

255. C. Liebermann: Ueber Naphtazarin.

(Vorgetragen vom Verf.)

Der Farbstoff, welchen Roussin 1861 beim Erhitzen von Binitronaphtalin mit Zink und Schwefelsäure bei 200° gewonnen und für Alizarin angesehen hatte, erhielt, nachdem die Verschiedenheit beider Farbstoffe festgestellt war, von E. Kopp den Namen Naphtazarin, um gleichzeitig seinen Ursprung aus dem Naphtalin und seine Aehnlichkeit mit Alizarin anzudeuten.

Da die eigenthümliche Reaction, welcher diese Substanz ihren Ursprung verdankt, sich mit ähnlichem Erfolg auch bei andern Nitroverbindungen z. B. dem Isobinitroanthrachinon*) (Fritzsche's Isobinitrooxyphenol) anwenden lässt, so war ich begierig, genauer Einsicht in die chemische Natur des von Roussin erhaltenen stickstofffreien und sublimirbaren Farbstoffs zu erlangen.

Bei seiner Darstellung verfährt man nach Roussin's Vorschrift und mit Zugrundelegung folgender Verhältnisse: Man erhitzt in einer 2 Liter fassenden Porzellanschale 400 Gr. conc. Schwefelsäure, der 40 Gr. rauchende zugesetzt worden, im Sandbade auf 200° C, und trägt in Portionen von 5 Gr. 40 Gr. Binitronaphtalin abwechselnd mit kleinen Mengen Zink, wovon man im Ganzen 10 — 15 Gr. verbraucht, ein. Die Temperatur darf nur wenige Grade über 200° steigen, und soll nicht unter 195° sinken. Ein heftiges Aufbrausen begleitet die Reaction, welche beendet ist, sobald eine Probe der Flüssigkeit sich in kochendem Wasser mit violetter Farbe löst, und die filtrirte Lösung beim Erkalten schleimige Farbstoffflocken abscheidet. Man kocht mit 1600 Gr. Wasser auf und filtrirt heiss durch ein Faltenfilter von einer meist bedeutenden Menge einer nicht näher untersuchten schwarzen Substanz, welche bei wiederholtem Auskochen noch neue Mengen Farbstoff liefert. Aus dem Filtrat scheidet sich der Farbstoff gallertartig aus. Man wäscht ihn gut aus, trocknet und sublimirt in einem grösseren Porzellantiegel, wobei ein Theil der Substanz verkohlt. Auch so noch bleibt die Ausbeute an sublimirtem Farbstoff dem angewandten Binitronaphtalin gegenüber sehr gering.

Bei niedriger Sublimationstemperatur erhält man nur kleine rothbraune Krystalle; bei etwas höherer aber bilden sich lange, den ganzen Tiegel durchsetzende Nadeln von ungemein lebhaftem grünem Metallglanz, die sich häufig zu federbartähnlichen Formen zusammenlagern. Sie zeigen hierin, mit Ausnahme der Farbe ein dem Alizarin völlig gleiches Verhalten.

*) Mit Graebe gemeinschaftlich habe ich angegeben, dass Anthrachinon mit concentrirter Schwefelsäure und wenig Salpetersäure erhitzt, einen rothen Farbstoff liefert. Hierbei bildet sich zunächst Isobinitroanthrachinon, welches bei stärkerem Erhitzen in Schwefelsäure (mit oder ohne Zink) den Farbstoff giebt.

Das Naphtazarin trägt noch in vielen anderen Reactionen, in seinen farbigen Fällungen, dem Anfärben der Beizen, sowie Lösungsmitteln gegenüber eine gewisse Familienähnlichkeit mit dem Alizarin zur Schau, nur sind die Farbtöne, namentlich des sublimirten Farbstoffes, von denen, welche Alizarin zeigt, so verschieden, dass man über die frühere Verwechslung beider erstaunt. Mit Baryt- und Kalkwasser erhält man schön violettblaue Fällungen, Thonerde giebt einen karmoisinrothen, basisch essigsäures Blei einen blauen, Eisenoxyd einen schwarzen Niederschlag. Ammoniak löst das Naphtazarin mit himmelblauer, bei längerem Stehen röthlichviolett werdender Farbe; concentrirte Schwefelsäure giebt in der Kälte eine prachtvoll fuchsinrothe Lösung, aus der Wasser rothe Flocken fällt. In kochendem Wasser ist es nur schwer löslich, leichter mit rother Farbe in Alkohol, woraus es sehr gut krystallisirt.

Meine Analysen ergaben $C_{10}H_6O_4$ als Formel des Naphtazarins, abweichend von Roussin's Resultaten, welcher einen um $1,3\frac{0}{100}$ abweichenden und zwar niedrigeren H-Gehalt angiebt. Ich vermag diese Differenz unsrer Bestimmungen nicht zu erklären, doch hat Roussin nicht mitgetheilt, ob er den sublimirten oder den nicht sublimirten Farbstoff analysirte. Bei der Reduction mit glühendem Zinkstaub erhielt ich Naphtalin.

