

lagerung des Wasserstoffes, eine Addition von Sauerstoff und Bromwasserstoff zu einem unvollständigen Uebergangskörper zur Erklärung des Oxydationsmechanismus.

Vevey, 15. Juni 1878.

### 338. Th. Diehl u. V. Merz: Ueber Derivate des $\alpha$ -Naphtochinons.

[Mittheilung aus dem chem. Univ.-Laborat. zu Zürich.]

(Eingegangen am 21. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist bis jetzt nur ein Dioxynaphtochinon, das sogenannte Naphtazarin, dargestellt worden. Sein Hervorgehen aus dem  $\alpha$ -Dinitronaphtalin involvirt eine complicirtere Reactionsweise und ist die Ausbeute auch nur gering.

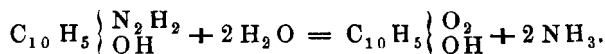
Versuche, um das Dioxynaphtochinon aus Chlor- bez. Bromnaphtalinsäure zu erlangen, führten nicht zum Ziel; zudem konnte, als sich herausgestellt hatte, dass die beiden Halogennaphtalinsäuren übereinstimmend Phtalsäure liefern, während Naphtazarin dies nicht thut, nur an ein isomeres Dioxynaphtochinon gedacht werden.

Wir haben, um dieses Isomere zu erhalten, die Darstellung der Nitro- und dann der Amidonaphtalinsäure versucht. Ausgangsmaterial hierzu war die

#### Naphtalinsäure

und sei gestattet, Einiges über diese Substanz hier einzufügen.

Sie wird gewöhnlich dargestellt, indem man  $\alpha$ -Dinitronaphtol (Martius' Gelb) durch Zinn und Salzsäure in das Chlorhydrat des Diamidonaphtols überführt, daraus durch Eisenchlorid dasjenige des Diimidonaphtols darstellt, und dieses, nach Graebe und Ludwig<sup>1)</sup>, durch Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure im Rohr bei 120° zersetzt.



Da Arbeiten im Glasrohr bei grösseren Mengen lästig werden, und ferner heisse Lauge das Diimidonaphtol leicht in Naphtalinsäure und Ammoniak zersetzt, so lag der Versuch nahe, dieses Verhalten zur Erlangung der gewünschten Säuremengen zu verwerthen. Doch

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 154. 331.

seine Ausführung zeigte, dass alkalische Naphtalinsäurelösungen sich sehr rasch verändern bez. oxydiren; in der That fiel beim Uebersäuren der Reactionsflüssigkeit, selbst wenn vorsichtig operirt worden war, nicht die normale hellgelbe sondern stets stark graue missfarbene Säure heraus, und war sie zudem nur schwer zu reinigen. Auch Kalkmilch brachte den gleichen Uebelstand mit sich.

Besser dienen nun, wie sich zeigte, die Carbonate der Alkalimetalle. Ihre siedenden Lösungen zersetzen das Diimidonaphtol energisch und ohne dass wenigstens störende Einmischungen entstehen. Wir trugen fein zerriebenes Salzsäure-Diimidonaphtol portionenweis in mässig concentrirte siedende Sodalösung ein; dabei entwich sehr reichlich Ammoniak, und hatte sich in kurzer Zeit unter dunkelrother Farbe bis an etwas graublaue Substanz Alles gelöst. Die Lösung secernirte beim Uebersäuren gelbe und für die meisten Zwecke ohne Weiteres hinlänglich reine Naphtalinsäure.

Der erwähnte Rückstand enthielt Stickstoff. Seine Menge ist von der Reinheit des Diamidonaphtols, bez. in letzter Instanz von der Reduction des Dinitronaphtols abhängig. Wird nämlich ausser der nöthigen Zinnmenge nicht sehr viel überschüssige und sehr starke Salzsäure genommen, so tritt später das graublaue sonst Nebenprodukt fast überwiegend auf; andernfalls bei normaler Reduction indessen nur oberflächlicher Reinigung des Salzsäure-Diimidonaphtols, d. h. auch durchschnittlich, betrug seine Menge etwa 10 pCt. vom Gewicht des Diimidokörpers.

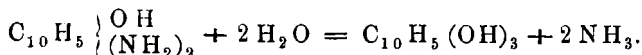
Völlig reines Diimidonaphtol hinterliess nicht graublaue, sondern sehr spärlich eine braunschwarze Substanz, welche wohl einschliesslich auch im andersfarbigen Rückstand vorkommen mag.

