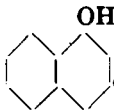


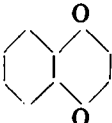
261. St. v. Kostanecki: Ueber das Mononitroso- und das Dinitroso-Naphtoresorcin.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Das Resorcin der Naphtalinreihe, , ist, so interessant es auch für die Farbstoffchemie wäre, bisher weder selbst dargestellt, noch sind seine Derivate als solche in der Litteratur beschrieben worden.

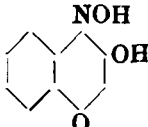
Es erschien daher mir angezeigt, eine Beobachtung näher zu verfolgen, die ich gelegentlich der Untersuchungen über beizenziehende Farbstoffe gemacht und die mich auf einige, sich vom Naphtoresorcin ableitende Farbstoffe geführt hatte.

Aus Gründen, die sich aus der folgenden Abhandlung ergeben, war es mir nämlich von Interesse, solche Körper näher kennen zu lernen, welche eine Isonitroso- und eine Hydroxylgruppe in der Orthostellung am Benzolkern besitzen. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung derartiger Verbindungen wählte ich das gewöhnliche Oxynaphtochinon,

, da sich mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit

erwarten liess, dass der in der Orthostellung zur Hydroxylgruppe befindliche Chinonwasserstoff sich leicht durch den Hydroxylaminrest ersetzen lassen würde. Diese Voraussicht stützte sich auf Versuche von Zincke und Thelen<sup>1)</sup>, welche beobachtet haben, dass das dem Hydroxylamin sich ähnlich verhaltende Phenylhydrazin gerade mit jenem Sauerstoffatom in Reaction tritt.

Wie aus dem Folgenden ersichtlich, kommt dem erhaltenen Oxynaphtochinonoxim in der That die erwartete Constitutionsformel

 zu. Was aber diese Verbindung besonders interessant

macht, ist der Umstand, dass sie in ihren Eigenschaften in hohem Grade an das Mononitrosoresorcin erinnert, so dass eine analoge Constitution der beiden Verbindungen sofort zu vermuthen war.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1809.

**Oxynaphtochinonmonoxim,  $C_{10}H_5(O.NOH)OH$ .  
Mononitrosonaphtoresorcin.**

Löst man Oxynaphtochinon (1 Molekül) in verdünnter Natronlauge (2 Moleküle) auf und setzt eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (1 Molekül) hinzu, so wird die intensiv gelbrothe Lösung augenblicklich merklich heller, indem sie einen Stich ins Olivengrüne erhält. Auf Säurezusatz fällt ein hellgelber, voluminöser Niederschlag aus, der stickstoffhaltig ist und sich wie ein Nitrosophenol verhält. Das erhaltene Reactionsproduct wird sorgfältig ausgewaschen, ausgepresst und getrocknet. Zum Umkrystallisiren eignet sich sehr gut Eisessig, der siedend die Verbindung sehr leicht aufnimmt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sie sich in gelben, zusammengruppirten Nadeln aus, die, im Capillarröhrchen erhitzt, sich bei  $180^{\circ}$  unter Gasentwicklung zersetzen. Wenn man jedoch nicht mit völlig eisenfreien Reagentien gearbeitet hat, so fallen beim Zusatz des Wassers zunächst braune oder dunkelgrüne Flocken aus, die aus den Eisenlacken des obigen Körpers bestehen und vor weiterem Wasserzusatz abfiltrirt werden müssen, wenn ein reines Product erzielt werden soll.

Die Analyse der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz ergab, dass das Monoxim des Oxynaphtochinons vorlag.

	Gefunden				Ber. für $C_{10}H_7NO_3$
	I.	II.	III.	IV.	
C	63.48	63.73	—	—	63.47 pCt.
H	4.22	3.90	—	—	3.70 »
N	—	—	7.11	7.80	7.40 »

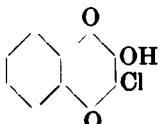
Das Oxynaphtochinonmonoxim löst sich in kaltem Wasser so gut wie garnicht und wird von diesem auch in der Siedehitze nur sehr wenig aufgenommen.

In heissem Alkohol ist es leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether. Von Natronlauge oder auch von Sodalösung wird es sehr leicht gelöst; concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit bräunlichgelb. Mit Eisensalzen liefert eine alkoholische Lösung charakteristische Niederschläge; Ferrosalze bilden einen grünen, Ferrisalze einen dunkelbraunen Lack. Nennenswerth ist ferner das Verhalten gegen Kobalt- und Nickelsalze: Kobaltsulfat giebt eine dunkelgelbe Fällung, Nickelsulfat ruft einen schönen, scharlachrothen Niederschlag hervor. Das Oxynaphtochinonoxim zieht auf gebeizte Stoffe. Die ansehnlichsten, und zwar olivengrüne Färbungen, werden mit der Eisenbeize erzielt. Mit Nickel gebeizte Baumwolle färbt sich roth; jedoch wird der Farbstofflack vom kochenden Seifenbade abgezogen.

