

463. K. Elbs: Ueber Naphtanthrachinon und Naphtanthracen.

(Eingegangen am 9. August.)

Vor Kurzem habe ich über die Gewinnung einiger Homologen des Anthrachinons durch Condensation von Homologen der *o*-Benzoylbenzoësäure berichtet¹⁾. Das Verfahren wurde inzwischen noch mehrfach angewandt und hat sich als ein allgemein gültiges bewährt, da in allen Fällen, wo theoretisch die Bildung eines Anthrachinons unter Wasserabspaltung zu erwarten war, dieselbe auch wirklich eintrat. Von den zahlreichen so gewonnenen Derivaten wurde zunächst das aus Naphtoyl-*o*-benzoësäure entstehende Naphtanthrachinon, $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_4$, näher untersucht, weil es ein besonderes Interesse bietet als Isomeres des Chrysochinons, welches zum Anthrachinon in der gleichen Beziehung steht wie das Chrysochinon zum Phenanthrenchinon.

Naphtanthrachinon.

Durch Condensation mittelst concentrirter Schwefelsäure liefert die Naphtoyl-*o*-benzoësäure ohne Schwierigkeit Naphtanthrachinon; die Ausbeute an reinem Chinon beträgt 60—70 pCt. der theoretischen.

Die Substanz löst sich schwer in Alkohol und Aether, besser in Aceton, Eisessig und Essigester, noch leichter in Chloroform, Benzol, Toluol und Xylol, dagegen fast gar nicht in Petroläther; aus allen Lösungsmitteln krystallisirt sie in stark glänzenden, tief gelben Körnern oder Prismen. Concentrirte Schwefelsäure löst das Chinon in der Wärme leicht mit brauner Farbe; durch Wasserzusatz fällt es in gelben Flocken aus, welche durch Auswaschen auf dem Filter nicht ganz schwefelsäurefrei zu erhalten sind, da sie mit reinem Wasser eine gelbe Milch geben, welche durchs Filter läuft und nur sehr langsam das Chinon als höchst feines Pulver wieder absetzt; die gleiche Beobachtung wurde bei allen anderen Homologen des Anthrachinons gemacht. Das Naphtanthrachinon sublimirt leicht in tief gelben Nadeln, welche sich gewöhnlich zu Blättern aneinander lagern. Mit Zinkstaub und Alkali erwärmt giebt das Chinon die Liebermann'sche Anthrachinonreaction; ein Unterschied in der Färbung von der mit gewöhnlichem Anthrachinon ist nicht zu bemerken; anders verhält sich die Sache bei der Claus'schen Anthrachinonreaction. Wenn man in eine alkoholische Lösung von gewöhnlichem Anthrachinon ein Stück Natriumamalgam einträgt, so bildet sich zunächst um das Amalgam eine schwarzviolette Zone, aus welcher moosgrüne Wolken

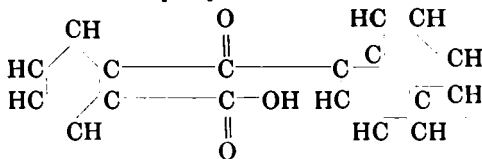
¹⁾ K. Elbs, Journ. f. pr. Chem., N. F. 33, 318.

in die Flüssigkeit aufsteigen; beim Erwärmen wird die ganze Lösung moosgrün, farblos beim Umschütteln. Unter den gleichen Umständen zeigt sich beim Naphtanthrachinon ebenfalls die schwarzviolette Zone, aber die aufsteigenden Wolken sind roth und roth wird die ganze Lösung in der Wärme; Umschütteln bewirkt Entfärbung. Mit Aether, Natriumamalgam und etwas Wasser tritt bei beiden Chinonen Rothfärbung auf, allerdings verschieden im Tone, aber nicht charakteristisch. Das aus Lösungsmitteln auskrystallisirte Naphtanthrachinon schmilzt bei 168° C.; durch Sublimation wird der Schmelzpunkt um 1—2° erniedrigt, steigt aber beim Umkrystallisiren sofort wieder auf 168°.

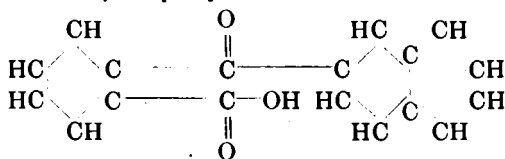
Da das Naphtalin sehr leicht mit Pikrinsäure eine krystallisirte Verbindung liefert, so stand zu vermuthen, dass diese Eigenthümlichkeit auch im Naphtanthrachinon sich äußern würde; es ist dies jedoch nicht der Fall.

Theoretisch lassen sich 2 Naphtoyl-*o*-benzoësauren erwarten, welchen 2 Naphtanthrachinone entsprechen:

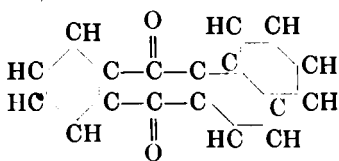
α -Naphtoyl-*o*-benzoësaure:



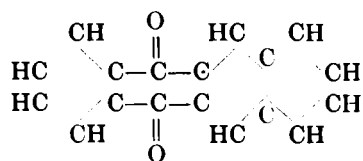
β -Naphtoyl-*o*-benzoësaure:



α - β -Naphtanthrachinon:



β - β -Naphtanthrachinon:



Bisher ist es noch nicht gelungen, sichere Entscheidung über die Structur der Naphtoyl-*o*-benzoësaure zu erlangen; sehr wahrscheinlich jedoch ist dieselbe die α -Verbindung. In Gegenwart von Chloraluminium erhält man aus Naphtalin mit Chlormethyl hauptsächlich α -Methylnaphtalin und mit Benzoylchlorid α -Naphtylphenylketon; mit Phtalsäureanhydrid also voraussichtlich

α -Naphthoyl-*o*-benzoësäure als Hauptproduct. Die zur Chinondarstellung verwandte Säure war stets durch fractionirte Fällung aus ihrem Natriumsalz und durch Umkrystallisiren gereinigt, folglich wohl einheitlich, und das durch Condensation erhaltene Chinon macht auch durchaus den Eindruck einer völlig einheitlichen Substanz; wäre ein Stellungsisomeres beigemengt, so hätte beim Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln der Schmelzpunkt nicht constant bleiben können. Man darf also mit grösster Wahrscheinlichkeit das vorliegende Anthrachinon als

α - β -Naphthanthracinon

ansprechen.

