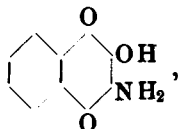
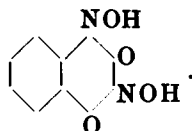


Alle ihre Eigenschaften sprächen dafür, dass diese Verbindung mit der von Merz und Weith <sup>1)</sup> beschriebenen Amidonaphtalinsäure,



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.

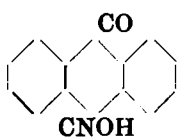
zufügen, dass auch das flüchtige Nitrobrenzcatechin , von

dem ich eine Probe der Güte des Hrn. Benedikt verdanke, die Färbeeigenschaft seines Isomeren theilt. Die mit den beiden Nitrobrenzcatechinen erzielten Nuancen sind jedoch verschieden: Das nicht flüchtige liefert nämlich, wie bereits früher angegeben, mit Thonerdebeize hellgelbe, das flüchtige dagegen orangefarbene Töne, die lebhaft an die mit dem Nitropyrogallol erhaltenen Färbungen erinnern.

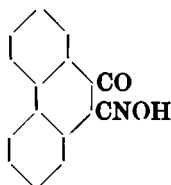
Der Färbeversuch mit den zwei theoretisch möglichen Mononitrobrenzcatechinen ist für die Theorie der beizenziehenden Farbstoffe von grosser Bedeutung, da er sehr deutlich erkennen lässt, dass bei den orthodihydroxylierten Farbstoffen nicht die Stellung des Chromophors die Fähigkeit auf Beizen zu ziehen, bedingt, sondern dass man berechtigt ist, den Grund dieses Färbevermögens in der relativen Stellung der beiden Hydroxylgruppen zu suchen.

Als eine zweite beobachtete Regel habe ich in der citirten Arbeit angegeben, dass die Nitrosophenole, wenn sie zugleich Orthochinonoxime sind, beizenziehende Farbstoffe sind.

Um diesen Satz auf seine Allgemeinheit zu prüfen, schien es mir geboten, die Oxime des Anthrachinons und des Phenanthrenchinons auf ihr Färbevermögen zu untersuchen. Goldschmidt<sup>1)</sup>, der diese beiden Körper beschrieben hat, ertheilt ihnen folgende Constitutionsformeln:



Anthrachinonoxim.



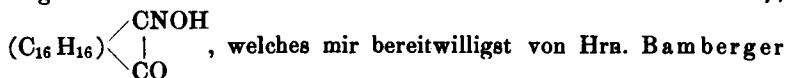
Phenanthrenchinonoxim.

Das Anthrachinonoxim kann demnach als ein *p*-Nitrosophenol, das Phenanthrenchinonoxim als ein *o*-Nitrosophenol angesehen werden. Der Färbeversuch steht mit dieser Auffassung durchaus im Einklang, der erstere Körper färbt die Beizen nicht an, der letztere dagegen erzeugt auf Eisenbeize grüne Färbungen. Das Phenanthrenchinonoxim verhält sich übrigens den *o*-Nitrosonaphtolen vollständig analog: Es giebt mit Metallsalzen farbige Niederschläge, mit Kobaltsalzen z. B. eine braunrothe, mit Nickellösungen eine bräunlichgelbe Fällung; Eisen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2178.

oxydulsalze erzeugen einen grünen, Eisenoxydsalze einen schmutzig-braunen Niederschlag. Das Anthrachinonoxim ist hingegen ebenso wie das  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol nicht im Stande, gefärbte Lacke zu liefern.

Es war hiernach zu erwarten, dass auch die Chinonoxime anderer mehrkerniger Kohlenwasserstoffe (Reten, Chrysen, Picen u. s. w.), je nachdem sie Ortho- oder Paradiketone sind, dieselbe Regelmässigkeit zeigen würden. Ich konnte bisher nur das Retenchinonoxim<sup>1)</sup>,



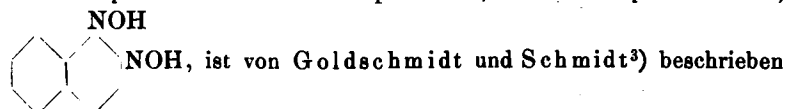
übersandt wurde, in dieser Richtung untersuchen. Es färbt Eisenbeize grün an, wengleich es schwächer als das Phenanthrenchinonoxim zieht.

Die grosse Schärfe, mit der die Regelmässigkeit des Färbvermögens bei den Nitrosophenolen hervortritt, veranlasste mich, vom Standpunkte dieser Theorie die Darstellung neuer beizenziehender Farbstoffe zu versuchen. Ueber das erhaltene Resultat habe ich bereits berichtet<sup>2)</sup>. Die obige Regel wurde hierbei durchweg bestätigt gefunden.