Die Ausbeute an Naphtalinsäure war übrigens am entschieden besten, wenn bei nicht unnöthigem Luftzutritt d. i. inclusive rasch und in kleinerem Massstabe gearbeitet wurde; sie betrug für 40 bis 60 g des Salzsäure-Diimidonaphtols 75 bis über 80 pCt. der theoretischen Menge.

Die Eigenschaften der Säure stimmen mit den Angaben von Graebe und Ludwig durchaus überein. Ihr Schmelzpunkt scheint noch nicht bekannt zu sein. Sorgfältig umkrystallisirte Naphtalinsäure schmilzt so und nach dem Umsublimiren bei 179°.

---

Zuzüglich sei hier erwähnt, dass auch das Diamidonaphtol, wird es mit verdünnter Salzsäure auf 180° erhitzt, um allen Stickstoff kommt, — offenbar im Sinne der Gleichung:

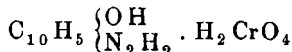


Die ursprünglich farblose Lösung war schwach gelblich geworden; sie enthielt viel Salmiak und schied beim Stehen an der Luft gelbbraune pulverförmige Naphtalinsäure ab, welche sich in Soda rückstandslos löste und in der sonst üblichen Weise mit wenig Mühe ganz rein erhalten wurde. Schmelzpunkt 179°.

Da manche Amidverbindungen durch Oxydation Chinone geben, so liess sich hoffen, die Naphtalinsäure auch in dieser Weise und vielleicht mit Vortheil aus dem Diamidonaphtol zu erhalten. Dies gelingt indessen nicht.

Setzt man nämlich zu der durch Schwefelwasserstoff entzintten Reductionslösung des Dinitronaphtols Schwefelsäure und Kaliumbichromat, so wird die nahezu farblose Flüssigkeit tief blutroth und entsteht in kalten Lösungen sofort ein zinnober- bis scharlachrother Brei aus aufgequollenen krystallinischen Flocken; aus heissen Lösungen und beim langsamen Erkalten schießen ziemlich lange und schön rothe Nadeln an, welche den Chromsäurekrystallisationen aus Schwefelsäure täuschend ähnlich sind.

Die nähere Untersuchung ergab, dass keine neue organische Substanz, sondern das allerdings noch unbekanntes Chromat des Diimidonaphtols



vorliege.

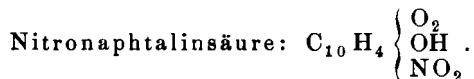
	Gefunden	Berechnet
Chrom	17,96 pCt.	17,99 pCt.

Die aus dem Salz durch Ammoniak abgeschiedene und behufs einer weiteren Identificirung auf ihren Stickstoffgehalt untersuchte Base lieferte 16,47 pCt. Stickstoff, berechnet für Diimidonaphtol 16,28 pCt. Auch waren alle Eigenschaften ganz diejenigen der Diimidobase.

Das Chromat des Diimidonaphtols ist übrigens leicht auch direct aus löslichen Diimidosalzen und Chromaten zu erlangen; derart gesteht die gesättigte kalte Lösung des Chlorhydrats durch Kaliumbichromat förmlich zu einem scharlachrothen Brei.

Von heissem Wasser wird das Chromsäure-Diimidonaphtol relativ reichlich, von kaltem nur sehr wenig gelöst, bez. 1 Theil von 767 Theilen Wasser bei 12½°. Es schießt aus heissem Wasser sehr dicht an in kleinen, zu körnigen Gebilden vereinigten Nadelchen. Durch kochende Sodalösung wird die Chromsäureverbindung bis an Spuren eines dunkeln Rückstandes vollständig aufgenommen, dabei entsteht neben Ammoniak Naphtalinsäure, welche aus der Lösung durch ver-

dünnte Schwefelsäure in hellgelben Flocken und sofort rein gefällt wird. Schmelzpunkt  $178^{\circ}$ .



Die Nitrirung der Naphtalinsäure bietet Schwierigkeiten, indem überschüssige concentrirte Salpetersäure diesen Körper selbst in der Kälte, und wenn er in Eisessig gelöst ist, verharzt oder auch ganz zerstört. Dagegen entsteht die gewünschte Nitrosäure sehr leicht, wenn man, wie Hübner und Frerichs <sup>1)</sup> bei der Darstellung der Nitroaniline direct aus Anilin gethan haben, das Ausgangsmaterial in überschüssiger concentrirter Schwefelsäure vertheilt und dann langsam mit der theoretisch eben nöthigen Salpetersäuremenge vermischt.

