

sich hierüber keine Angabe. Ich glaube die Aufmerksamkeit der Fachgenossen umso mehr auf die angeführte Thatsache lenken zu sollen, als das basisch essigsäure Magnesium im hohen Grade durch antiseptische, desinficirende und zumal desodorirende Eigenschaften ausgezeichnet ist.

Wenn man eine wässrige Auflösung von essigsäurem Magnesium mit gebrannter Magnesia erwärmt, so wird die letztere alsbald in Magnesiumhydrat umgewandelt. Von diesem lösen sich nach einiger Zeit erhebliche Mengen in der darüber stehenden Flüssigkeit auf, welche zugleich eine starke alkalische Reaction annimmt. Es unterliegt mithin keinem Zweifel, dass das Magnesium im Stande ist, ein basisch essigsäures Salz zu bilden. Eine Auflösung eines solchen Salzes entsteht auch, wenn man in Wasser gelöstes Magnesiumacetat mit gefällttem, basisch kohlensaurem Magnesium digerirt.

Eine Lösung von basisch essigsäurem Magnesium trocknet schwer vollständig ein und kann durch Verdampfen auf jede gewünschte Concentration gebracht werden. Eiweiss, Fleisch, sowie andere leicht faulende Substanzen halten sich darin lange unverändert; gefaulter Käse, in Fäulniss übergegangener Urin etc. verlieren, mit dem fraglichen Präparat versetzt, nach einigen Minuten ihren üblen Geruch. In gleicher Weise wird der üble Geruch des Achselhöhlenschweisses, sowie des Fusschweisses durch das basische Magnesiumacetat sofort zerstört, und hat sich das fragliche Präparat als ein vorzügliches und durchaus unschädliches Mittel gegen die soeben angedeuteten beiden Uebel bewährt. Eine durch ungelöstes Magnesiumhydrat getrübte, dickliche Lösung von basischem Magnesiumacetat wird zur Zeit unter dem Namen *Sinodor* in den Handel gebracht.

142. Leo Elsbach: Ueber die Verbindungen des Naphtochinons mit Toluidin und Aethylanilin.

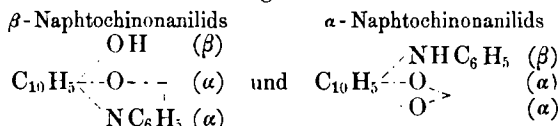
(Eingegangen am 17. März.)

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

Die kürzlich in diesen Berichten (XV, 279) von Zincke gemachten Mittheilungen über Derivate des β -Naphtochinonanilids veranlassen mich, meinerseits über einige Versuche zu berichten, die ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann unternommen habe und die die Fortsetzung zu dessen Versuchen über die Umlagerung von β - in α -Naphtochinonanilid¹⁾ bilden.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1664 und Liebermann und Jacobson, Ann. d. Chem. 211, 73.

Liebermann hat zuerst die Ansicht ausgesprochen und experimentell bewiesen, dass die Umlagerung des β -Naphtochinonanilids in α -Naphtochinonanilid die Wirkung zweier aufeinander folgenden Reaktionen sei, deren erste in der Spaltung des β -Naphtochinonanilids in Oxynaphtochinon und Anilin besteht, welche beiden Spaltstücke sich dann in einer zweiten Reaktion wieder zum α -Naphtochinonanilid verbinden. Mit diesen Reaktionen und dem Verhalten der Verbindungen stehen die von Liebermann angenommenen Constitutionsformeln des:



im Einklang.

Die von Liebermann entwickelten Ansichten machen es wahrscheinlich, dass auch andere aromatische Aminbasen auf β -, α - und Oxynaphtochinon in ähnlicher Weise wirken, und dass demnach die beiden Chinone zwei Reihen von Amidverbindungen bilden werden, von denen die des β -Naphtochinons in Alkali löslich, durch Erhitzen mit Salzsäure in Oxynaphtochinon und die Base, durch Erhitzen mit Eisessig in die isomeren α -Verbindungen überführbar sein werden, wohingegen die Amidverbindungen des α -Naphtochinons in Alkalien unlöslich sein und auch durch Einwirkung von Oxynaphtochinon auf die Basen werden gebildet werden. Diese weitgehenden Forderungen wurden bei den Versuchen, bei welchen ich das *p*-Toluidin gegen die beiden Naphtochinone und das Oxynaphtochinon wirken liess, auch vollständig bestätigt gefunden.