In der ersten Mittheilung zur Kenntniss der beizenfärbenden Farbstoffe habe ich auch das Studium einiger anderer Körperklassen angekündigt. Die dabei gemachten Erfahrungen lassen sich gut mit den bereits veröffentlichten, beobachteten Regelmässigkeiten in Uebereinstimmung bringen. Bei den Dioximen und den Oxyoximen sind Regeln gefunden worden, ähnlich den für die Monoxime geltenden.

### 3. Orthochinondioxime sind beizenziehende Farbstoffe.

Chinondioxime sind erst in neuerer Zeit dargestellt worden. Der erste Repräsentant dieser Körperklasse, das *o*-Naphtalindioxim,

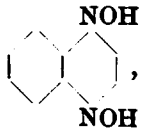


worden. Zu dieser Beschreibung muss noch hinzugefügt werden, dass diese Verbindung ein Farbstoff ist, der Eisen- oder Kobaltbeize braun anfärbt.

<sup>1)</sup> Bamberger und Hooker, Liebig's Ann. 229, 122.

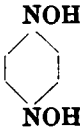
<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 3113.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 2066.

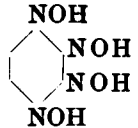
Im Gegensatz hierzu färbt das *p*-Naphthalindioxim, ,

von Nietzki und Guitermann<sup>1)</sup> gebeizte Stoffe absolut nicht an, wie ich an dem Originalpräparate dieser Herren feststellte.

Da nun das von Nietzki und Kehrmann<sup>2)</sup> erhaltene *p*-Benzol-


dioxim,  sich ganz ebenso verhält, so scheint die Folgerung

berechtigt, dass die Dioxime dann fähig sind, oxydische Beizen anzufärben, wenn die beiden Isonitrosogruppen in der Orthostellung sich befinden. Hiernach müsste also das Benzoltetroxim<sup>3)</sup>, dessen

Substituenten benachbart<sup>4)</sup> stehen, , ein beizenziehender

Farbstoff sein, und ein Färbeversuch bestätigte diese Erwartung vollkommen. Bemerkenswerth vor allem sind die schwarzbraunen Färbungen auf Eisenbeize.

Die beizenfärbenden Dioxime lassen sich sehr gut mit beizenziehenden phenolartigen Farbstoffen vergleichen. In beiden Farbstoffgruppen ist es die Orthostellung der beiden salzbildenden Gruppen, welche ihnen die Fähigkeit zu färben verleiht. Wenn aber die gegenseitige Stellung zweier Hydroxyle und zweier Isonitrosogruppen das Beizenfärben bewirkt, so liegt die Folgerung auf der Hand, dass auch eine Hydroxylgruppe und eine Isonitrosogruppe in der Orthostellung denselben Einfluss haben könnten. Von diesem Gesichtspunkte aus

wurde die Untersuchung der Oxyoxime  unternommen.

#### 4. Orthooxyoxime sind beizenziehende Farbstoffe.

Die Zahl der Körper, welche nachweislich eine Hydroxylgruppe und eine Isonitrosogruppe in der Orthostellung besitzen, war bisher äusserst gering. Eine hierher gehörige Verbindung dürfte aller Wahr-

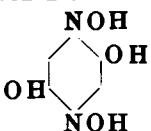
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 433.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 613.

<sup>3)</sup> Goldschmidt und Strauss, diese Berichte XX, 1617.

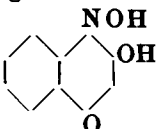
<sup>4)</sup> Diese Berichte XX, 3137.

scheinlichkeit nach das von Nietzki und Schmidt<sup>1)</sup> erhaltene Di-

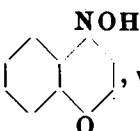
oxim des Dioxychinons, , sein. Es färbt in der That

Beizen an.

Um unsere Kenntniss der Oxyoxime zu erweitern, wurde das Oxynaphtochinonoxim dargestellt, dem, wie in der vorhergehenden Ab-

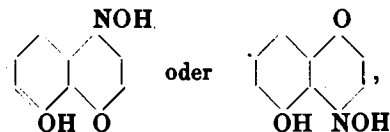
handlung gezeigt, die erwartete Constitutionsformel 

zukommt. An dieser Verbindung ist der Einfluss des Hydroxyls in der Orthostellung aufs beste zu erkennen, wenn man dieses Oxim

mit dem  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol, , vergleicht. Das letztere färbt

bekanntlich nicht, die neue Verbindung dagegen, welche noch ein Hydroxyl in der Orthostellung zur Isonitrosogruppe enthält, zieht auf gebeizte Stoffe.

Eine weitere Stütze gewinnt diese Betrachtung darin, dass das Juglonmonoxim<sup>2)</sup>,



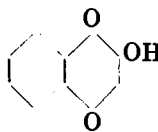
welches dem Oxynaphtochinonoxim isomer ist, jedoch die Hydroxylgruppe im anderen Kerne besitzt, gebeizte Baumwolle nicht anfärbt.