Wir nahmen auf 1 Th. Naphtalinsäure 10 Th. conc. Schwefelsäure, kühlten gut ab und setzten aus einer Bürette zur fortwährend umgerührten Flüssigkeit tropfenweise rauchende Salpetersäure bis zur berechneten Menge. Die ursprünglich rothe, dann dunkelbraunroth bis braungelb gewordene Lösung schied, bei guter Kühlung sich selbst überlassen, nach und nach orangefarbene Krystallkörper ab; sie wurde nach einiger Zeit, gewöhnlich 48 Stunden, in Schnee oder über Eis gegossen (Verhütung jedweder Erhitzung, ohne stark verdünnen zu müssen), wobei orangefarbene Flocken sich bildeten. Wir haben diese sammt den Körnern abcolirt, mit Eiswasser gewaschen, abgepresst und dann aus verdünntem Weingeist häufiger Chloroform an- und umkrystallisirt. Derart wurden einheitliche, nur schwach gelbliche Blättchen erhalten, deren Analyse das Vorliegen von Nitronaphtalinsäure ergab.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	54.38	54.74
Wasserstoff	2.70	2.28
Stickstoff	6.54	6.39

Die Ausbeute an Nitrosäure bei diesem Verfahren betrug gegen 85 pCt. der theoretischen Menge.

Die Nitronaphtalinsäure schießt aus heissem Chloroform in kleinen, hellgelblichen Blättchen oder Schuppen an; ähnliche, doch grössere, übrigens nesterweise oder zu Zweigen gruppirte Krystalle liefert auch die langsam abdunstende Lösung; Benzol setzt c. p. ziemlich grosse dünne Blätter bis Tafeln ab, welche an sublimirtes Naphtalin erinnern. Von Weingeist, Aether und heissem Wasser wird die Nitrosäure leicht gelöst; in kaltem Chloroform, Benzol, sowie Ligroïn löst sie sich wenig und auch in den siedenden Flüssigkeiten nicht gerade reichlich auf. Sämmtliche Lösungen sind schön goldgelb.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1715.

Die Nitronaphtalinsäure schmilzt unter Zersetzung bei  $157^{\circ}$ , zersetzt sich aber, wenn sie längere Zeit erhitzt wird, noch unter  $140^{\circ}$ ; dabei entsteht ausser einer dunkelbraunen, harzigen Masse sehr deutlich Blausäure. In ihrer wässrigen Lösung zerfällt die Nitrosäure beim längeren Sieden vollständig, wiederum entsteht Blausäure, viel huminartige Substanz und zudem reichlich auch Phtalsäure.

Die Nitronaphtalinsäure bildet durchweg lösliche Salze, welche leicht krystallisiren und schön gefärbt sind.

Kaliumsalz  $C_{10}H_4(NO_2)O_3K + H_2O$ . — Metallgehalt der entwässerten Verbindung: gef. 15.21 und 15.32 pCt., ber. 15.21 pCt. Krystallwasser der lufttrockenen Substanz: gef. 6.54 pCt., ber. 6.54 pCt. — Wurde durch Aufnahme der Nitrosäure in Pottaschelösung erhalten. Krystallisirt in locker gehäuften, doppelt büschlig gestellten, langen, dabei schön goldgelben und lebhaft glänzenden Nadeln; sie sind in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser und Weingeist leicht löslich.

Bariumsalz  $[C_{10}H_4(NO_2)O_3]_2Ba$ . — Anhydrisch. Bariumgehalt: gef. 24.35 pCt., ber. 23.91 pCt. — Die Verbindung entsteht leicht beim Digeriren von Nitro-Naphtalinsäurelösung mit Bariumcarbonat; sie schießt aus dem heissen Filtrat in orangerothem, schweren Schuppen an, welche in kaltem Wasser nur sehr wenig sich lösen.

