497. C. Graebe: Ueber Benzoingelb.

(Eingegangen am 26. November.)

Im Anschluss an seine Arbeiten über Ketonfarbstoffe hatte René Bohn schon 1890 die Beobachtung gemacht, dass durch Condensation von Benzoïn mit Gallussäure ein gelber Beizenfarbstoff entsteht, welcher später den Namen Benzoingelb erhielt und auf welchen der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ein Patent (23. April 1897) ertheilt wurde¹⁾. Trotz seiner guten Färbereigenschaften hat sich derselbe in die Technik nicht eingeführt, da seine Herstellungskosten zu hoch sind.

In wissenschaftlicher Beziehung erschien es interessant, die Zusammensetzung und Constitution dieses neuen Farbstoffs zu ermitteln, und habe ich, in Folge einer freundlichen Aufforderung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, der ich auch die nöthigen Präparate verdanke, diese Untersuchung übernommen. Aus den Analysen hat sich nun ergeben, dass das Benzoingelb aus einem Molekül Benzoïn und einem Molekül Gallussäure unter Verlust von drei Molekülen Wasser entsteht. Die Zusammensetzung des Acetylderivats zeigt, dass es zwei Hydroxyle enthält, und sein Verhalten gegen Zinkstaub, dass es sich vom Anthracen herleitet. Diese Thatsachen haben mich zu der Ansicht geführt, dass dem Benzoingelb folgende Constitutionsformel zukomme:

Es enthält hiernach, ausser den drei Ringen des Anthrachinons, noch einen Furfuranring. Das Vorhandensein zweier benachbarter Hydroxyle entspricht dem Charakter eines Beizenfarbstoffs. Die Bildung aus Benzoïn und Gallussäure unter dem Einfluss der concentrirten Schwefelsäure führt ungezwungen zu obiger Formel und zwar am einfachsten, wenn man annimmt, dass bei der Condensation das Benzoïn entsprechend der folgenden tautomeren Formel als zweiatomi-ger Alkohol (Stilbendiol) wirke.

Da die chromphore Gruppe, CO, nur einmal vorhanden ist, so bildet das Benzoingelb wie das Trioxybenzophenon gelbe Lacke.

¹⁾ D. R.-P. 95739; Auszug Chem. Centralblatt 1898, I, 870.

Zur Darstellung des Benzoïngelbs wird, wie in dem citirten Patent angegeben ist, Benzoïn in eine Auflösung von Gallussäure in Schwefelsäure von 66° B. bei einer Temperature von 0–5° eingetragen und während 24 Stunden gerührt. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich der gebildete Farbstoff aus.

Das trockne Benzoïngelb bildet ein gelbes Pulver, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist und sich am besten aus einem Gemenge von Alkohol und Essigsäure krystallisiren lässt. Man erhält gelbe Nadeln, welche sich nicht schmelzen und sublimiren lassen. Beim Erhitzen auf etwa 250° tritt Zersetzung unter Verkohlung und Sublimation von etwas Benzoësäure ein. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz.

In Natriumcarbonat löst sich Benzoïngelb sehr schwierig mit gelber und in Aetznatron leicht mit rother Farbe. Der technische Farbstoff hinterlässt beim Verbrennen etwas Asche, von der er durch Krystallisation nur schwer vollständig zu trennen ist, wie dies bei der zur Analyse 1 benutzten Substanz der Fall war. Vollkommen aschenfrei wurde das Benzoïngelb durch Regeneriren aus dem Acetylderivat erhalten (Analyse 2).

0.1528 g Sbst.: 0.4270 g CO₂, 0.0526 g H₂O.

0.1466 g Sbst.: 0.4130 g CO₂, 0.0520 g H₂O.

C₂₁H₁₂O₄. Ber. C 76.83, H 3.66.

Gef. » 76.21, 76.82, » 3.82, 3.90.

Das Acetylderivat, C₂₁H₁₀O₄(CH₃CO)₂, bildet, wie im Patent angegeben ist, Nadeln, welche bei 237° schmelzen. Es ist etwas heller gelb gefärbt als das Benzoïngelb und auch in Alkohol und Essigsäure leichter löslich. Beim Kochen mit Aetznatron wird Benzoïngelb regenerirt, doch letzteres dabei zum Theil weiter zersetzt. Man verwandelt es am einfachsten in Benzoïngelb, wenn man es in kochendem Alkohol löst und dann einige Zeit mit etwas Ammoniak kocht.

Die Analyse zeigt, dass zwei Acetylene in demselben enthalten sind.

0.2208 g Sbst.: 0.5886 g CO₂, 0.0778 g H₂O.

0.1526 g Sbst.: 0.4086 g CO₂, 0.0536 g H₂O.

C₂₅H₁₆O₆. Ber. C 72.81, H 3.88.