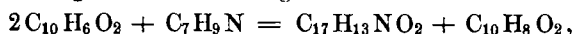
β -Naphtochinon-*p*-Toluidid, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ ¹⁾.

Diese Verbindung wird durch kurzes Aufkochen eines Gemisches warmer, concentrirter, alkoholischer Lösungen von 1 Theil Naphtochinon und 2 Theilen *p*-Toluidin in rothgefärbten, grünlichglänzenden Nadeln erhalten, die bei 246° schmelzen. In Aether und kaltem Alkohol ist die Verbindung schwer, in siedendem Alkohol und Eisessig leicht löslich; concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit rother Farbe auf, ohne eine weitere Veränderung zu bewirken. Von verdünnter Natronlauge wird sie schon in der Kälte gelöst und durch Salzsäure daraus wieder in feinen, rothen Nadeln ausgeschieden. Ihre Zusammensetzung wurde durch folgende Analyse ermittelt:

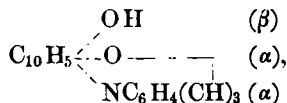
	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_2$
C	77.01	77.57 pCt.
H	5.19	4.94 »
N	5.17	5.32 »

¹⁾ Zinke hat in seiner letzten Mittheilung (diese Berichte XV, 279) diese Verbindung gleichfalls beschrieben.

Die Bildung dieser Substanz geschieht nach der Gleichung:



ihre Alkalilöslichkeit deutet auf ihre Säurenatur hin und berechtigt auch hier zu der Annahme einer Hydroxylgruppe und der von Liebermann vorgeschlagenen Constitutionsformel



die durch die Umwandlung des Körpers durch Oxynaphtochinon hindurch in die entsprechende α -Verbindung eine Bestätigung findet.

α -Naphtochinon-*p*-Toluidid, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ ¹⁾

entsteht durch Einwirkung von *p*-Toluidin auf α -Naphtochinon in der für die β -Verbindung angegebenen Weise. Es schmilzt bei 202 bis 203°, gleicht im Aeussern und in den Eigenschaften der entsprechenden β -Verbindung, unterscheidet sich aber von derselben durch seine Unlöslichkeit in kalter, verdünnter Natronlauge. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_2$
C	77.36	77.57 pCt.
H	5.08	4.94 »
N	5.27	5.32 »

Umlagerung des β -Naphtochinon-*p*-Toluidids in α -Naphtochinon-*p*-Toluidid.

Erhitzt man β -Naphtochinon-*p*-Toluidid mit Eisessig im zugeschmolzenen Rohr ungefähr 2 Stunden auf 150°, so verwandelt es sich vollständig in das α -Naphtochinon-*p*-Toluidid. Nachdem ein Theil des Lösungsmittels abdestillirt worden ist, wird die Verbindung in Krystallnadeln erhalten. Die Mutterlauge wird durch allmählichen Wasserzusatz gefällt und die ausgeschiedene, flockige Masse aus Alkohol krystallisirt. Die Verbindung schmilzt bei 202° und ist in kalter Natronlauge völlig unlöslich, zeigt also die Eigenschaften des oben beschriebenen α -Naphtochinon-*p*-Toluidids. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	77.52	77.56 pCt.
H	5.00	4.94 »
N	5.08	5.32 »

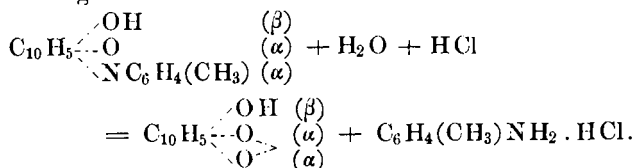
¹⁾ Plimpton (Inauguraldissertation 1880. Marburg) hat diese Verbindung bereits in Händen gehabt.

Spaltung des β -Naphthochinon-*p*-Toluidids in
Oxynaphthochinon.