Wie die Bariumverbindung kann auch das Bleisalz der Nitronaphtalinsäure dargestellt werden. Es wird übrigens, je nach den Umständen, in zwei durch Wassergehalt und Löslichkeitsverhältnisse sehr verschiedenen Modificationen erhalten.

a)  $[C_{10}H_4(NO_2)O_3]_2Pb + H_2O$ . — Entwässertes Salz: gef. 31.91 pCt., ber. 32.19 pCt. Blei. Lufttrockene Substanz verlor bei  $130^{\circ}$  2.90 pCt. Wasser, ber. 2.72 pCt. — Krystallisirt aus heissen Lösungen in schön rothen, kurzen, harten Prismen, welche durch viel siedendes Wasser langsam in eine röthliche Lösung gehen und beim Erkalten (ist die Verdünnung nicht zu gross) theilweise und zwar unverändert wieder anschiessen. Die stark eingedampften Mutterlaugen secerniren zunächst — wenigstens in der Regel — abermals Krystalle derselben Art, später jedoch bezüglich bei niedrigerer Temperatur das wasserreichere Salz:

b)  $[C_{10}H_4(NO_2)O_3]_2Pb + 4\frac{1}{2}H_2O$ . — Wasserfreie Verbindung lieferte 32.24 und 32.10 pCt. Blei, ber. 32.19 pCt. Krystallwasser: gef. 10.91 pCt.;  $4\frac{1}{2}$  Mol. Wasser würden 11.19 pCt. erheischen. — Wird in sehr langen, feinen und schön goldgelben, dabei ungemein lockeren Nadeln erhalten; sie lösen sich in Wasser und Weingeist leicht

auf; ihre Lösungen sind nicht röthlich sondern goldgelb. Die gelben Krystalle haben ziemlichen Bestand und gehen nicht leicht in die rothe Modification über, doch ist diese Umwandlung einmal beobachtet worden.

Hier gelegentlich sei, was bei Darstellung des nitronaphtalin-sauren Bleis auffallen musste, nämlich der ungemeynen Adhäsion dieses Salzes zum Bleicarbonat gedacht; in der That lieferte selbst die fünfte und sechste Auskochung des überschüssigen Carbonats recht erhebliche Mengen von organischer Bleiverbindung, und war der Rückstand noch immer deutlich roth gefärbt.

Auch die Nitronaphtalinsäureverbindung und das Carbonat des Bariums zeigen ähnliche Adhäsionsverhältnisse.

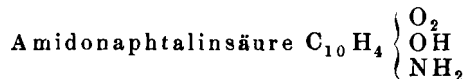
Silbersalz  $C_{10}H_4(NO_2)O_3Ag$ . — Gef. 33.31 pCt., ber. 33.13 pCt. Silber. — Diese Verbindung krystallisirt aus der mit Silbernitrat eingeengten Lösung des nitronaphtalin-sauren Kaliums in dunkelgelben bis hellbraunen Spiessen, welche besonders in heissem Wasser sich leicht lösen.

Das mässig lösliche Cuprisalz, dargestellt aus nitronaphtalin-saurem Kalium und Kupfervitriol, bildet gelbe Nadeln mit metallisch-grünem Reflex.

Ein directer Ersatz der Nitrogruppe in der Nitronaphtalinsäure durch Hydroxyl ist nicht gelungen; Barytwasser z. B. wirkte bei niedrigeren Temperaturen nicht ein, gegen  $180^\circ$  erfolgte eine complete Zersetzung, welche unerquickliche, dunkle Stoffe, reichlich Ammoniak und auch Phtalsäure und Oxalsäure entstehen liess.

Durch verdünnte heisse Salpetersäure wird die Nitrosäure leicht oxydirt und liefert viel Phtalsäure, welche in der üblichen Weise durch Ueberführen in das Anhydrid (Schmelzpunkt  $128^\circ$ ) und die Reaction mit Resorcin sicher gestellt wurde.

Reductions-mittel lassen aus der Nitrosäure die



hervorgehen.

Man übergiesst in einer geräumigen Schale 1 Th. der Nitrosäure und  $1\frac{1}{2}$  Th. Zinn mit 3 Th. rauchender Salzsäure; schon beim gelinden Erwärmen erfolgt eine äusserst lebhaft Reaction und geht unter braunrother Farbe fast Alles in Lösung. Diese Lösung wird durch Schwefelwasserstoff entzintt und zugleich farblos erhalten, dann übersättigt man das Filtrat oder Colat vom Schwefelzinn schwach mit