Gef. » 72.70, 73.02, » 3.91, 3.90.

Von Salzen ist das Bleisalz am geeignetsten zur Analyse. Auf Zusatz einer Lösung von essigsaurem Blei zu in Alkohol gelöstem Benzoïngelb wird ein rother Niederschlag erhalten, der in Alkohol und Wasser unlöslich ist. Das bei 150° getrocknete Salz gab Zahlen, welche zeigen, dass zwei Wasserstoffatome durch Blei ersetzt werden.

0.3348 g Sbst.: 0.1812 g SO₄Pb.

C₂₁H₁₀O₄Pb. Ber. Pb 38.72. Gef. Pb 38.05.

Benzoïngelb liefert beim Glühen mit Zinkstaub als einziges festes Product Anthracen, welches bei einmaligem Krystallisiren bei 212° schmolz und bei nochmaliger Reinigung den corrigirten Schmelzpunkt $217^{01)}$ zeigte. Alle Eigenschaften, wie Umwandlung in Anthrachinon und in das Pikrat, beweisen, dass reines Anthracen vorlag. Auch wurde das einmal krystallisirte Product analysirt, um zu ermitteln, ob nicht doch vielleicht ein sauerstoffhaltiger Körper beigemengt sei, was aber nicht der Fall ist.

Oxydation des Benzoïngelbs mittels Salpetersäure. Erwärmt man den Farbstoff gelinde mit Salpetersäure von 1.3 spec. Gewicht, so tritt sofort starke Reaction ein; es bildet sich anfangs eine dunkelbraune Substanz, die dann unter Entfärbung in Lösung geht. Nach dem Ausziehen mit Aether wurde ein Gemisch von annähernd gleichen Theilen Benzoësäure und Phtalsäure erhalten. Dieses Resultat bestätigt obige Annahme über die Constitution des Benzoïngelbs. Die Oxydation verläuft wie beim Alizarin, welches bekanntlich durch Salpetersäure in Phtalsäure verwandelt wird. Auch beim Benzoïngelb wird der die Hydroxyle enthaltende Kern zerstört, der sauerstofffreie Ring des Anthracens liefert die Phtalsäure und das aus dem Benzoïn stammende Phenyl die Benzoësäure.

Beim Schmelzen des Benzoïngelbs mit Aetznatron über 200° tritt Zersetzung ein. Bei 250° war nach einer halben Stunde aller Farbstoff verwandelt. Aus der Schmelze wurde neben etwas braungefärbter Substanz nur Benzoësäure erhalten.

Fügt man Brom zu in Chloroform suspendirtem Benzoïngelb, so wird dieses sofort in eine intensiv rothgefärbte Substanz verwandelt; Bromwasserstoff tritt hierbei nicht auf. Dass ein Additionsproduct entsteht, beweist auch die Analyse. Man kann diese rothe Verbindung daher als Dibromid des Benzoïngelbs bezeichnen. Es wurden bei diesen Versuchen für ein Molekül des Farbstoffs etwas mehr, als zwei Atome Brom genommen und die Substanz ohne weitere Reinigung lufttrocken analysirt.

0.1986 g Sbst.: 0.3756 g CO_2 , 0.0412 g H_2O .

0.2548 g Sbst.: 0.1928 g Ag Br.

$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Br}_2$. Ber. C 51.55, H 2.45, Br 32.75.

Gef. » 51.56, » 2.30, » 32.10.

In heissem Eisessig ist das Dibromid löslich und krystallisirt daraus unverändert. Alkohol bewirkt dagegen Zersetzung; die Lösung wird schmutzig-grünbraun. Alkalien lösen es mit rother Farbe. Es schmilzt unter Zersetzung bei $221-222^{\circ}$, nachdem vorher bei etwa 150° die Farbe gelbroth geworden ist.

¹⁾ Der corrigirte Schmelzpunkt vollkommen reinen Anthracens liegt, wie Ann. d. Chem. 247, 264, angegeben ist, bei 217° .

Da viele Furfuranderivate, wie z. B. Cumarone, leicht Bromadditionsproducte bilden, so darf obiges Verhalten als weitere Stütze für die Constitutionsformel des Benzoëingelbs angeführt werden. Das Dibromid des Benzoëingelbs wäre demnach in folgender Weise zu formuliren:

Dass es intensiver gefärbt ist, als das Benzoëingelb, hat wohl seinen Grund in dem höheren Molekulargewicht. Behandelt man das acetylrte Benzoëingelb in gleicher Weise, d. h. bei gewöhnlicher Temperatur und in Chloroform, mit Brom, so bildet sich kein bromhaltiges Derivat.