Erhitzt man β -Naphthochinon-*p*-Toluidid mit verdünnter Salzsäure (2 Theile Salzsäure, 1 Theil Wasser) im zugeschmolzenen Rohr 1½ Stunden auf 130°, so verwandelt es sich in eine dunkelbraune Masse, die durch Kochen mit in Wasser aufgeschlemmtem, kohlen-sauren Baryt mit rother Farbe in Lösung geht. Aus dieser Lösung wurden durch Salzsäure orangegelbe Nadeln ausgeschieden, die sich als Oxynaphthochinon erwiesen. Sie schmolzen bei 190°, waren stickstofffrei und ihre Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₆ O ₃
C	68.91	68.96 pCt.
H	3.81	3.44 »

Die Spaltung findet also auch hier, wie beim Anilid, statt nach der Gleichung:

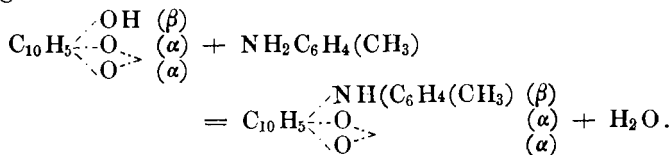


Bildung des α -Naphthochinon-*p*-Toluidids aus
Oxynaphthochinon.

Durch Erhitzen eines Gemisches von concentrirten, alkoholischen Lösungen von Oxynaphthochinon und *p*-Toluidin oder auch durch Erhitzen von essigsäurem Toluidin und Oxynaphthochinon in Eisessig entsteht eine mit der oben als α -Naphthochinon-*p*-Toluidid beschriebenen, in allen Eigenschaften übereinstimmende Substanz, deren Analyse folgende Zahlen ergab:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₇ H ₁₃ NO ₂
C	77.49	77.56 pCt.
H	5.18	4.94 »
N	5.17	5.32 »

Der Körper hat sich so gebildet, dass unter Wasseraustritt der Aminrest an Stelle der Hydroxylgruppe getreten ist, wie es die Gleichung veranschaulicht:



Während diese Reaktionen vollständig denen der Einwirkung des Anilins auf die Naphtochinone entsprechen, begegnete ich bei den analogen Reaktionen mit dem Orthotoluidin grossen Schwierigkeiten, die namentlich darauf zurückzuführen sind, dass die Naphtochinon-*o*-Toluidide leichter löslich und weniger krystallisationsfähig sind, als die Anilide und *p*-Toluidide. Es gelang mir, die Verbindung des β -Naphtochinons und des Oxynaphtochinons mit *o*-Toluidin gut krystallisirt zu erhalten, während ich aus dem α -Naphtochinon ein einheitliches Produkt nicht darstellen konnte.

β -Naphtochinon-*o*-Toluidid, $C_{17}H_{13}NO_2$, bildet sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, wenn man dem Chinon, ohne es zu lösen, die nöthige Menge von *o*-Toluidin hinzufügt. Das entstandene Produkt ist aber schwierig in reinem Zustande zu erhalten, so dass man besser thut, folgende Methode anzuwenden:

Man löst 1 Theil Naphtochinon in Alkohol, setzt zu der heissen Lösung etwas über 1 Theil *o*-Toluidin, kocht kurze Zeit auf und lässt dann erkalten. Anhaltendes Erhitzen in überschüssigem Toluidin ist zu vermeiden, weil dadurch ein Verharzen der Substanz herbeigeführt wird. Sobald sich das entstandene Produkt in Nadeln ausgeschieden hat, filtrirt man diese ab, wäscht sie mit etwas Alkohol aus und bringt sie auf porösem Porzellan zur Trockne. Aus Eisessig umkrystallisirt, wird das β -Naphtochinon-*o*-Toluidid in feinen, rothen Nadeln erhalten. Es ist in verdünntem, kaltem Alkali mit gelber Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich und schmilzt bei 240° .

α -Naphtochinon-*o*-Toluidid. Trotz mannigfacher Versuche habe ich diese Verbindung nicht rein erhalten können. Beim langsamen Verdunsten eines erhitzten alkoholischen Gemisches von α -Naphtochinon und *o*-Toluidin auf dem Uhrglase unter Zusatz von Aether schieden sich dunkelrothe Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisirt zwischen 190 — 195° schmolzen und in Alkali unlöslich waren. Eine Analyse ergab aber keine stimmenden Zahlen.

