

Der hier angeführte Inhalt der Janowsky'schen Arbeit wird es wohl genügend gerechtfertigt erscheinen lassen, wenn ich sowohl den experimentellen Theil derselben, als auch die Deduktionen des Verfassers als wissenschaftlich ganz werthlos bezeichne.

Lemberg (Oesterreich), im April 1881.

Chemisches Laborator. der k. k. techn. Hochschule.

### 241. C. Liebermann: Ueber $\beta$ -Naphtochinon verschiedenen Ursprungs.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

Vor Kurzem <sup>1)</sup> hat Hr. P. Jacobson der Gesellschaft eine auf meine Veranlassung unternommene Versuchsreihe mitgetheilt, welche bezweckt, vom Nitro- $\beta$ -Acetnaphtalid aus durch Amido- $\beta$ -naphtol zum  $\beta$ -Naphtochinon zu gelangen. Er hatte dabei auch schliesslich einen dem  $\beta$ -Naphtochinon äusserlich sehr ähnlichen Körper erhalten, der aber hinsichtlich einiger Eigenschaften und namentlich des Schmelzpunkts von den über jenes vorliegenden Angaben von Stenhouse und Groves abwich. Da nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse, wenn einmal zwei Naphtochinone existiren auch ebensogut drei möglich erscheinen, so war am Schluss von Jacobson's Mittheilung ein genauerer Vergleich der beiden auf verschiedenen Wegen dargestellten Verbindungen in Aussicht genommen.

Dieser Vergleich ist jetzt, nachdem grössere Mengen  $\beta$ -Naphtochinons nach den Angaben von Stenhouse und Groves dargestellt worden sind, ausgeführt und zu Gunsten der Identität beider Verbindungen entschieden worden. Dabei hat es sich herausgestellt, dass die Angaben von Stenhouse und Groves über den Schmelzpunkt und die Krystallisationsfähigkeit ihres  $\beta$ -Naphtochinons, welche zunächst Zweifel an der Identität hervorgerufen hatten, irrtümlich sind.

In Folge der in Rede stehenden Notiz des Hrn. Jacobson theilte mir Hr. Dr. R. Nietzki in Biberich brieflich mit, dass auch er ein dem  $\beta$ -Naphtochinon ähnliches aber in einzelnen Eigenschaften abweichendes Chinon auf einem neuen Wege gewonnen habe. Der von Hrn. Nietzki eingeschlagene Weg nimmt den unter dem Namen  $\beta$ -Naphtolorange in Biberich fabricirten Farbstoff zum Ausgangspunkt. Diese Verbindung, welche die Formel:  $\text{SO}_2\text{H} \dots \text{C}_6\text{H}_4\text{N} = \text{NC}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH}(\beta)$  besitzt, wird zuerst durch Reduktion mit Zinnsalz und Salzsäure gespalten und das so entstandene Amidonaphtol weiter oxydirt. Hr. Nietzki ersuchte mich unter gütiger Uebersendung grösserer

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 803.

Mengen  $\beta$ -Naphtolorange auch das so entstehende Chinon mit in den Vergleich zu ziehen. Dasselbe hat sich gleichfalls als  $\beta$ -Naphtochinon herausgestellt.

Alle drei Darstellungsweisen des  $\beta$ -Naphtochinons gehen von Amidonaphtolen aus. Salze des Amidonaphtols (aus Nitro- $\beta$ -acetnaphtalid) sind von Jacobson bereits (l. c.) beschrieben worden. Die Base gewinnt man, indem man eine wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Sodalösung versetzt und mit Aether ausschüttelt nach dem Verdunsten des Letzteren in Nadeln oder Blättchen.

Aus dem  $\beta$ -Naphtolorange gewinnt man das Amido- $\beta$ -naphtol in folgender Weise: der Farbstoff wird mit etwa dem dreifachen Gewicht Zinnchlorür gemischt und soviel Salzsäure unter Erwärmen und Umrühren zugegeben, dass das Ganze einen sich allmählig entfärbenden Brei bildet. Zuletzt wird derselbe völlig farblos und krystallinisch. Die so entstandenen Zinndoppelverbindungen filtrirt man durch einen mit Glaskugel verschlossenen Trichter von der verhältnissmässig geringen Menge ablaufender Salzsäure, löst den Filterrückstand in Wasser und fällt mit Schwefelwasserstoff das Zinn aus. Nachdem vom Schwefelzinn kochend filtrirt ist, scheidet die salzsaure Lösung, welche jetzt salzsaures Amido- $\beta$ -naphtol neben Sulfanilsäure enthält, einen ersten Krystallanschuss ab, der sehr reich an Amidonaphtolsalz ist. Die Mutterlauge, auf ein kleines Volumen eingedampft, erstarrt nach dem Erkalten fast ganz zu einem Krystallbrei, der ebenfalls abfiltrirt wird. Beide Krystallportionen werden nun für sich mit concentrirter Sodalösung bis zur alkalischen Reaction versetzt, und diese Masse wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, der nur das Amidonaphtol aufnimmt. Dieses bleibt nach dem Abdestilliren des Aethers krystallinisch zurück; zur Vermeidung von Oxydation an der Luft muss es sogleich trocken gepresst oder möglichst schnell auf Chinon weiter verarbeitet werden.