Soda oder Ammoniumcarbonat; aus der nun bald tiefblauen Lösung schlägt Essigsäure braunrothe Flocken nieder; sie werden unter einem Trichter, aus welchem Kohlendioxyd herabfällt, abfiltrirt, rein gewaschen und zweckmässig sofort aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse der hiebei erhaltenen dunkeln Nadeln lieferte zur Formel der Amidonaphtalinsäure,  $C_{10}H_4 \begin{cases} O_2 \\ OH \\ NH_2 \end{cases}$ , stimmende Werthe.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	63.46	63.49
Wasserstoff	3.67	3.70

Eine andere Methode, um Amidonaphtalinsäure zu erhalten, ist die folgende:

Man löst die Nitrosäure in alkoholischem Ammoniak auf und leitet Schwefelwasserstoff ein, die hellgelbe Lösung färbt sich nach und nach blau, während zugleich das Ammoniumsalz der Amidosäure in dunkelblauen Schuppen anschießt. Daraus erhält man durch Essigsäure die freie Amidosäure.

Die Amidonaphtalinsäure krystallisirt aus heissem Eisessig oder Weingeist in locker gehäuften, ziemlich langen, dunkelbraunrothen Nadeln, sehr verdünnte Lösungen liefern warzenförmige Bildungen aus wenig deutlichen Prismen, welche wie auch die anderen Krystalle, im Licht lebhaft bronzefarben glänzen. Von Eisessig und Alkohol wird die Amidosäure blutroth — in der Hitze ziemlich reichlich, in der Kälte spärlich gelöst, in Wasser auch siedendem ist sie sehr wenig löslich.

Beim längeren Stehen an der Luft dunkelt die Säure; offenbar erfolgt ein Oxydationsprocess und entsteht dabei eine schwarzviolette Masse, welche kupferähnlichen Oberflächenglanz zeigt und in Alkohol kaum mehr löslich ist. Dies gilt namentlich von durch Fällen ausgeschiedener Substanz und besonders so lange sie feucht ist; einmal aus Alkohol umkrystallisirt, hält sich die Säure weit besser.

Die Amidonaphtalinsäure färbt sich gegen  $100^{\circ}$  schwarz; sie schmilzt beim stärkeren Erhitzen und sublimirt in ungemein lockeren Gebilden aus dunkelbraunen, sehr feinen und in gewissen Richtungen lebhaft metallglänzenden Nadelchen; doch verkohlt ein grosser Theil der Substanz.

Von Solutionen der Hydrate und Carbonate der Alkalimetalle, des Ammoniaks und Ammoniumcarbonats wird die Amidonaphtalinsäure mit intensiv blauer Farbe gelöst; das Blau erinnert an dasjenige der ammoniakalischen Lösungen von Cuprisalzen.

Die Verbindungen der Amidosäure mit den Erdalkalimetallen und schweren Metallen sind schwer löslich oder unlöslich. Um sie zu erhalten, bringt man in reine Natronlauge überschüssige Amidosäure und benutzt das Filtrat zu den Fällungen.

Bariumsalz  $C_{10}H_4(NH_2)O_3)_2 Ba$ . — Gef. 26.73, ber. 26.71 pCt. Barium. — Dunkelviolettblauer, voluminöser Niederschlag, der sich in heissem Wasser mit blauer Farbe etwas löst.

Silbersalz  $C_{10}H_4(NH_2)O_3 Ag$ . — Gef. 36.65, ber. 36.48 pCt. Silber. — Dunkelgraue, feinpulverige Fällung, welche trocken starken Metallglanz zeigt.

Bleisalze werden dunkelblau, Cuprisalze dunkel grünblau gefällt.

Säuren gegenüber verhält sich die Amidonaphtalinsäure wie eine schwache Base; so werden ihre Salzlösungen wohl durch Essigsäure, jedoch nicht durch überschüssige Salzsäure oder Schwefelsäure gefällt, aber die blaue Farbe schlägt in's Rothbraune um.

Durch Zinn und Salzsäure wird die Amidosäure beim Erwärmen farblos gelöst, d. h. wohl zweifellos in das Amidotrioxynaphtalin,  $C_{10}H_4 \begin{Bmatrix} (OH) \\ NH_2 \end{Bmatrix}_3$ , übergeführt.

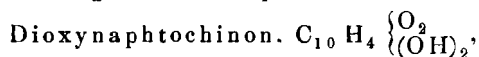
Verdünnte Salpetersäure greift schon auf dem Wasserbade oxydierend ein und lässt reichlich Phtalsäure entstehen. Schmelzpunkt des Anhydrids 128°; Fluoresceïnreaction.