Nachstehend das Ergebniss einer Elementaranalyse:

Angewandte Substanz 0.2107 g.

	Gefunden	Berechnet
CO ₂ = 0.6468 entsprechend C = 83.7		83.7 pCt.
H ₂ O = 0.0828 >	H = 4.4	3.9 >

Naphthanthracen.

Wenn man nach dem Vorgange von Perger das Chinon mit wässerigem Ammoniak und Zinkstaub erwärmt, bis die rothe Farbe der Flüssigkeit verschwunden ist, die Lösung abgiesst, den Rückstand mehrmals mit Alkohol auskocht, diesen alkoholischen Auszug mit Eisessig versetzt und nach halbstündigem Kochen erkalten lässt, so erhält man das Naphthanthracen in grossen Blättern krystallisirt. Dieselben sind sägenartig ausgezackt und besitzen eine so starke, grüngelbe Fluorescenz, dass man sie für intensiv grüngelb gefärbt hält, obgleich sie farblos sind, wie man bei genauer Betrachtung und geeigneter Beleuchtung wahrnimmt. Die Löslichkeitsverhältnisse des Kohlenwasserstoffs sind ungefähr die oben angeführten des Chinons, nur mit dem Unterschiede, dass ersterer durchweg leichter löslich ist. Das Naphthanthracen sublimirt in gelbgrün schimmernden Blättchen. Der Schmelzpunkt des aus Lösungen krystallisirten Körpers liegt bei 141° C.; er wird auf etwa 139° heruntergedrückt durch Sublimation.

Mit Pikrinsäure liefert das Naphthanthracen eine Verbindung, welche in rothen Nadeln krystallisirt; mittels Benzol, Toluol und Xylol lässt sich dieselbe umkrystallisiren, durch Alkohol jedoch wird sie leicht gespalten; sie schmilzt bei 133° C. In dieser Verbindung kommt die Fähigkeit des Anthracens und des Naphtalins, mit Pikrinsäure sich zusammenzulagern, gleichzeitig zur Geltung; denn sie enthält auf 1 Molekül Kohlenwasserstoff 2 Moleküle Pikrinsäure, wie beistehende Analyse beweist:

Angewandtes Pikrat 0.9764 g.

Gefunden: Naphthanthracen 0.3340 entsprechend 34.2 pCt.

» Pikrinsäure 0.6504 » 66.6 »

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{18}H_{12} + 1 C_6H_2(NO_2)_3OH$	$C_{18}H_{12} + 2 C_6H_2(NO_2)_3OH$	
$C_{18}H_{12}$	49.9	33.2	34.2 pCt.
$C_6H_2(NO_2)_3OH$	50.1	66.8	66.6 »

Es möge noch erwähnt sein, dass schon Ador und Crafts¹⁾ bei der Darstellung der Naphtoyl-*o*-benzoësäure als Nebenproduct in sehr geringer Menge einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{18}H_{12}$ erhalten haben, welcher in gelblichen Blättchen krystallisirt, nicht sublimirbar und nicht destillirbar ist, keine Pikrinsäureverbindung eingeht und bei 181—186° schmilzt, also weder das oben beschriebene noch überhaupt ein Naphtanthracen sein kann. Ausführliche Angaben in Betreff praktischer Darstellungsverfahren des vorliegenden und anderer homologer Anthrachinone und ihrer Derivate werden anderen Ortes erfolgen.

Freiburg i/B., im August 1886.

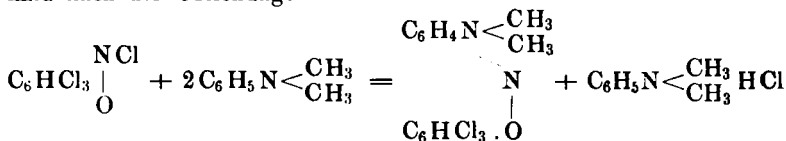
Universitätslaborium des Prof. Claus.

464. M. Andresen: Safranin und Methyleneblau.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. August.)

Im Anschluss an die Untersuchungen über die Chinonchlorimide²⁾ hatte ich in Gemeinschaft mit R. Schmitt gezeigt, dass die chinonartige Verkettung, welche diese Verbindungen enthalten, die Rolle eines Chromogens übernimmt, sobald man für das mit dem Stickstoff verbundene Chloratom tertiäre aromatische Amine einführt. Wir erhielten durch Einwirkung von Dimethylanilin auf Trichlorchinonchlorimid nach der Gleichung:



einen Körper mit ausgeprägtem Farbstoffcharakter. Seit der Publication dieser Arbeiten im Jahre 1881 habe ich als Chemiker der

¹⁾ Ador und Crafts, Bull. 34, 532.

²⁾ Journ. f. prakt. Chemie. Neue Folge 23, 167; 24, 426; 28, 422.