

Man rührt es, nachdem es getrocknet ist, mit etwa der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge Eisessig an, wobei das Ganze in Lösung geht. Dann lässt man erkalten und einige Stunden stehen. Dabei scheidet sich das Dinitrodiphenyl krystallinisch aus. Durch Absaugen und Waschen mit wenig Eisessig erhält man es als gelbgraue körnige Masse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle in völlig reinen, schön krystallisirten Zustand übergeführt wird. Die Ausbeute an reiner Substanz übersteigt nur selten 25 pCt. des Dinitrobenzidins

Organ. Laborator. d. technischen Hochschule zu Berlin.

18. Eug. Bamberger und M. Kitschelt: Ueber die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf β -Naphtochinon.

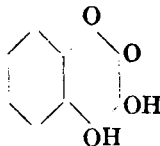
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Academie der Wissenschaft zu München.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Die Resultate, welche Bamberger und Lodter ¹⁾ bei ihren Versuchen über die Einwirkung unterchloriger Säure auf Dihydro-naphtalin erhalten hatten, sind die Veranlassung gewesen, auch das Verhalten des β -Naphtochinons gegenüber der genannten Säure zu studiren. Die Ergebnisse waren in diesem Falle wesentlich andere: es entstand ein zweifach hydroxyliertes Naphtochinon



welchem sehr wahrscheinlich die aufgelöste Formel

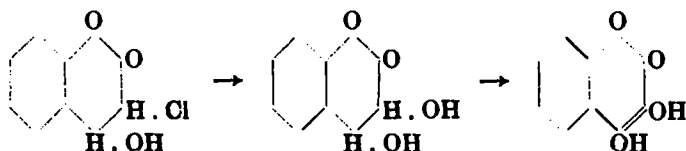


zu ertheilen ist.

Es ist wohl selbstverständlich, dass der Oxydationsvorgang in sehr viel complicirter Weise verläuft, als es obige Gleichung erkennen lässt. Indess sind wir bisher nicht in der Lage, sichere Angaben über die Natur der Zwischenproducte zu machen, deren Bildung derjenigen

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1887. Die vorliegende Abhandlung — schon vor etwa einem Jahr abgeschlossen — konnte aus hier nicht zu erörternden Rücksichten nicht früher veröffentlicht werden.

des Dioxynaphtochinons vorangeht. Möglich, dass sich zuerst — gerade wie beim Dihydronaphtalin — ein Chlorhydrin, dann aus diesem ein Glycol und erst zuletzt durch Oxydation das Dioxynaphtochinon bildet:



Das Endproduct ist, wie man sieht, ein Isomeres des unter dem Namen Alizarinschwarz als werthvoller Beizenfarbstoff bekannten und im Handel befindlichen Naphtazarins. Wir schlagen für dasselbe die Bezeichnung Isonaphtazarin vor. Es ist dem Naphtazarin in physikalischer und chemischer Beziehung so ähnlich, dass wir anfangs geneigt waren, beide Substanzen für identisch zu halten, bis uns ein directer Vergleich vom Gegentheil überzeugte. Uebrigens dürften die Beziehungen der zwei isomeren Farbstoffe geeignet sein, auch auf die Constitution des Naphtazarins einiges Licht zu werfen.

Die Erzielung einer guten Ausbeute an Isonaphtazarin ist an subtile Einhaltung gewisser Operationsbedingungen gebunden; wir geben daher folgende, ausführliche Vorschrift:

35 g Chlorkalk¹⁾ werden mit 135 g Wasser verrührt, eine Stunde stehen gelassen und dann mit einer Lösung von 26 g Kaliumcarbonat in 40 g Wasser versetzt. Nach zweistündigem Stehen saugt man ab und trägt 20 g Borsäure in das Filtrat ein; bei fleissigem Schütteln löst sich dieselbe innerhalb weniger Minuten klar auf. Man lässt abermals eine Stunde stehen, filtrirt die inzwischen in reichlicher Menge am Boden und an der Wandung abgeschiedenen Borate ab und versetzt das Filtrat unter beständigem Schütteln mit 2.5 g mehlfein zerriebenen β -Naphtochinons. Dabei tritt deutlicher Chlorgeruch und merkbare Erwärmung auf; trotzdem wird nicht gekühlt. Nach 8—10 Minuten langem Schütteln ist alles Chinon gelöst und die anfangs grünbraune Farbe der Lösung in helles Orange übergegangen. Nun versetzt man mit concentrirter Salzsäure und kocht; nach kurzer Zeit tritt plötzlich ein Moment ein, in welchem die lichtgelbe Farbe in Dunkelroth umschlägt; man entfernt jetzt die Flamme und lässt erkalten. Nach mehrstündigem Stehen hat sich ein Gemenge orangefarbiger Isonaphtazarinblättchen und weisser Borsäurekrystalle abgeschieden. Man kocht dasselbe, nachdem es abfiltrirt ist, mit etwas Wasser auf und erhält auf diese Weise fast reines Isonaphtazarin,

¹⁾ Man reicht auch mit der halben Menge Chlorkalk und dem entsprechend mit der halben Menge Wasser, Kaliumcarbonat und Borsäure.

denn die Borsäure bleibt in dem siedenden Wasser gelöst. Dem Filtrat wird die darin enthaltene, nicht unbeträchtliche Isonaphtazarinmenge durch Zusatz von Kupferacetat entzogen; es scheiden sich tiefblaue Flocken des Kupfersalzes aus, welche nur mit Salzsäure übergossen zu werden brauchen, um eine weitere Quantität fast reinen Materials zu liefern.