Der Umstand, dass hier die Oximbildung so ausserordentlich glatt in wässrig-alkalischer Lösung vor sich geht, erlaubt, dieses Oxim auf billige Weise zu gewinnen, indem man das Hydroxylaminchlorhydrat durch das leicht darstellbare hydroxylaminmonosulfosaure Kali<sup>1)</sup> ersetzt. Dieses Salz spaltet nämlich, wie Raschig<sup>2)</sup> in seinen interessanten Untersuchungen gezeigt hat, bei Gegenwart von überschüssigem Alkali freies Hydroxylamin ab, welches nun sofort auf das Oxynaphtochinon einwirkt.

Man löst zweckmässig das Oxynaphtochinon in verdünnter Natronlauge (1 Mol.) und fügt zu der Lösung zuerst überschüssige Lauge, dann eine Lösung von hydroxylaminmonosulfosaurem Kali bis zum Farbenumschlag hinzu. Das durch den Ueberschuss der Natronlauge gefällte Oxynaphtochinonnatrium löst sich bei der Reaction rasch auf, so dass das gesammte Oxynaphtochinon sehr schnell in das Monoxim übergeführt wird<sup>3)</sup>.

Monochlormononitrosonaphtoresorcin,  
 $C_{10}H_4Cl(O, NOH)OH$ .

Die sogenannte Chlornaphtalinsäure, , reagirt in al-

kalischer Lösung mit derselben Leichtigkeit, wie die nicht gechlorte Verbindung mit Hydroxylamin, indem sie ein gechlortes Mononitrosonaphtoresorcin liefert.

Das erhaltene Reactionsproduct wurde aus Essigsäure umkrystallisirt und analysirt:

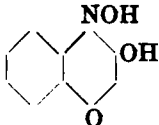
	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_4(O, NOH)ClOH$
C	53.38	53.69 pCt.
H	3.27	2.68 »
N	16.06	15.88 »

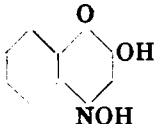
Es bildet gelbe Nadeln, die bei 178° unter Gasentwicklung sich zersetzen. Mit Metallsalzen werden ähnliche Lacke wie mit dem Mononitrosonaphtoresorcin erhalten. Es zieht ebenfalls auf gebeizte Stoffe.

<sup>1)</sup> »Redueirsalz« der Bad. Anilin- und Sodafabrik.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 241, 187.

<sup>3)</sup> Dieses Darstellungsverfahren ist übrigens nicht nur auf das Oxynaphtochinonoxim beschränkt. Auch die Bildung des *o*-Naphtalindioxims resp. dessen Anhydrids aus den *o*-Nitrosonaphtolen geht, wie bereits festgestellt, mittelst hydroxylaminsulfosauren Kalis in wässrig-alkalischer Lösung vor sich.

Da theoretisch für das Monoxim sowohl die Formel 

als auch die Formel  zulässig war, so erschien es vor allem

wichtig die wahre Constitutionsformel festzustellen. Nimmt man für dasselbe die erstere Formel an, so ist das Oxim als ein nitrosirtes Resorcin der Naphthalinreihe aufzufassen. Ist dagegen die zweite Formel die richtige, so würde es das entsprechende Nitrosobrenzcatechin, also das Nitroso- $\beta$ -naphthohydrochinon vorstellen.

Ein Nitrosobrenzcatechin der Benzolreihe, mit dem man die neue Verbindung vergleichen könnte, konnte bisher nicht dargestellt werden; ein Mononitrosoderivat des Resorcins dagegen bildet sich mit der grössten Leichtigkeit.

Das Oxynaphthochinoxim zeigt nun ein mit dem Nitrosoresorcin genügend übereinstimmendes Verhalten, um diese beiden Körper als Analoga anzusprechen. Beweisend für diese Ansicht ist ihre leichte Ueberführbarkeit unter vollständig gleichen Bedingungen in die Dinitrosoderivate, die einander wiederum so sichtlich ähneln, dass über ihre analoge Structur kein Zweifel herrschen kann.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Mononitrosoresorcin habe ich bereits vor einiger Zeit untersucht in der Hoffnung, durch eine successive Einführung der Isonitrosogruppen in das Resorcinmolekül zu einem isomeren, symmetrischen Dinitrosoresorcin zu gelangen. Die angestellten Versuche ergaben jedoch nicht das damals gewünschte Resultat. In das Mononitrosoresorcin lässt sich zwar sehr leicht eine zweite Isonitrosogruppe einführen; das erhaltene Product zeigte aber alle Eigenschaften des gewöhnlichen Dinitrosoresorcins. Als ich mich auch durch eine Analyse von der Identität überzeugen wollte, erhielt ich jedoch Zahlen, welche für nur ein Molekül Krystallwasser sprechen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2(O, NOH)_2 + H_2O$
C	39.08	38.70 pCt.
H	3.53	3.22 „

während nach Fitz<sup>1)</sup> das gewöhnliche Dinitrosoresorcin mit 2 Mol. Wasser krystallisiren soll. Indessen zeigte eine vollständige Analyse des Fitz'schen Dinitrosoresorcins, dass auch dieses, gleich den ent-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 631.

