

Anilid, welches in  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -naphtochinon vom Schmelzpunkt  $190^{\circ}$  umgewandelt werden kann. Die Umwandlung lässt sich vollziehen durch Sieden der alkoholischen, ein wenig Schwefelsäure enthaltenden Lösung nach Zincke<sup>1)</sup> oder einfacher und glatter nach einer Methode, welche uns Dr. Böniger in liebenswürdiger Weise mitgeteilt hat und nach welcher man das Anilid mit verdünnter Salzsäure kocht. Endlich liefert unsere Naphtolsulfosäure dieselben Azofarbstoffe wie die auf andere Weise dargestellte Naphtolsulfosäure 1. 4.

**641. E. Schunck und L. Marchlewski: Zur Kenntniss des Naphtazarins und über die Bildung der Naphtocyaninsäure.**

(Eingegangen am 22. December.)

Das von Roussin<sup>2)</sup> entdeckte Naphtazarin, welches gegenwärtig als werthvoller Beizenfarbstoff häufig angewandt wird, wurde vor mehreren Jahren von Liebermann<sup>3)</sup> näher untersucht. Der letzt genannte Forscher kam auf Grund der Analyse des sublimirten Naphtazarins, sowie auch einiger seiner Reactionen zu dem Schluss, dass es ein Dioxynaphtochinon ist. Die Hauptstützen dieser Ansicht sind in Kürze folgende: Naphtazarin liefert mit Zinkstaub destillirt Naphtalin. In alkalischer Lösung mit Zinkstaub reducirt, entfärbt es sich, indem augenscheinlich eine Leukoverbindung gebildet wird, die beim Stehen an der Luft sehr bald wieder zu Naphtalin oxydirt wird. Mit Baryumchlorid liefert es einen in Wasser schwer löslichen blauen Niederschlag von der Zusammensetzung  $Ba(C_{10}H_4O_3)_2 \cdot Ba(OH)_2$ . Was schliesslich die Vertheilung der Hydroxylgruppen auf die beiden Kerne anbelangt, so wurde aus der Thatsache, dass Naphtazarin bei der Oxydation mit Salpetersäure hauptsächlich Oxalsäure und keine Phtalsäure liefert, geschlossen, dass die Hydroxylgruppen nicht in dem die beiden Carbonylgruppen enthaltenden Kern vorhanden sind.

Durch das Studium der Carminsäure den Naphtochinonderivaten zugeführt, haben wir es unternommen, auch die Natur des Naphtazarins durch genaueres Studium festzustellen. Es war zunächst geboten, die Chinonnatur dieses Körpers an Hand eines der bekannten Ketonreagenzien exact zu beweisen und dann seine sogen. Werthigkeit genau zu bestimmen.

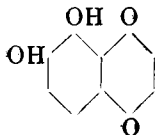
Die Diketonnatur des Naphtazarins erwies sich nun als begründet, da der Körper ein Dioxim liefert. Ausserdem wird sie auch dadurch

1) Diese Berichte 14, 1496.

2) Jahresber. über die Fortschr. d. Chem. 1861, 955.

3) Ann. d. Chem. 162, 330.

bestätigt, dass das von Liebermann beobachtete Reducionsproduct in Form seines Tetraacetylderivates in reinem Zustande isolirt werden konnte, ein Umstand, der gleichzeitig die Zweierthigkeit des Naphtazarins ausser Zweifel stellt. Diese Thatsachen sowie auch die allgemeinen Eigenschaften des Naphtazarins und seine Bildung aus 1.4'-Dinitronaphtalin lassen es ausser Zweifel, dass demselben die Constitutionsformel:



zukommt.

Was das Naphtazarin selbst anbelangt, so mag erwähnt werden, dass sein Absorptionsspectrum in alkoholischer Lösung aus 4 nicht besonders gut begrenzten Bändern besteht, von denen 3 im Grün und das vierte im Blau zu liegen kommen. Das zweite Band ist äusserst schwach und schmal. Die blaue alkalische Lösung, die im durchfallenden künstlichen Licht übrigens violett erscheint, erzeugt im Spectrum zwei Absorptionsbänder, von denen das eine im Roth, das andere im Gelb erscheint.

#### Tetraacetyldioxy- $\alpha$ -naphthohydrochinon.

Ein Versuch, das Naphtazarin direct zu acetyliren, misslang insofern, als es nicht gelingen wollte, ein krystallisirtes Acetylderivat zu erhalten. Aehnlich verhält es sich auch im Falle der Carminsäure und, wie R. Schmidt andeutete, der Laccainsäure. Als wir nun die Erfahrung machten, dass die Carminsäure ein gefälligeres, wenn auch bis jetzt nicht krystallisirtes Product bei der Acetylirung und gleichzeitigen Reducirung liefert, versuchten wir auch auf das Naphtazarin die nämliche Methode anzuwenden. Es wurde in analoger Weise verfahren, wie Liebermann<sup>1)</sup> bei seinen Reducionsversuchen in der Anthrachinongruppe verfahren hatte, d. h. das Naphtazarin wurde mit Essigsäureanhydrid, entwässertem Natriumacetat und Zinkstaub einige Zeit lang gekocht. Das Reactionsproduct wurde in Alkohol gegossen und nachdem die Zersetzung des Essigsäureanhydrids stattgefunden hatte, die Lösung in Wasser eingetragen. Es bildet sich hierbei eine gelbliche flockige Fällung, die mehrmals aus Eisessig umzukrystallisiren ist. Man erhält so mitunter einige Millimeter lange, fast farblose Krystalle, die unter dem Mikroskop als flache, beiderseitig zugespitzte Prismen erscheinen. Sie sind schwer löslich in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln. In kochendem Eisessig lösen sie sich leicht auf, beim Erkalten scheidet sich jedoch das Meiste wieder aus. Im

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 442.