α -Naphtochinon-*o*-Toluidid aus Oxynaphtochinon. Löst man Oxynaphtochinon in wenig Alkohol, setzt die doppelte Menge *o*-Toluidin hinzu und erhitzt kurze Zeit, so scheiden sich nach mehrtägigem Stehen schlecht ausgebildete Krystallnadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisirt in hellrothen, feinen Nadeln erhalten werden. Sie sind unlöslich in Alkalien und schmelzen bei 140 — 142° .

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{13}NO_2$
C	77.32	77.56 pCt.
H	5.56	4.94 »

Spaltung von β -Naphtochinon-*o*-Toluidid in Oxynaphtochinon.

Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure unter den für die *p*-Verbindung angegebenen Bedingungen tritt in derselben Weise die Spaltung des β -Naphtochinon-*o*-Toluidids in Oxynaphtochinon und die Base ein.

Dagegen wurde beim Erhitzen des β -Naphtochinon-*o*-Toluidids mit Eisessig auf 150° keine Veränderung wahrgenommen. Das mit Wasser gefärbte und aus Alkohol umkrystallisirte Produkt schmolz noch bei 236—240° und war in kaltem verdünntem Alkohol löslich, selbst wenn die Temperatur auf 160° gesteigert worden war.

Um die Ansicht Liebermann's von der Konstitution des β -Naphtochinonanilids noch weiter zu prüfen, schien es von Interesse, die Einwirkung einer Imidbase auf β -Naphtochinon zu studiren. Bekanntlich betrachtet Liebermann das β -Naphtochinonanilid so zu Stande gekommen, dass $\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{H}$ zuerst an Stelle eines Wasserstoffs des Naphthalinkerns tritt, dann aber $\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{H}$ ein Wasserstoffatom an einen der Chinonsauerstoffe abgibt, um mit dem anderen die chinonartige Gruppe $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ zu bilden. Demnach könnte sich bei der

Einwirkung einer Imidbase auf β -Naphtochinon zwar wohl eine Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_5 \begin{matrix} \diagup \quad \diagdown \\ \text{NR}_1 \text{R}_{11} \quad (\alpha) \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad (\beta) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad (\alpha) \end{matrix}$ bilden, die der von Liebermann an-

genommenen Zwischenphase entspräche. Diese Verbindung würde aber eine von der des β -Naphtochinonanilids abweichende Konstitution haben müssen, weil das einzelne Wasserstoffatom, das zu einem Chinonsauerstoff übertritt, fehlt. Die entstehende Verbindung dürfte daher auch nicht mehr in Alkali löslich sein, wohl aber müsste sie noch in Oxynaphtochinon übergehen können. Nach manchen missglückten Versuchen gelang es mir endlich, die gesuchte Verbindung in schön krystallisirtem Zustande zu erhalten. Sie zeigte in der That alle erwarteten Eigenschaften.

Als Imidbase wurde Aethylanilin angewendet, welches, da die von A. W. Hofmann (diese Berichte X, 592) angegebene Methode keine sehr reichliche Ausbeute lieferte, nach dem von Hepp (diese Berichte X, 427) für Monomethylanilin angegebenen Verfahren dargestellt wurde. Um sicher ein völlig reines Produkt zu verwenden, wurde das erhaltene Oel, in dem sich Anilin durch die Isonitrilreaktion nicht mehr nachweisen liess, nach dem Verfahren von Hofmann (diese Berichte X, 598) mittelst Essigsäureanhydrid in die Acetylverbindung des Monoäthylanilids übergeführt und diese vom Diäthylanilin getrennt.

Das Acetylmonoäthylanilin, $C_6H_5N \begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ C_2H_5O \end{smallmatrix}$, schmilzt bei 51 bis 53°. Es ist in Aether sehr leicht löslich und krystallisirt bei langsamem Verdunsten desselben in prächtigen, dem rhombischen System angehörigen, völlig farblosen und durchsichtigen, grossen Krystallen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{13}NO$
C	73.84	73.62 pCt.
H	8.25	7.97 »

Darstellung von β -Naphtochinonäthylanilid, $C_{18}H_{15}NO_2$.