Die Umwandlung der Amidonaphtalinsäure in Oxysäure bot Schwierigkeiten. Sie war durch Kaliumnitrit und verdünnte Schwefelsäure, auch durch vorsichtiges Schmelzen mit Alkalien nicht herbeizuführen. Barytwasser veranlasst allerdings bei 170—180° im Rohr eine deutlich nachweisbare Ammoniakabspaltung, doch erfolgt die Reaction zu langsam; so wurde denn durch überschüssige Salzsäure nach selbst längerem Erhitzen bis auf wenig Rückstand Alles gelöst. Der durch Aufnahme in Lauge und Wiederfällen durch Säuren gereinigte Rückstand war stickstofffrei, löste sich sehr charakteristisch violettblau in Ammoniak auf und ist, wie spätere Erfahrungen bewiesen, Dioxynaphtochinon gewesen. Die sehr spärliche Ausbeute bei diesem Verfahren schliesst indessen eine eigentliche Darstellung wohl ganz aus.

Wird Amidonaphtalinsäure mit Barytwasser höher bez. auf 210 bis 220° erhitzt, so entsteht viel Ammoniak und zunächst wohl auch Dioxynaphtochinon, das jedoch unter solchen Verhältnissen in secundäre Produkte übergeht, welche sich in Lauge nicht mehr violettblau, sondern braunroth lösen.



Die Ueberführung der Amidonaphtalinsäure in



gelingt glatt bei Anwendung von Säuren.

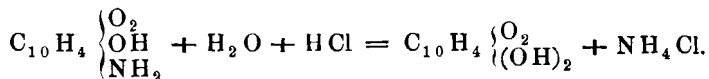
Man erhitzt die Amidosäure mit verdünnter Salzsäure 1—1½ Stunden lang auf 170—180°. Das erkaltete Rohr enthält rothbraun-metallisch grün glänzende Flitter, welche im durchfallenden Licht hellrothgelb erscheinen; ausserdem waren haarfeine, braune Nadelchen, sonst dieselbe Substanz, entstanden. In der bloss röthlichen Mutterlauge befindet sich sehr viel Ammoniak resp. Salmiak. Die Krystalle werden, um allenfalls noch anhängende Amidosäure wegzunehmen, mit Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen; sie sind absolut frei von Stickstoff und wurden schliesslich aus Weingeist umkrystallisirt.

Ihre Analyse führte zur Formel des Dioxy-naphtochinon  $C_{10}H_6O_4$ .

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	63.17	63.04	63.16
Wasserstoff	3.66	3.30	3.16.

Die Ausbeute an Dioxychinon ist nahezu die theoretische.

Offenbar entsteht dieser Chinonkörper nach der Gleichung:



Bei seiner Darstellung ist, da sich sonst secundäre Produkte bilden, nicht über 190 bis höchstens 200° zu erhitzen. Diese weitere Zersetzung war um 215—220° nach ein paar Stunden vollständig, dabei entstand eine dunkle, gesinterte Masse, welche sich in Lauge braunroth und nur zum Theil löste. Concentrirte Salzsäure beschleunigt die secundären sehr wahrscheinlich Condensationsvorgänge und lässt sie schon gegen 180° anfangen.

Die Umwandlung der Amidosäure durch Salzsäure scheint überhaupt nicht vor 150—160° einzutreten und ist also wenigstens die glatte Bildung des Dioxychinons in ziemlich enge Temperaturgrenzen gebannt.

Das Dioxy-naphtochinon krystallisirt aus Weingeist in rothbraunen feinen Nadelchen, aus Eisessig in dunkelrothen Schüppchen, welche wie auch jene im Sonnenlicht lebhaft metallisch glänzen. Von Alkohol und Eisessig wird das Chinonderivat in der Hitze reichlich, in der Kälte bloss ziemlich spärlich aufgenommen, in Aether und Benzol ist es wenig löslich, auch löst es sich in vielem siedenden Wasser und wird beim Erkalten nahezu vollständig in feinen Nadelchen abge- Die Lösungen sind roth, bei starker Concentration braunroth gefärbt.