Capillarrohr erhitzt, wird die Substanz bei 250° gelb und schmilzt beim raschen Erhitzen unter totaler Zersetzung bei 277—279°.

Die Substanz stellt, wie die unten angeführte Analyse veranschaulicht, das Tetraacetyldioxynaphtohydrochinon dar. Sie entsteht unter den oben angeführten Bedingungen offenbar, indem sich einerseits die freien, im Naphtazarin vorhandenen Hydroxylgruppen acetyliren und andererseits, indem die beiden Chinonsauerstoffe zu zwei Hydroxylgruppen reducirt und gleichzeitig acetylirt werden.

Das der obigen Verbindung zu Grunde liegende Dioxynaphtohydrochinon ist, wie alle ähnlichen Körper, ungemein leicht oxydirbar, es gelang demnach nicht, dasselbe im freien Zustande zu isoliren, indem es, nach der Abtrennung der Acetylgruppen durch Alkali, sofort zu Naphtazarin oxydirt wird.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}O_8$ .

Procente: C 60.00, H 4.44.

Gef. » » 60.11, » 4.34.

Die oben angeführte Methode scheint, wie das bereits von Liebermann betont wurde, in vielen Fällen sehr gute Dienste leisten zu können, wenn es sich um die Darstellung von Acetylderivaten von Chinonleukoverbindungen handelt. Wir haben sie bereits auf das Phenanthrenchinon, Xanthon, Euxanthon, Quercetin,  $\alpha$ -Dioxynaphtochinon,  $\beta$ -Oxynaphtochinon und Indigruhin angewandt und zwar meistens mit gutem Erfolg.

#### Dioxim des Naphtazarins.

Dieser Körper wird erhalten, indem man Naphtazarin in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und einigen Tropfen Salzsäure in geschlossenen Röhren auf ca. 170° erhitzt. Der Röhreninhalt wird mit wässriger Natronlauge übersättigt, filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Die erhaltene hellbraune Fällung wird 2 Mal auf verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Das Dioxim stellt hellbraune Nadelchen vor, die im feuchten Zustande leicht dunkler werden. Es zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft es schwach, ohne vorher zu schmelzen. Es löst sich in Alkohol, Aether und Eisessig mit gelbbrauner Farbe, ist unlöslich in Benzol, schwer löslich in Chloroform. In Alkalien löst es sich mit brauner Farbe und wird aus dieser Lösung durch Säuren als hellbrauner, flockiger Niederschlag abgeschieden.

Beim Kochen mit Salzsäure wird das Dioxim leicht zersetzt unter Bildung von Naphtazarin und Hydroxylamin.

Gebeizte Zeuge werden von dem Dioxim nicht angefärbt.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8N_2O_4$ .

Procente: C 54.55, H 3.64, N 12.72.

Gef. » » 54.90, » 4.01, » 13.01.

In den Besitz von reinem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dinitronaphtalin gelangt, unternahmen wir die Entscheidung der Frage: aus welchem der erwähnten Dinitronaphtaline entsteht Naphtocyaninsäure?

In Beilstein's Handbuch wird das  $\alpha$ -Derivat als Muttersubstanz dieses Farbstoffs angedeutet, jedoch ist die Angabe mit einem Fragezeichen versehen.

Wir fanden, dass thatsächlich nur das  $\beta$ -Dinitronaphtalin mit Cyankalium in der von Mühlhäuser angegebenen Art behandelt, eine Substanz liefert, die der Naphtocyaninsäure entspricht. Wird das erwähnte Dinitronaphtalin in Alkohol gelöst und mit einer wässrigen Lösung des Cyankaliums versetzt, so beobachtet man sofort eine rothe Färbung, die alsbald beim Kochen in Grün und schliesslich in Blau übergeht. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich dann das blau gefärbte naphtocyaninsaure Kalium mit allen von dem Entdecker desselben angegebenen Eigenschaften ab.

Das  $\alpha$ -Dinitronaphtalin wird anscheinend ebenfalls von Cyankalium angegriffen, wenn auch schwieriger, jedoch ist die entstehende Substanz von dem naphtocyaninsaurem Kalium verschieden.

Kersal, Manchester.

#### 642. W. Koenigs und Carl Meyer: Ueber die Sulfocamphylsäure. III.

[Mitgetheilt von W. Koenigs aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. December.)

Die durch Erwärmen von Camphersäure mit concentrirter Schwefelsäure entstehende Sulfocamphylsäure,  $C_9H_{16}SO_6$ , ist zweibasisch. Sie enthält ein Carboxyl und eine Sulfogruppe. Da sie beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren keine Schwefelsäure abspaltet, so ist die Sulfogruppe als an Kohlenstoff und nicht an Sauerstoff gebunden anzunehmen. In welcher Weise nun das sechste Sauerstoffatom gebunden ist, liess sich aus dem bisher bekannten Verhalten der Säure nicht ersehen. Frühere Versuche über die Einwirkung von Phosphorchloriden, von Essigsäureanhydrid, von Jodwasserstoff und Phosphor, die ich mit Hrn. Dr. J. Hoerlin anstellte, hatten keine befriedigenden Aufschlüsse ergeben. Mehr Aussicht auf Erfolg schien das Studium der bisher unbekanntesten Ester der Sulfocamphylsäure zu bieten, welche Hr. Carl Meyer darstellte.

Die Analyse des aus dem Silbersalz gewonnenen neutralen und sauren Methylesters zeigte, dass dieselben die Elemente von 1 Molekül Wasser weniger enthielten, als erwartet war. Daraufhin wurde die