Die vorgenannten, sowie das nach Stenhouse und Groves aus Nitroso- $\beta$ -Naphtol bereite Amidonaphtol zeigen keine Unterschiede. In Ammoniak lösen sie sich mit gelber, beim Schütteln mit Luft braun werdender Farbe. Hierdurch unterscheiden sie sich unzweideutig von dem  $\beta$ -Amido- $\alpha$ -Naphtol, welches man aus dem früher von Dittler und mir dargestellten <sup>1)</sup>  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -Naphtol oder aus dem, die gleiche Stellung der Substituenten besitzenden <sup>2)</sup> gelben  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -Naphtol von Fuchs <sup>3)</sup> durch Reduktion erhält. Das auf letzteren Wegen gewonnene  $\beta$ -Amido- $\alpha$ -Naphtol zeigt nämlich ein eigenthümliches Verhalten, das hier beiläufig erwähnt werden mag. Schüttelt man seine farblose,

<sup>1)</sup> Diese Beriphte VII, 243.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 689.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VIII, 625.

alkalische, am besten ammoniakalische Lösung mit Luft, so scheiden sich sofort violette, metallglänzende Häute ab, welche sich, abfiltrirt, in Alkohol mit schön violetter Farbe lösen. Durch Verdunsten einer solchen alkoholischen Lösung wird die Substanz als dunkelvioletes, sammtartiges Pulver erhalten, welchem, wie die folgende Analyse zeigt, die Formel eines Imidooxynaphtalins  $C_{10}H_6 \begin{matrix} O \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH \end{matrix} \begin{matrix} (\alpha) \\ (\beta) \end{matrix}$  zukommt.

	Gefunden		Berechnet $C_{10}H_7NO$
C	76.61	—	76.43 pCt.
H	5.33	—	4.46 -
N	—	8.86	8.91 - .

Die auf den 3 oben angegebenen Wegen<sup>1)</sup> dargestellten Amido- $\beta$ -Naphthole wurden nun neben einander genau nach der Vorschrift von Stenhouse und Groves<sup>2)</sup> auf  $\beta$ -Naphtochinon weiter verarbeitet. Der Vorgang verlief bei allen in der gleichen, von Stenhouse und Groves angegebenen Weise und lieferte das Chinon jedesmal fast quantitativ in orangegelben, seideglänzenden Nadeln. Dass die vom Nitroacetnaphthalid (I) wie vom  $\beta$ -Naphtholorange (II) aus erhaltenen Verbindungen Naphtochinon sind, zeigen überdies folgende Analysen:

	Gefunden		Berechnet $C_{10}H_6O_2$
	I	II	
C	75.95	76.61	75.96 pCt.
H	3.96	3.88	3.79 - .

Für den Vergleich des Naphtochinons aus  $\beta$ -Naphtholorange wurde stets das oben angegebene Verfahren der vorherigen Isolirung des Amido- $\beta$ -Naphthols eingeschlagen. Für grössere Darstellungen von  $\beta$ -Naphtochinon ist jedoch das Ausschütteln der Base misslich, weil sie in Aether ziemlich schwer löslich ist. Man kann daher da, wo es mehr auf schnelle Beschaffung grösserer Mengen Chinon und weniger auf einen Verlust an Material ankommt, besser das folgende Verfahren, das auch Herr Nietzki bereits angewendet hat, benutzen. Die, wie oben dargestellten Zindoppelsalze werden in wässriger Lösung mit Zink zersetzt und nachdem von den Metallen abfiltrirt ist, wird durch Zusatz von schwefliger Säure, Schwefelsäure und Bichromatlösung in den von Stenhouse angegebenen Verhältnissen das  $\beta$ -Naphtochinon direkt ausgefällt. Wenn man es schnell abfiltrirt, gut auswäscht und auf Porzellan trocknet ist es sogleich rein und in schönen goldgelben Nadeln krystallisirt. Benzolchinon, dessen Entstehung aus der vorhandenen Sulfanilsäure möglich wäre, mischt sich, wenigstens unter den angegebenen Bedingungen dem  $\beta$ -Naphtochinon nicht bei. Man

<sup>1)</sup> Von den im Folgenden beschriebenen Versuchen und Vergleichen sind diejenigen, welche vom  $\beta$ -Naphtochinon aus Nitro- $\beta$ -Acetnaphthalid ausgehen, von Hrn. Jacobson ausgeführt worden und werden von demselben in seiner Dissertation genauer beschrieben werden.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. Bd. 194, 202.

erhält in letzterer Weise allerdings nur ca 25 pCt. vom Ausgangsmaterial an  $\beta$ -Naphtochinon, während die Theorie ca. 42 pCt. verlangt und die Ausbeute bei dem umständlicheren Verfahren sich der theoretischen auch mehr annähert.