Beim Erwärmen von Benzoëingelb in alkoholischer Lösung mit freiem oder salzsaurem Hydroxylamin war keine Veränderung eingetreten. Als Acetylbenzoëingelb, in Alkohol gelöst, mit freiem Hydroxylamin und bei einem anderen Versuch mit salzsaurem Hydroxylamin mehrere Stunden gekocht wurde, hatte sich gleichfalls kein stickstoffhaltiger Körper gebildet, dagegen war das Acetylderivat in Benzoëingelb zurückverwandelt worden. Mit dem so erhaltenen Material ist obige Analyse (2) ausgeführt.

Eine sehr eigenthümliche Umwandlung erleidet das Benzoëingelb beim Kochen mit Nitrobenzol. Anfangs löst sich der Farbstoff auf, dann beginnt die Ausscheidung feiner Nadeln von gelbbrauner Farbe. Der neue Körper unterscheidet sich auf das Charakteristischste vom Benzoëingelb. Er ist in Alkalien unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit blauer Farbe und äusserst intensiver rother Fluorescenz. Wegen dieser starken Fluorescenz ist die blaue Farbe nur bei Lösungen, die wenig des gelbbraunen Körpers enthalten, sichtbar, sonst erscheinen sie roth. In allen organischen Lösungsmitteln ist diese Verbindung fast unlöslich, nur Phenol löst sie beim Kochen etwas mit orangerother Farbe, aber kaum in der Kälte. Es war daher nicht möglich, eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung auszuführen.

Den Analysen nach, enthält obige Verbindung ein Molekül Wasser weniger als Benzoëingelb. Sie ist nicht stickstoffhaltig.

1. 0.1710 g Sbst.: 0.5070 g CO₂, 0.0546 g H₂O.

2. 0.1964 g Sbst.: 0.5816 g CO₂, 0.0608 g H₂O.

C₂₁H₁₀O₃. Ber. C 81.27, H 3.23.

Gef. » 80.86, 80.75, » 3.54, 3.46.

Vermuthlich ist aber das Molekül ein complicirteres, da der Körper so unlöslich ist. Er entsteht auch, aber weniger reichlich,

beim Kochen von Benzoëgelb mit Naphtalin. Beim Glühen der Verbindung $C_{31}H_{10}O_3$ mit Zinkstaub wurde nichts erhalten.

Bei vorstehender Arbeit bin ich auf's Beste von meinem Assistenten Hrn. J. Buenzod unterstützt worden.

Genf, Universitätslaboratorium.

498. Oskar Blank und H. Finkenbeiner: Ueber eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Formaldehyd.

(Eingegangen am 29. November.)

Das früher zur Bestimmung von Formaldehyd allgemein übliche Verfahren, denselben mit Ammoniak zu titrieren, liefert von mehreren in der Technik angewandten Methoden, die unter sich übereinstimmen, abweichende Resultate; bei 20—40-proc. Formaldehydlösung findet man nach der Ammoniakmethode etwa 1.5 pCt. weniger.

Ein neues Verfahren, welches auf der Oxydation von Formaldehyd mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung zu Ameisensäure und dem Zurücktitrieren der nicht verbrauchten Natronlauge beruht, giebt mit den erwähnten technischen Methoden genau übereinstimmende Zahlen. Die Bestimmung wird folgendermaassen ausgeführt:

3 g der zu prüfenden Formaldehydlösung (bei festem Formaldehyd 1 g) werden in einem Wägegläschen abgewogen und in 25 ccm (bei stärkerer als 45-procentiger Lösung 30 ccm) doppelt-normaler Natronlauge, welche sich in einem hohen Erlenmeyer-Kolben befindet, eingetragen. Gleich darauf werden allmählich (in etwa 3 Minuten) 50 ccm reines Wasserstoffsuperoxyd¹⁾ von 2.5—3 pCt. durch einen Trichter (um Verspritzen zu verhindern) hinzugefügt. Nach 2 bis 3 Minuten langem Stehenlassen wird der Trichter mit Wasser²⁾ gut abgespült und die nicht verbrauchte Natronlauge mit doppelt-normaler Schwefelsäure zurücktitriert. Als Indicator wurde Lakmustinctur³⁾ angewandt. Bei Bestimmung verdünnterer als 30-procentiger Lösung muss man zur Vervollständigung der Reaction etwa 10 Minuten nach Zugabe des Wasserstoffsuperoxyds stehen lassen.

¹⁾ Das Wasserstoffsuperoxyd ist auf Säuregehalt zu untersuchen und eventuell ein solcher in Rechnung zu ziehen.

²⁾ Bei genauen Bestimmungen ist darauf zu achten, dass das Wasser durch Auskochen vorher kohlensäurefrei gemacht wird.

³⁾ Bei Herstellung der Lakmustinctur müssen die rothvioletten Farbstoffe durch Ausziehen mit Alkohol entfernt werden, da sonst der Umschlag nicht scharf ist.