächst mit verdünnter Essigsäure, dann mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen wurden. Die Substanz ist sehr schwer löslich in den meisten üblichen Lösungsmitteln; aus Pyridin sowie auch aus Nitrobenzol scheidet sie sich schleimig ab. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt sie eine eosinfarbige Lösung, woraus mit Wasser sich rote Flocken abscheiden. Die Substanz wird beim Übergießen mit Kalilauge dunkelblau, ohne sich erheblich zu lösen; in alkoholischer Kalilauge löst sie sich blauviolett. Auch beim Übergießen mit konzentrierter Salzsäure wird die Substanz violettblau, ohne sich zu lösen.

0.1891 g Sbst.: 18.7 ccm N (17°, 741 mm).

C₄₀H₂₂O₅N₄. Ber. N 11.6. Gef. N 11.45.

In ähnlicher Weise wurde Bis-*p*-chlorbenzolazo-6.6'-dioxynaphthofluoran erhalten. Der Farbstoff bildet ein ziegelrotes, krystalinisches Pulver, das in alkoholischer Kalilauge mit gelbgrüner Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure mit carminroter Farbe löslich ist. Die Analyse des aus Nitrobenzol umkrystallisierten Produkts ergab für den Disazofarbstoff stimmende Zahlen.

0.1960 g Sbst.: 13.4 ccm N (20°, 745 mm). — 0.0833 g Sbst.: 2.29 $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₄₀H₃₂O₅N₄Cl₂. Ber. N 7.90, Cl 10.01.

Gef. » 7.69, » 9.73.

Bei dieser Untersuchung erfreuten wir uns der ausgezeichneten Hilfe von Dr. Philipp Fischer, wofür wir ihm bestens danken.

Erlangen und Höchst a. M.

182. Alfred Kirpal und Theodor Bühn: Methoxyl-Bestimmung schwefelhaltiger Verbindungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Deutschen Universität Prag.]

(Eingegangen am 19. März 1914.)

Die elegante Methode der Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel hat bisher bei schwefelhaltigen Verbindungen völlig versagt. Durch die Einwirkung siedender Jodwasserstoffsäure auf schwefelhaltige, organische Substanz entsteht Schwefelwasserstoff, welcher das Niederfallen von Schwefelsilber neben Halogensilber in der Vorlage zur Folge hat, aber auch dann, wenn die halogenalkyl-haltigen Dämpfe vor Passieren der alkoholischen Silberlösung vollständig von Schwefelwasserstoff befreit wurden, konnte, nach Versuchen von Zeisel¹⁾, kein brauchbares Analysenresultat erzielt werden. Die Methoxyl-Bestimmung schwefelhaltiger Verbindungen gab stets einen geringeren Wert als der Theorie entsprach.

Um dieses Verhalten zu erklären, hat man die Bildung von Mercaptanen neben Schwefelwasserstoff angenommen und in deren Entstehen seither ein prinzipielles Hindernis für die Anwendung der Zeiselschen Methode bei schwefelhaltigen Verbindungen gesehen. Demzufolge hat Kaufler²⁾ den Vorschlag gemacht, bei Methoxyl-Bestimmungen derartiger Substanzen zunächst mit Lauge zu verseifen, den gebildeten Alkohol durch Destillation von der Substanz zu trennen und auf Jodwasserstoffsäure einwirken zu lassen.

¹⁾ M. 7, 409 [1886]; siehe auch Lindsey und Tollens, A. 267, 359 [1892].

²⁾ M. 22, 1105 [1901].