

schaften dieses Körpers, welche zwischen dem dreifach gechlorten Acetal $\text{CCl}_3\text{-CH}=\text{(C}_2\text{H}_5\text{O)}_2$ und dem dreifach gechlorten Aethylidenchlorid $\text{CCl}_3\text{-CHCl}_2$ in der Mitte liegen, sehr natürlich gefunden, denn ein solcher Körper muss in seinen Eigenschaften sich dem einen und dem anderen dieser Körper nähern.

Es giebt ausserdem einen diesem Producte analogen Körper. Hr. Victor Meyer*) hat im vergangenen Jahre die entsprechende Essigsäureverbindung $\text{CCl}_3\text{-CHCl-(C}_2\text{H}_5\text{O-O)}$ beschrieben und dieselbe, um sie zu reinigen, einer viel energischeren Behandlung unterworfen, welche viel mehr geeignet war Zersetzung zu bewirken, als die, welche ich angewendet habe, denn er hat sein Product mit Natronlösung gewaschen. — Sind das nicht Thatsachen, welche, wenn sie die Zweifel des Hrn. Jacobsen an der Richtigkeit meiner Behauptungen nicht aufzuheben im Stande waren, ihn doch hätten veranlassen sollen, die Frage etwas genauer zu prüfen, im Falle er, was natürlicher und vernünftiger gewesen wäre, meine Versuche nicht wiederholen wollte, um den Körper darzustellen.

Ich behaupte die Richtigkeit von dem, was ich neulich veröffentlicht habe.

Louvain, Mai 1871.

130. A. A. de Aguiar u. Al. G. Bayer: Zur Geschichte des Naphtazarins.

Zweite Mittheilung.

(Eingegangen am 5. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In unserer früheren Mittheilung**) gaben wir eine Formel der Naphtazarinbildung, der zu Folge dasselbe direct, unter Austritt von Stickstoff, aus dem Dinitronaphtalin entstehen sollte; zwei der Sauerstoffatome beider Nitrogruppen sollten die Oxydation des Wasserstoffs zu Hydroxyl, die anderen zwei die Chinonbildung veranlassen. Die Analyse der bei dieser Reaction auftretenden Gase würde uns, so glaubten wir, die nöthigen Stützpunkte für die Richtigkeit dieser Hypothese geben. — Ein kleiner Apparat setzte uns in den Stand, dieselben rein aufzufangen, und alsbald erkannten wir, wie auch schon Roussin fand, die grossen Quantitäten von schwefliger Säure, welche bei dieser Reaction entbunden werden.

So erhielten wir z. B. aus 4 Grm. Dinitronaphtalin, mit Schwefelsäure bei 200° bis zur völligen Umwandlung in Naphtazarin be-

*) Diese Berichte III. S. 447.

**) Ibid. IV. S. 2.

handelt	450 CC. Gas.
Nach der Absorption der schwefligen Säure blieben noch	61 „ „
Dieser Rückstand bestand aus Kohlenoxyd	29.3 „ „
und Stickstoff	31.7 „ „

Ersteres wurde durch Kupferchlorür absorbirt, der bleibende Stickstoff aber im Eudiometer auf seine Reinheit geprüft.

100 Vol. dieses Gases enthalten daher SO ₂ . . .	86.45
N	7.01
CO	6.54.

Das Kohlenoxyd ist nur ein Product totaler Zerstörung und steht, wie später gezeigt werden soll, in genauem Zusammenhange mit einer kleinen Menge eines kohligen Rückstandes, welcher abgeschieden wurde. Wie man aus obiger Analyse sieht, hat der Versuch unsere Ansicht nicht bestätigt. Immer betrug der Stickstoff nur wenige Procente des erhaltenen Gases, so dass wohl obige Erklärung der Reaction nicht zugelassen werden kann, welche auch neueren von uns gemachten Erfahrungen widerspricht. Jedoch können wir uns noch nicht entschliessen, den Verlauf der ganzen Reaction in eine bestimmte Form zu fassen, werden aber nächstens darauf zurückkommen.