Für ihr Naphtochinon geben Stenhouse und Groves<sup>1)</sup> den Schmelzpunkt  $96^{\circ}$  an. Wir fanden denselben weder für unsere noch für Stenhouse und Groves' Naphtochinon bestätigt. Sie schmolzen sämtlich bei dieser Temperatur noch nicht; erst zwischen  $110$ — $115^{\circ}$  wurden alle drei gleichzeitig weich, zugleich aber unter Zersetzung so schwarz, dass von der Beobachtung eines eigentlichen Schmelzpunktes nicht die Rede sein kann. Auch noch in anderer Hinsicht zeigte sich eine Abweichung von Stenhouse und Groves' Angaben. Dieselben vermochten ihr Chinon seiner Veränderlichkeit wegen nicht umzukristallisiren; uns gelang dies für alle drei Verbindungen sehr leicht nicht allein aus Aether, der das Chinon in kleinen, rothen Nadeln hinterlässt, sondern namentlich auch aus siedendem Benzol, wobei es in hellorange rosetartig geordneten Nadeln erhalten wird. Bei der grossen Genauigkeit, welche alle Arbeiten von Stenhouse auszeichnet, mussten diese Abweichungen, so lange wir sie nicht an der Verbindung von Stenhouse und Groves selbst wiedergefunden hatten, in uns begründete, aber jetzt völlig beseitigte Zweifel an der Identität des Chinons aus Nitro- $\beta$ -acetnaphtalid mit dem  $\beta$ -Naphtochinon erregen.

Zur weiteren Identificirung haben wir die auf den drei verschiedenen Wegen erhaltenen  $\beta$ -Naphtochinone neben einander noch in die unten folgenden Verbindungen übergeführt und das Verhalten derselben in den Parallelversuchen stets gleich gefunden. Die Angaben von Stenhouse und Groves haben wir überall bestätigt.

$\beta$ -Naphtohydrochinon:  $\beta$ -Naphtochinon löst sich schon in kleinen Mengen starker wässriger schwefliger Säure in der Kälte reichlich auf; nach kurzem Stehen scheidet sich das Hydrochinon in silberglänzenden gestreckten Blättchen ab. Die Mutterlauge liefert beim Verdunsten noch mehr der Substanz in meist nadelförmigen Kryställchen. In Alkali löst es sich mit gelber, bei Luftzutritt intensiv grün werdender Farbe auf. Da das Hydrochinon bisher noch nicht analysirt war, wurde eine Analyse der vom Naphtolorange aus gewonnenen Substanz ausgeführt.

	Gefunden	Berechnet $C_{10}H_8O_2$
C	75.29	75.00 pCt.
H	4.75	5.00 -

Das sehr charakteristische Nitro- $\beta$ -naphtochinon wurde in allen drei Fällen mit dem richtigen Schmelzpunkt  $158^{\circ}$  erhalten. Bei seiner Darstellung thut man wohl, einen zu grossen Ueberschuss von

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm., Bd. 189, 202.

Salpetersäure zu vermeiden, da die Nitrossubstanz sonst nicht auskrystallisirt.

Einen ebenso charakteristischen Nachweis der Identität lieferte uns das durch Säure aus  $\beta$ -Naphtochinon entstehende violette Dinaphtyldichinhydrin, sowie dessen Umwandlung durch schweflige Säure in die farblosen Nadeln des Dinaphtyldihydrochinon, die bei ungefähr  $174^{\circ}$  schmelzen.

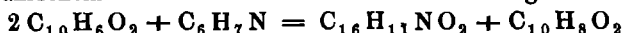
Als Reaktion benutzte ich ferner: die Löslichkeit des Chinons in verdünntem Alkali und die Empfindlichkeit dieser gelben Lösung gegen den Luftsauerstoff, welchen sie nach Art der Pyrogallussäure mit grosser Heftigkeit absorhirt.

$\beta$ -Naphtochinonanilid,  $C_{16}H_{11}NO_2$ . Es gelang mir auch, eine für den Vergleich sehr geeignete schöne Verbindung aufzufinden, welche das  $\beta$ -Naphtochinon mit Anilin eingeht und welche in rothen gold- bis grün glänzenden Nadeln ausfällt, wenn man zur concentrirten alkoholischen Lösung des  $\beta$ -Naphtochinons alkoholische Anilinlösung mischt. Sie schmilzt erst über  $240^{\circ}$  und sublimirt unter theilweiser Zersetzung und Entwicklung des Geruchs nach Cyanphenyl in rothen Nadeln. Die Verbindung zeichnet sich durch ihre grosse Beständigkeit vor dem Naphtochinon aus.