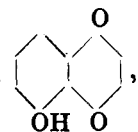
Die Erkenntniss, dass die Atomgruppierung  $\begin{matrix} \text{OH} & (1) \\ \text{NOH} & (2) \end{matrix}$  ebenso wie die Atomgruppen  $\begin{matrix} \text{OH} & (1) \\ \text{OH} & (2) \end{matrix}$  und  $\begin{matrix} \text{NOH} & (1) \\ \text{NOH} & (2) \end{matrix}$  den Farbstoffen das Färbvermögen ertheilt, weist darauf hin, dass in einer tinctogenen Gruppe ein Hydroxyl und eine Isonitrosogruppe sich gegenseitig ersetzen können. Falls dies allgemein gültig ist, müssten auch die Orthonitrosophenole  $\begin{matrix} \text{O} & (1) \\ \text{OH} & (2) \end{matrix}$ , analog den Orthonitrosophenolen, gebeizte Baumwolle färben können.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2377.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 208.

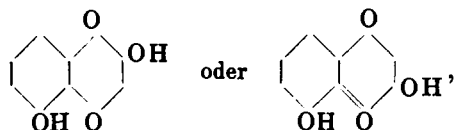
Die experimentelle Untersuchung hat in der That ergeben, dass bei manchen Oxychinonen die Fähigkeit auf Beizen zu ziehen wohl zu verfolgen ist; jedoch tritt sie nicht allgemein und nur sehr schwach auf.

Mit dem Oxythymochinon konnten keine Färbungen erhalten werden. Beim Oxynaphtochinon<sup>1)</sup>  dagegen ist die Färbefähigkeit, wenn auch sehr schwach, dennoch unverkennbar. Da

nun das isomere Juglon, , von dem ich eine Probe Hrn.

Bernthsen verdanke, auf oxydirte Beizen nicht zieht, so erscheint hier in der That die Stellung der Hydroxylgruppe gegenüber einem Chinonsauerstoff für die Fähigkeit des Oxynaphtochinons zu färben von Wichtigkeit zu sein.

Interessant war es, festzustellen, wie sich das von Mylius<sup>2)</sup> entdeckte Oxyjuglon gegen Beizen verhalten würde. Mylius sprach diese Verbindung, ihren allgemeinen Eigenschaften nach, als Oxynaphtalinsäure,



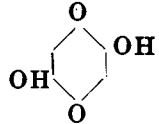
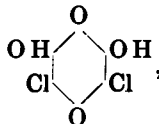
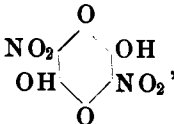
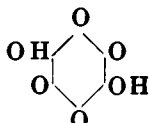
an. Diese Auffassung findet nun in dem Färbeversuche, der mit dem Originalpräparat des Hrn. Mylius angestellt wurde, eine Bestätigung, indem das Oxyjuglon sich auch hierbei zum Verwechseln ähnlich mit dem Oxynaphtochinon (Naphtalinsäure) verhält.

Bedeutend kräftigere Farbstoffe sind diejenigen Körper, welche die in Rede stehende Atomgruppierung zweimal besitzen.

Unsere Kenntniss solcher Körper wurde in den letzten Jahren durch die Arbeiten Nietzki's und seiner Schüler bedeutend gefördert. Hr. Nietzki stellte mir mit grosser Zuvorkommenheit seine reichhaltige Sammlung zur Verfügung. Mit seinen Präparaten habe ich

<sup>1)</sup> Die Substitutionsproducte des Oxynaphtochinons verhalten sich verschieden. Chloroxynaphtochinon z. B. zieht, Nitroxynaphtochinon dagegen nicht.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 1469.

festgestellt, dass das Dioxychinon , die Chloranilsäure , die Nitranilsäure , und die Rhodizon-  
säure  Beizen anfärben.

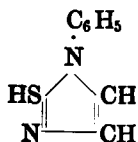
Es muss jedoch hierbei hervorgehoben werden, dass die Versuche mit den letztgenannten Substanzen nicht als entscheidende Beweise für die Existenz der tinctogenen Gruppe  $\text{OH} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{(1)} \\ \text{(2)} \end{matrix}$  gelten können, da immer noch nicht dem Einwand begegnet ist, dass diese Körper als Derivate des Orthochinons aufzufassen seien.

Mülhausen i. E. Chemie-Schule.

### 263. A. Wohl und W. Marckwald: Ueber Condensations- producte aus Amidoacetal. (II.)

(Eingegangen am 16. Mai.)

In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, dass der aus Phenylsenföl und Amidoacetal entstehende Acetalyphenylthioharnstoff,  $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \end{matrix}$ , sich beim Kochen mit Säuren unter Abspaltung von Alkohol zum  $\nu$ -Phenylimidazolyl- $\mu$ -mercaptan,



<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 568.