Es sollen nun Bildung und Eigenschaften eines Körpers beschrieben werden, welcher als steter Begleiter des Naphtazarins unsere Aufmerksamkeit in gewissem Grade fesselte: Der schwarze Körper, dessen wir in unserem früheren Aufsätze erwähnten. Bei allen unseren Versuchen wandten wir nur Schwefelsäure allein an; das Zink schien nur die Zeitdauer der Reaction zu beeinflussen. Die erkaltete schwefelsaure Lösung wurde in Wasser eingetragen und der schwärzliche Niederschlag von der blauvioletten Flüssigkeit abfiltrirt. Er wurde öfters mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser ausgekocht, wobei viel Ammoniak in Lösung geht, auf einem Filter gesammelt und in Natronlauge gelöst. Bei der Filtration dieser alkalischen Flüssigkeit blieb oft eine kleine Menge einer kohligen Substanz zurück, welche jedenfalls die Reste eines unvollständig zerstörten Naphtalinatoms, unter Ausscheidung des in den Gasen aufgefundenen Kohlenoxyds bildet.

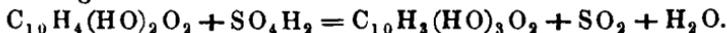
Die alkalische Lösung wird mit Schwefelsäure gefällt, der entstehende Niederschlag mit heissem Wasser gut ausgewaschen und bei 100° getrocknet. So dargestellt enthält dieser Körper keinen Stickstoff mehr, oder nur kleine Mengen desselben; den Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen zufolge ist er Trioxynaphtochinon C₁₀H₃(HO)₃O₂.

I. Trioxynaphtochinon aus Dinitronaphtalin:

Substanz . . .	0.29015
CO ₂	0.617
H ₂ O	0.0775.

Seine Formel wird noch mehr bestätigt durch die Synthese des-

selben, welche wir durch Einwirkung von Schwefelsäure auf reines Naphtazarin bewerkstelligten. Er bildet sich bei dieser Reaction unter Entbindung von schwefliger Säure, und könnte man diesen Vorgang durch folgende Formel ausdrücken:



II. Trioxynaphtochinon aus Naphtazarin:

Substanz . . .	0.27885
CO ₂ . . .	0.599
H ₂ O . . .	0.071.

Eigenschaften, Löslichkeit in verschiedenen Mitteln, äusseres Aussehen, so wie die Analysen beider Körper, geben Zeugniß für die Identität beider ab. Getrocknet zeigt das Trioxynaphtochinon einen röthlich-metallischen Glanz, ist in diesem amorphen Zustand unsublimirbar, löst sich in Alkalien mit schmutzig blauvioletter Farbe; färbt heisses Wasser schwach röthlich, ist in heissem Eisessig-Alkohol etwas löslicher. Bei der Reduction desselben mit Zinkstaub erhielten wir Naphtalin.

Bei einer Operation, welche jedenfalls zu weit geführt wurde, resultirte auf dieselbe Art gereinigt, ein Körper, dessen äussere Eigenschaften von dem eben beschriebenen wenig abweichen, dessen Kohlen- und Wasserstoffgehalt aber niedriger gefunden wurde. Wir nehmen keinen Anstand ihn als ein Gemisch von Tri- und Tetraoxynaphtochinon anzusehen; die Bildung letzterer Verbindung hätte nichts Auffallendes, da die bei der Darstellung des Naphtazarins am Ende der Operation entweichende, fast reine schweflige Säure auf eine Substitution von Hydroxyl hinzudeuten scheint.

III. Gemisch aus Tri- und Tetraoxynaphtochinon:

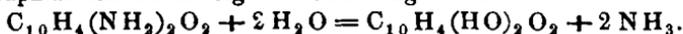
Substanz . . .	0.3185
CO ₂ . . .	0.650
H ₂ O . . .	0.078.