sprechenden Derivaten des Cresorcins und Orcins, im lufttrockenen Zustande nur 1 Molekül Krystallwasser enthält:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2(O, NOH)_2 + H_2O$
	I.	II.	
C	38.80	39.08	38.70 pCt.
H	3.50	3.53	3.22 >
N	14.70	—	15.05 >

Vermuthlich hat Fitz seine Substanz nicht in völlig lufttrockenem Zustande analysirt.

### Dinitrosonaphtoresorcins, $C_{10}H_4(O, NOH)_2$ .

Löst man das Mononitrosonaphtoresorcins in verdünntem Alkali auf, setzt die entsprechende Menge Natriumnitrit hinzu und giesst das Gemenge in verdünnte Säure ein, so erhält man einen schwach gelblich gefärbten, krystallinischen Niederschlag, der sich als schweres Pulver sehr bald vollständig absetzt. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen wird das Reactionsproduct aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält es in langgestreckten Blättchen, die in reinem Zustande nur sehr wenig gelblich gefärbt sind. Dieselben zersetzen sich bei  $165^\circ$ . Bei der Analyse lieferten sie Zahlen, welche zeigen, dass das Dinitrosonaphtoresorcins 1 Molekül Krystallwasser enthält.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_4(O, NOH)_2 + H_2O$
	I.	II.	
C	51.21	50.89	50.85 pCt.
H	3.78	3.50	3.39 >
N	12.08	—	11.86 >

Das Dinitrosonaphtoresorcins ist ein sehr kräftiger Farbstoff. Es verhält sich tinctoriell analog dem Dinitrosoresorcins; die erhaltenen Färbungen sind nur etwas dunkler.

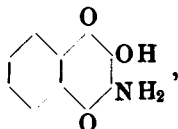
Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure geht es in Phtalsäure über.

### Reduction des Dinitrosonaphtoresorcins.

Die Reduction wurde mit Zinn und Salzsäure vorgenommen. Die durch Einlegen von Zinkstreifen entzinnte Flüssigkeit schied beim Durchleiten von Luft, oder schneller beim Zusatz von Eisenchlorid, einen aus verdünntem Alkohol in braunen Nadeln krystallisirenden Körper ab, dessen Analyse ergab, dass ein Amidooxynaphtochinon vorlag:

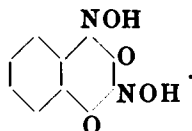
	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_4O_2OHNH_2$
N	7.49	7.40 pCt.

Alle ihre Eigenschaften sprächen dafür, dass diese Verbindung mit der von Merz und Weith <sup>1)</sup> beschriebenen Amidonaphtalinsäure,



identisch wäre. In der That hat sich beim directen Vergleiche, sowie bei der Ueberführung durch verdünnte Salzsäure in das Dioxynaphtochinon die vollständige Identität beider Körper ergeben.

Die Entstehung der Amidonaphtalinsäure aus dem Dinitrosonaphtoresorcin liefert einen Beweis dafür, dass die zweite Isonitrosogruppe in die noch freie  $\beta$ -Stellung des einen Kernes im Oxynaphtochinonmonoxim eingetreten ist. Die Constitutionsformel des Dinitrosonaphtoresorcins muss also, analog der Formel des Dinitrosoresorcins, folgendermaassen geschrieben werden:



Beachtenswerth ist die Leichtigkeit, mit der ein Atom Stickstoff des Dinitrosonaphtoresorcins bei der beschriebenen Bildungsweise der Amidonaphtalinsäure eliminirt wird.

Mülhausen i. E., Chemie-Schule.

## 262. St. v. Kostanecki: Zur Kenntniss der beizenfärbenden Farbstoffe.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. Mai.)

Vor einiger Zeit habe ich darauf aufmerksam gemacht<sup>2)</sup>, dass phenolartige Farbstoffe dann oxydische Beizen anzufärben im Stande sind, wenn sie zwei Hydroxylgruppen in der Orthostellung besitzen. Zu dem damals gelieferten Beweismaterial kann ich heute noch hin-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1319.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3146.