Danach ist Roussin's Farbstoff Bioxynaphtochinon, er steht zum Naphtalin in demselben Verhältniss, wie das Alizarin zum Anthracen, er ist das Alizarin der Naphtalinreihe;



eine Thatsache, die wegen des Irrthums, zu welchem das Naphtazarin Anlass gab, nicht ohne Interesse sein dürfte.

Welchem der beiden isomeren Binitronaphtaline das Naphtazarin seine Entstehung verdankt, habe ich bisher nicht nachgewiesen, da ich zur Darstellung ein Gemisch beider anwandte, wie man es nach Troost's Methode aus Mononitronaphtalin erhält.

Nach Persoz's Angaben entsteht ein dem Roussin'schen ähnlicher, wahrscheinlich mit demselben identischer Farbstoff beim Erhitzen von Binitronaphtalin mit Schwefelsäure allein, nur liegt die Reactionstemperatur bedeutend höher. Hiernach wäre die Schwefelsäure im Stande, bei höherer Temperatur Nitrogruppen zu eliminiren, während umgekehrt die Salpetersäure z. B. bei der Darstellung der Pikrinsäure aus Phenolsulfosäure oder des Binitronaphtols aus Naphtolsulfosäure den Schwefelsäurerest ausstösst. Die Wirkung des Zinks beruht darauf, dass die Nitrogruppen reducirt und alsdann leichter entfernt werden, wie aus dem leichten Uebergang der beiden

Amidgruppen in Martius und Griess Base aus Binitronaphtol*) in die Chinongruppe schon länger bekannt. Die geringe Menge des verbrauchten Zinks lässt schliessen, dass die Reduction nicht bis zu Amid- resp. Imid-, sondern vielleicht nur bis zu Nitrosogruppen geht. Danach ist es möglich, dass man aus Seminanaphtalidin oder aus Ninaphtylamin in leichterer Weise Naphtazarin erhält.

Nach dieser Erklärung der Reaction darf es nicht auffallen, dass beim Entstehen des Naphtazarin neben der Reduction eine Oxydation stattfindet, welche 2 Wasserstoffatome des Naphtalinkerns in Hydroxyl überführt.

256. Ad. Lieben: Ueber die Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol.

(Eingegangen am 17. November.)

Vor mehr als 12 Jahren habe ich eine Arbeit über die Einwirkung von Chlor auf wässrigen Alkohol**) veröffentlicht, die hauptsächlich die Erforschung der Natur des schweren Salzäthers zum Zweck hatte. Es ergab sich, dass die mit diesem Namen belegte ölige Flüssigkeit, welche sich bekanntlich aus mit Chlor behandeltem Alkohol durch Wasserzusatz ausscheidet, zum grossen Theil aus Chlor-substitutionproducten des Acetals, besonderes Dichloracetat, besteht. Diese Untersuchungen haben ferner die Existenz des Trichloracetals***) sehr wahrscheinlich gemacht und mich zur vermuthungsweise Aufstellung einer Theorie über die Einwirkung von Chlor auf Alkohol und über die Entstehung des Chlorals†) geführt. Seitdem hat Paternò††) das Trichloracetal kennen gelernt und gezeigt, dass es durch Spaltung Chloral liefern kann. Meine Hypothese über die Entstehung des Chlorals erhielt dadurch eine neue Stütze.

Mir selbst war jedoch in der Reaction des Chlors auf Alkohol noch Mancherlei unklar und ich habe mich daher ab und zu immer wieder mit diesem Gegenstande beschäftigt. Obgleich nun meine

*) Beim Erwärmen von Binitronaphtol mit concentrirter Schwefelsäure findet eine heftige Gasentwicklung statt.

**) Annal. d. Chimie et de Physique (3) LII. p. 313.

***) Es ist ein Irrthum, der offenbar aus einem Missverständniss beim Lesen meiner Abhandlung entsprungen ist, wenn in mehreren neuen Handbüchern (z. B. Kekulé's, Erlenmeyer's etc.) die Entdeckung des Trichloracetals Dumas zugeschrieben wird. Dumas hatte von der Existenz der zuerst von mir gefundenen gechlorten Acetale in mit Chlor behandeltem Alkohol gar keine Kenntniss. Ich habe dort nur hervorgehoben, dass Dumas's alte Analysen, die er mir damals freundlichst mittheilte und die er selbst nie zu interpretiren versuchte, sich in Folge meiner Arbeit sehr gut erklären liessen.

†) l. c. p. 326.

††) Compt. rend. LXVII, p. 765.