In Ammoniak und alkalischer Lauge löst sich frisch gefälltes Dioxynaphtochinon dunkelviolettblau auf. Die Lösungsfarbe gleicht derjenigen der höher methylylirten Rosaniline, modificirt sich indessen für gelagerte Dioxysubstanz und zwar schon dann, wenn eine Aenderung sonst anders nicht wahrzunehmen ist. Derart sticht etwa die Solution in Ammoniak auffallend ins Rothe, oder aber die Lösung in Ammoniak und ebenso in wenig Natronlauge ist noch immer dunkelviolettblau, schlägt jedoch durch überschüssige Lauge sehr charakteristisch ins Blaue um u. s. w. Umsublimirte Substanz erlangte die ursprüngliche Lösungsfarbe wieder.

Wir erwähnen hier, dass das Spectrum des Dioxychinons in Natronlauge (Beleuchtung durch Magnesiumlicht) nahezu continuirlich ist, doch findet sich je im Grün und Anfang Indigo ein überwiegend heller Lichtstreifen. Ungefähr gleich beschaffen war auch das Spectrum der in Natronlauge gelösten Amidonaphtalinsäure.

Versetzt man die Salzlösungen des Dioxychinons mit überschüssiger Säure, so fällt es in braunen Flocken heraus. Der Niederschlag, selbst gut getrocknet, verändert sich beim längeren Aufbewahren an der Luft, wird dunkler und in den sonstigen Lösungsmitteln fast unlöslich. Krystallisirte Substanz ist viel beständiger. Die alkalischen Lösungen selbst schlagen allmählig aus dem Violettblauen ins Braune um, setzen später schwarzes Pulver ab und werden schliesslich farblos.

Mässig rasch erhitzt, sublimirt das Dioxynaphtochinon, indessen nicht ohne erhebliche Verkohlung, zu feinen, zinnoberrothen, in Büschel gestellten Nadelchen; sehr vorsichtiges Erhitzen liefert ausser verzweigten Nadeln gleich bez. dunkelbroncefarbene und lebhaft glänzende Spiesse; am schönsten ist das Sublimat auf noch ungeschmolzener Substanz.

Die Salze des Dioxynaphtochinons sind insgesamt dunkel gefärbt und, abgesehen von den Alkalimetallsalzen, wenig oder nicht löslich, woraus auch das Verfahren sie zu erhalten folgt.

Bariumsalz,  $C_{10}H_4O_4Ba$ . — Anhydrisch. Gef. 42.52 und 42.08, ber. 42.16 pCt. Barium. — Voluminöser, schwarzvioletter Niederschlag, trocken mit einem Stich ins Rothbraune.

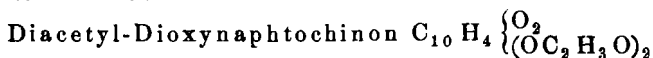
Bleisalz,  $C_{10}H_4O_4Pb$ . — Gef. 52.52, ber. 52.41 pCt. Silber. — Schwerer, dunkelblauer Niederschlag.

Silbersalz,  $C_{10}H_4O_4Ag_2$ . — Gef. 53.58, ber. 53.46 pCt. Silber. — Graublaue Fällung, trocken mit lebhaftem, messingfarbenen Glanz.

In den Lösungen der Natriumverbindung erzeugen Thonerdesalze eine braunviolette in der Hitze etwas lösliche, Ferrisalze eine tiefblaue, Cuprisalze eine dunkel purpurfarbene Fällung.

Das Dioxynaphtochinon färbt leicht und lebhaft an, Thonerdebeizen violett, Eisenbeizen dunkelblau; die Färbung ist waschecht. Seide wird braunviolett tingirt und bekommt starken Metallglanz.

Da das Dioxynaphtochinon 2 Atome Phenolwasserstoff enthält, so musste auch ein



zu erlangen sein.

Diese Substanz entsteht leicht, wenn man Dioxynaphtochinon mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 1—2 Stunden lang auf etwa 160° erhitzt, dann wird Wasser zugesetzt und der entstandene braune Niederschlag aus verdünntem heissen Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält kleine, braune Schüppchen, welche sich in kalter Natronlauge nicht verändern, dagegen beim Erwärmen mit blauer Farbe, offenbar unter Rückbildung von Dioxynaphtochinon, gelöst werden.

Ihre Analyse ergab die erwarteten Werthe.

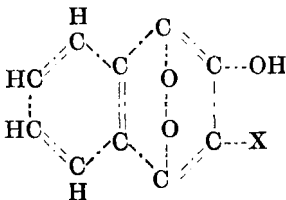
	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	61.22	61.31
Wasserstoff	3.80	3.65.