Berechnet:		Gefunden:		
$C_{10}H_3(HO)_3O_2$	$C_{10}H_2(HO)_4O_2$	I.	II.	III.
C . . = 58.25	— . . . 54.06	57.99	58.58	55.66
H . . = 2.91	— . . . 2.70	2.98	2.82	2.72.
O . . = 38.84	— . . . 43.24	—	—	—

Die vorhin erwähnte blaue Flüssigkeit zeigt ein merkwürdiges Verhalten. Wie bekannt, lässt sie durch Kochen Naphtazarin fallen; doch geht diese Bildung auch in der Kälte schon langsam vor sich, während die Farbe in Roth übergeht. In dieser blauen Lösung ist jedenfalls noch kein fertiges Naphtazarin vorhanden; es lässt sich in derselben nur wenig Ammoniak nachweisen, während nach dem Kochen ziemliche Mengen vorhanden sind. — Entfernt man aus derselben die Schwefelsäure durch kohlen-sauren Baryt, so bleibt eine blauviolette neutrale Flüssigkeit, welche (natürlich nach Entfernung

des gelösten kohlen-sauren Salzes) Baryt enthält. Säuert man nun diese Flüssigkeit an, so bleibt sie blau, ein Zeichen, dass diese Farbe nicht dem durch die Vermittelung des kohlen-sauren Salzes gelösten Naphtazarin zuzuschreiben ist. Beim Erhitzen derselben geht jedoch die Farbe in roth über, Ammoniak wird gebildet, und Naphtazarin ist durch alle charakteristischen Reactionen nachweisbar.

Ob dieser sehr schwer zu isolirende Körper eine Azo- oder eine amidirte Verbindung ist, können wir bislang nicht entscheiden; die auffallend starke Reduction, welche die Schwefelsäure bei 200° auf Dinitronaphtalin ausübt, lässt das letztere schliessen. Salpetersäure konnten wir niemals in der Flüssigkeit, eine Stickstoffsauerstoffverbindung nie in den Gasen nachweisen. Würde man diesen Körper also als Diamidonaphtochinon auffassen, so könnte man seine Umbildung zu Naphtazarin durch folgende Gleichung ausdrücken:



Lässt man die barythaltige angesäuerte Lösung derselben oder selbst die ursprüngliche blauviolette Flüssigkeit einige Stunden stehen, so scheidet sich aus ihr eine zweite Verbindung ab, welche sich sowohl durch die Farbe ihrer Lösungen, welche violett sind, als auch durch anderweitiges Verhalten von dem eben beschriebenen Körper unterscheidet. Sie giebt unter Ammoniakabspaltung ebenfalls Naphtazarin, doch geht diese Umwandlung etwas schwieriger vor sich. Das nach dem Roussin'schen Process dargestellte Naphtazarin enthält in der Regel eine gewisse Menge von dieser Verbindung, und da dieselbe beim Erhitzen grösstentheils verkohlt, so lässt sich die immerhin sehr geringe Ausbeute an sublimirtem Naphtazarin wohl erklären.

In dem schon citirten Aufsatz theilten wir die Analyse eines schwarzen Körpers mit, welcher, auf eine andere Art behandelt, noch 6.46 pCt. Stickstoff enthält. Sehr wahrscheinlich besteht er zum grössten Theil aus einer dieser beiden angeführten, aber dem Trioxynaphtochinon entsprechenden, Verbindungen.

Die HH. Böttger & Petersen beschrieben in diesen Berichten IV. 229 einen Körper, welchem sie die Formel $C_{14}H_8N_2O_4$ gaben. Hr. Liebermann fand in der auf dieselbe Art dargestellten Verbindung nur unbedeutende Mengen Stickstoff. Es mag gestattet sein, auf eine Erklärung dieser scheinbar widersprechenden Thatsachen in obigem Sinne binzuweisen. Eine gewisse Analogie der von diesen Forschern erhaltenen mit unsern Verbindungen kann kaum in Frage gestellt werden, da die Art der Darstellung schon die nämliche ist.

Mit der weiteren Untersuchung, der letzten zwei stickstoffhaltigen Körper namentlich, sind wir noch beschäftigt.

Chem. Laboratorium der pol. Schule zu Lissabon.