Alles auf diese Weise gewonnene Isonaphtazarin enthält Spuren eines zweiten, in Alkalien mit rother Farbe löslichen¹⁾ Farbstoffs, welcher den Schmelzpunkt um mehrere Grade herabdrückt; um diesen Körper zu entfernen, krystallisirt man entweder aus Aceton um oder aber — letzteres ist allerdings weniger empfehlenswerth — man unterwirft das gesammte Rohproduct portionenweise der Sublimation.

Die Ausbeute an rohem, d. h. nahezu chemisch reinem Isonaphtazarin beträgt 45—50 pCt. des β -Naphtochinons.

0.1418 g — bei 100° getrocknet — lieferten 0.3268 g Kohlensäure und 0.0445 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_4(OH)_2(O_2)$	Gefunden
C	63.16	62.83 pCt.
H	3.16	3.42 „

Isonaphtazarin krystallisirt in prächtigen orangerothern Blättchen, deren grüner Oberflächenschimmer je nach den Krystallisationsbedingungen mehr oder minder stark entwickelt ist; durch Sublimation erhält man es in Form metallisch glänzender Nadeln, welche sich durch hellere Farbe und geringere Intensität des grünen Reflexes vom Naphtazarin unterscheiden. Der Schmelzpunkt liegt bei 276°, also wesentlich höher als der des isomeren Farbstoffs.

In heissem Wasser löst sich Isonaphtazarin ziemlich schwer, sehr schwer in kaltem — in beiden aber immerhin erheblich mehr als Naphtazarin. Aceton löst leicht, Chloroform und Alkohol — namentlich in der Kälte — ziemlich schwer, Aether und Benzol sehr schwer. Die Farbe dieser Lösungen ist gelbroth; Schwefelsäure (conc.) nimmt es mit dunkelkirschrother Farbe auf.

In fixen Alkalien löst sich Isonaphtazarin mit kornblumenblauer, in kohlensauren Alkalien und Ammoniak mit veilchenblauer Farbe. Seine Acidität ist stärker als diejenige des Naphtazarins; während letzteres durch Natriumacetat nicht verändert wird, färbt sich die wässrige Lösung des ersteren damit rothviolett, indem die Essigsäure theilweise durch das Isonaphtazarin deplacirt wird; die violette Fär-

¹⁾ Daher erhält man bisweilen Farbstoffe, welche sich grün in Alkalien lösen; dieses Grün ist die Mischfarbe von Roth und Blau und auf die Anwesenheit des oben erwähnten, zweiten Farbstoffs zurückzuführen. Letzterer ist vielleicht Monoxynaphtochinon.

bung setzt sich aus dem Gelbroth des freien Farbstoffs und dem Blau seines Natriumsalzes zusammen. Merkwürdiger Weise wird Lakmus durch Isonaphtazarin nicht geröthet.

Die alkalischen Lösungen entfärben sich bei längerer Lichteinwirkung vollkommen.

Natrium- und Kupfersalz des Isonaphtazarins sind dunkelblau, das Baryumsalz hellblau. Letztere beiden sind garnicht, ersteres leicht löslich. Durch Zusatz von Kochsalz wird das Natriumsalz in Form voluminöser, indigblauer Flocken quantitativ abgeschieden.

Blei-, Cadmium- und Nickelsalze erzeugen indigblaue, Zinksalze hellblaue, Quecksilber- und Kobaltsalze grünblaue Fällungen.

Isonaphtazarin ist ein beizenziehender, in reinem Zustand durch die Faser vollständig ausziehbarer Farbstoff, dessen Lacke zum Theil sehr schöne Nuancen zeigen. Leider steht der technischen Brauchbarkeit seine geringe Lichtresistenz im Wege; das schöne Grauviolett des Chromlackes war nach einmonatlicher Belichtung des Gewebes zu Perlgrau verblasst.

Die beizenziehenden Eigenschaften des Isonaphtazarins und seine ungemein stark ausgeprägte Acidität veranlassen uns, in seiner Formel die Hydroxylgruppen in nächste Nähe des Chinoncomplexes zu verlegen.

Bei nur geringer Abänderung der Darstellungsbedingungen bildet sich keine Spur des Farbstoffs, sondern eine schön krystallisirende, farblose Säure (Schmelzpunkt etwa 203°), über welche wir bei anderer Gelegenheit berichten zu können hoffen.

Wir beabsichtigen, auch das Verhalten des α -Naphtochinons gegenüber der unterchlorigen Säure kennen zu lernen.

Nächste Sitzung: Montag, 25. Januar 1892, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsale des Chemischen Universitäts - Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.