Die Lösungen der Diacetylverbindung spielen mehr ins Braune wie diejenigen des Dioxynaphtochinons selbst.

Durch Zinn und Salzsäure geht das Dioxynaphtochinon farblos in Lösung, indem eine leicht veränderliche Substanz, wohl zweifellos Tetroxynaphtalin, entsteht. Bei nur noch spärlich vorhandenem Ausgangsmaterial bez. dessen mühsamer Beschaffung, wegen der vielen Durchgangsprodukte, haben wir das Hydrirungsderivat vor der Hand nicht weiter untersucht.

Durch verdünnte heisse Salpetersäure wird das Dioxynaphtochinon leicht oxydirt und entsteht wie bei der Nitro- und Amidonaphtalinsäure so auch hier reichlich Phtalsäure, welche in der üblichen Weise sicher gestellt wurde.

Das Nitro-, Amido- und Dioxynaphtochinon enthalten somit wie auch die früher schon besprochene Bromoxyverbindung (und das Dibromnaphtochinon) alle Wasserstoffsubstituenten in derselben Abtheilung des Naphtalinmoleküls — einschliesslich gilt für sie, indem X nach einander für Br, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub> und OH stehen soll, die collective Structurformel:



Unser Dioxynaphtochinon ist von dem schon lange bekannten und mit ihm isomeren Naphtazarin durch die Eigenschaften, namentlich

aber durch das Oxydationsergebniss unterschieden; Naphtazarin liefert keine Phtalsäure <sup>1)</sup>).

Hiernach sind die Wasserstoffsubstituenten in sog. Naphtazarin auf beide Hälften seines Molekuls vertheilt und wird unter diesen Umständen sonst gehegtem Brauch conform sein, unsere Dioxysubstanz  $\alpha$ - ihr Isomeres  $\beta$ -Dioxynaphtochinon zu nennen.

Die für sich bequemen Namen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtazarin spielen im Nachklang von Alizarin (d. i. nach den heute vorliegenden That-sachen zweifellos ein Ketonderivat) auf eine doch nicht vorhandene Gleichartigkeit an — und sind desshalb wohl besser nicht zu brauchen.

### 339. J. W. Clarke: Ueber einige Selenocyanate.

(Eingegangen am 21. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1855 entdeckte und beschrieb Buckton die doppelten Schwefelcyanate des Platins<sup>2)</sup>). Unter diesen ist das Kalisalz vielleicht das bestbekannte, theils wegen seiner Schönheit, theils wegen der Leichtigkeit mit welcher es erhalten werden kann. Kürzlich, nachdem man mich auf diese Verbindung aufmerksam gemacht hatte, kam mir der Gedanke, es könne von Interesse sein das entsprechende Selenocyanat zu bereiten. Ich übertrug daher diese Arbeit Hrn. W. L. Dudley, welcher einige Schwierigkeiten in der Ausführung fand.

Wenn man einer weingeistigen Lösung von Kaliumselenocyanat eine ähnliche Lösung von Platinchlorid zusetzt, bildet sich augenblicklich ein schwerer, röthlich-brauner Niederschlag. Beim Kochen wird derselbe dunkler und löst sich scheinbar zum Theil auf. Vom Filtrat scheiden sich Krystalle des neuen Salzes aus, vermischt mit einem röthlichen Salze von Selen; und diese, obwohl sie etwas leicht zersetzbar sind, können durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt werden. Die Krystalle sind gewöhnlich sehr klein, eigentlich nur Schuppen; doch schieden sie sich bei einer Gelegenheit als regelmässige, sechsseitige Tafeln, ein paar Millimeter im Durchmesser, aus. In reflectirtem Lichte sind sie fast schwarz, aber in durchgehendem dunkel granat-roth. Specifisches Gewicht 3.377 bei 10.2°, 3.378 bei 12.5. Die Wägungen wurden in Benzol gemacht.

Bestimmungen des Platins und Kaliums ergaben folgende Resultate:

	Gefunden.	Berechnet.
Kalium	8.57	8.61
Platin	21.64	21.73.

Es folgt also daraus, dass das neue Salz ohne Zweifel durch die Formel

<sup>1)</sup> Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 162, 384.

<sup>2)</sup> Chem. Society Quar. Journ. Vol. 7, p. 22.