Fügt man Aethylanilin im Ueberschuss zu dem in wenig kaltem Alkohol aufgeschlemmten β -Naphtochinon und erhitzt im Wasserbade, bis Alles gelöst ist, so krystallisirt meist nach längerem Stehen die entstandene Verbindung in Nadeln aus. Schneller und sicherer verfährt man, indem man die dunkelrothe Lösung auf ein Uhrglas giesst und nach Zusatz von Aether das Lösungsmittel unter einem Trichter langsam verdampfen lässt. Der Aether führt die entstandenen harzigen Nebenprodukte an den äusseren Rand des Uhrglases, reinigt so die Verbindung, und unterstützt von der Temperaturemiedrigung, die beim Verdunsten des Aethers entsteht, wird das Ausscheiden von derben, dunkelrothen Krystallnadeln wesentlich beschleunigt. Aus Alkohol lassen diese sich leicht umkrystallisiren und schmelzen bei 165°. Die Analyse ergab:

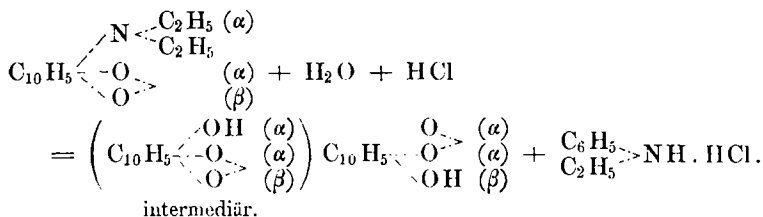
	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{15}NO_2$
C	77.28	77.97 pCt.
H	5.52	5.41 »
N	4.72	5.05 »

Von concentrirter Schwefelsäure wird das β -Naphtochinonäthylanilid mit gelber Farbe gelöst. Aus dieser Lösung wird es durch Zusatz von Wasser nicht gefällt; wohl aber bewirkt Ammoniak das Ausscheiden der Verbindung in feinen, rothen Nadeln. Kalte, verdünnte Natronlauge löst diese Verbindung nicht.

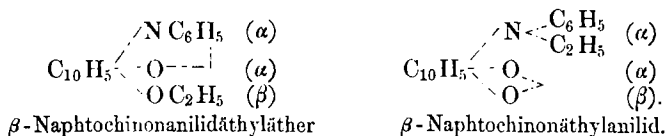
Spaltung des β -Naphtochinonäthylanilids in Oxynaphtochinon und Aethylanilin.

Kocht man das β -Naphtochinonäthylanilid mit verdünnter Salzsäure (2 Theile Salzsäure, 1 Theil Wasser), so tritt die Spaltung der Verbindung schon bei einmaligem Aufkochen ein. Während des Erkaltes krystallisirt aus der Lösung das Oxynaphtochinon in gelben Nadeln heraus (Schmelzp. 190°), während salzsaures Aethylanilin sich in Lösung befindet.

Die Spaltung verläuft nach folgender Gleichung:



Auch Zincke ist neuerdings¹⁾ auf das β -Naphtochinonanilid zurückgekommen und erkennt die Richtigkeit der von Liebermann dieser Verbindung beigelegten Constitutionsformel an. Er hat die Aether dieser Verbindung dargestellt, es aber unterlassen, ihre Spaltungsprodukte eingehender zu untersuchen, obwohl dies für die Bestätigung der Constitution dieser Aether wünschenswerth gewesen wäre. Den Beweis, dass dieselben die angenommene Constitutionsformel haben, liefert aber jetzt der Vergleich von Zincke's β -Naphtochinonmonoanilidäthyläther mit dem von mir dargestellten β -Naphtochinonäthylanilid. Beide Verbindungen sind, wie ihre Schmelzpunkte und Eigenschaften (Zincke's Verbindung schmilzt bei 104° und krystallisirt in prächtigen, glänzendrothen, durchsichtigen, grossen, monoklinen Prismen, oder in dicken, säulenartigen Krystallen) zeigen, isomer, entsprechend ihren Formeln:



Berlin. Organ. Laborat. der techn. Hochschule.

143. S. E. Simon: Ueber eine neue Darstellungsweise von Alizarinorange.

(Eingegangen am 17. März.)

[Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.]

Wird das von mir beschriebene Dinitrooxyanthrachinon²⁾ in kochendem Wasser suspendirt und sehr wenig einer zwanzigprocentigen Natronlauge zugesetzt, so bildet sich alsbald eine tiefrothe Lösung des Natronsalzes. Bei anhaltendem Kochen geht ihre Farbe durch rothbraun

¹⁾ Diese Berichte XV, 279.

²⁾ Diese Berichte XIV, 464.