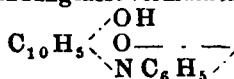
Wässrige schweflige Säure reducirt sie selbst beim Kochen nicht. Mit concentrirter Salzsäure übergossen bildet sie ein gelbes Salz, Zusatz von Wasser stellt die ursprüngliche Verbindung wieder her. Auffallenderweise löst sich die Verbindung in wässrigem Alkali schon in der Kälte auf. Die Lösung ist luftbeständig, Säuren fallen daraus die ursprüngliche Verbindung. In Wasser ist dieselbe unlöslich, Alkohol löst sie schwierig, aus Eisessig lässt sie sich umkrystallisiren. Ihre Zusammensetzung ergaben folgende Analysen:

	Gefunden		Berechnet
C	76.62	76.66	76.62 pCt.
H	4.83	4.76	4.42 -
N	5.40	5.50	5.62 -

Wahrscheinlich bildet sie sich nach der Gleichung:



unter Entstehung von Naphtohydrochinon, wofür auch der Umstand spricht, dass nur die Hälfte der berechneten Menge der Verbindung sogleich, die andere Hälfte aber erst nach etwa 24 Stunden ausfällt, nachdem das Hydrochinon zu seiner Reoxydation Zeit gefunden. Die Alkalilöslichkeit der Verbindung lässt vermuthen, dass ihr die Constitution:



zukommt, sicher festgestellt ist dieselbe aber noch nicht.

Da die Angabe von Stenhouse und Groves, dass  $\beta$ -Naphtochinon sich zu Phtalsäure oxydiren lässt, für die Theorie des Naphto-

chinons von grosser Wichtigkeit ist, so habe ich auch diesen Versuch mit dem Chinon aus  $\beta$ -Naphtolorange wiederholt und die Phtalsäure qualitativ nachgewiesen.

Da aber auch Stenhouse und Groves ihre Phtalsäure nicht analysirt haben, so veranlasste ich Hrn. Jacobson, das  $\beta$ -Naphtochinon von Stenhouse und Groves der Oxydation mit übermangansaurem Kali zu unterwerfen. Bei Anwendung der von der Gleichung:  $C_{10}H_6O_2 + 4KMnO_4 = C_8H_4O_3 + H_2O + 2CO_2K_2 + 4MnO_2$  geforderten Mengen wurden über 40 pCt. Phtalsäure gewonnen, die durch Umkrystallisiren aus Wasser ganz rein erhalten werden konnte. Sie ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_4O_3$
C	57.81	57.83 pCt.
H	3.69	3.61 -

Die Darstellung des  $\beta$ -Naphtochinons aus dem Naphtolorange gestattet jetzt, diesen bisher schwer zugänglichen Körper in grösserem Maassstabe darzustellen<sup>1)</sup>. Ich beabsichtige daher eine eingehende Untersuchung desselben vorzunehmen. Die grosse Aehnlichkeit, welche dies Chinon äusserlich und in einzelnen Reaktionen mit dem Phenanthrenchinon zeigt, lässt es nicht unwahrscheinlich erscheinen, dass dasselbe ein diesem ähnlich konstituirtes Diketon sei.

Derartige Beziehungen liessen sich vielleicht ausdrücken durch die Formeln:



Hierüber wird wohl die weitere Untersuchung Aufschluss geben. Ich beabsichtige auch ferner zu untersuchen, ob die aus  $\beta$ -Amido- $\alpha$ -naphtol mit Bichromatlösung fallende braungelbe Verbindung, welche es mir in reinem Zustande darzustellen indessen bisher nicht gelang, etwa ein drittes Naphtochinon sei.

Berlin, Organ. Laborat. d. Technischen Hochschule.

<sup>1)</sup> Auch zwei weitere in meinem Besitz befindliche Azofarbstoffe des  $\beta$ -Naphtols, nämlich das von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in den Handel gebrachte

Ponceau 3 G, d. i.  $SO_3H \cdots C_6H_3 \begin{matrix} \swarrow N \cdot N \cdot C_{10}H_6(OH)\beta \\ \searrow OCH_2 \end{matrix}$  und

Echtroth d. i.  $SO_3H \cdot C_{10}H_6 \cdot N \cdot N \cdot C_{10}H_6(OH)\beta$

gaben mir, in derselben Weise wie  $\beta$ -Naphtolorange behandelt, Amido- $\beta$ -Naphtol und daraus  $\beta$ -Naphtochinon, so dass man diese Reaktion wohl zur Erkennung der  $\beta$ -Naphtol enthaltenden Azofarbstoffe wird benutzen können.