

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{25}O_4N$.

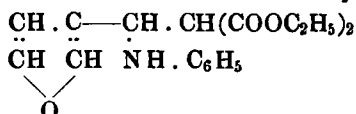
Procente: C 70.98, H 7.04.

Gef. » » 70.88, » 7.25.

Auch mit Benzidin und *o*-Toluylendiamin habe ich Additionsproducte mit Benzalmalonsäurediäthylester erhalten, die noch weiter untersucht werden.

Addition von Anilin an Furalmalonsäurediäthylester.

β -Anilidofuralmalonsäurediäthylester,



Bringt man moleculare Mengen von Anilin und Furalmalonsäurediäthylester am besten in absolutem Aether zusammen, so reagiren die Substanzen erst nach Tagen auf einander ein; starke Abkühlung in einer Kältemischung befördert die Ausscheidung von schönen, durchsichtigen Prismen, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt $72-73^{\circ}$ zeigen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{21}O_5N$.

Procente: C 65.25, H 6.34, N 4.23.

Gef. » » 65.06, » 5.97, » 4.49.

Organ. Laboratorium der Königl. Hochschule zu Berlin.

297. C. Liebermann: Ueber Naphtazarin.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Im letzten Heft von Liebig's Annalen¹⁾ haben Zincke und Schmidt eine Untersuchung über Naphtazarin veröffentlicht, in welcher sie meinen Antheil an der Aufklärung der Constitution dieser Verbindung wie folgt zusammenfassen:

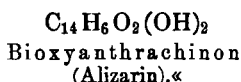
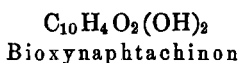
»Der Erste, welcher sich etwas eingehender mit dem Naphtazarin beschäftigte, war Liebermann; er wies nach, dass es ein Naphtalinderivat ist, wahrscheinlich ein Dioxynaphtochinon, $C_{10}H_4O_2(OH)_2$, doch gelang es ihm nicht, die Anzahl der vorhandenen Hydroxyle direct zu bestimmen; eine für diesen Zweck hergestellte Baryumverbindung erwies sich als ein basisches Salz.

»Bei der Oxydation des Naphtazarins erhielt Liebermann nur Oxalsäure, woraus er den sehr berechtigten Schluss zieht, dass die Chinonsauerstoffatome und die Hydroxyle nicht in demselben Ringe enthalten sind, da sonst Phtalsäure hätte entstehen müssen.«

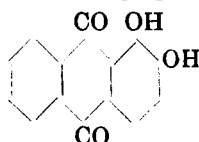
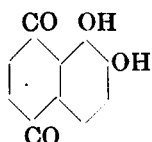
¹⁾ Ann. d. Chem. 286, 27.

Diese Wiedergabe meiner Resultate kann ich als zutreffend nicht anerkennen. Ich habe keineswegs nur nachgewiesen, »dass Naphtazarin ein Naphtalinderivat, wahrscheinlich ein Dioxy-naphtachinon sei«, sondern bin zu dem Ergebniss gelangt, welches ich auf S. 334 der in Rede stehenden Arbeit auf das Bestimmteste folgendermaassen zusammengefasst habe:

»Das Naphtazarin ist also ein Bioxynaphtachinon; es steht zum Alizarin, mit welchem es verwechselt wurde, in naher Constitutionsbeziehung und kann, wie aus nachstehender Zusammenstellung der Formeln hervorgeht, als das Alizarin der Naphtalinreihe bezeichnet werden:

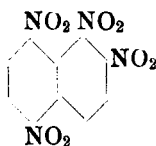


Dieses Resultat, welches sich unter der heutigen Annahme der Ketonnatur der Chinone in folgenden Formeln spiegelt,



wird durch die allerdings etwas complicirte Beweisführung von Zincke und Schmidt nur bestätigt.

Ein viel schönerer und einfacherer neuerlicher Beweis dieser Constitution liegt übrigens in der von Hrn. Prof. W. Will auf meine Bitte vorgenommenen und von ihm durch glatten Austausch bewerkstelligten Ueberführung seines Tetranitronaphtalins 1, 2, 5, 8:



in Naphtazarin vor¹⁾.

Meine von Zincke und Schmidt citirte Angabe, wonach es mir seiner Zeit nicht gelang, die Anzahl der im Naphtazarin enthaltenen Hydroxyle direct zu bestimmen, bezieht sich nur darauf, dass ich mit dem damals (1872) von mir selbst hergestellten, beschränkten Material kein brauchbares Salz resp. Acylverbindung erhielt, zumal ich meine, in solchen Fällen jetzt wohl allgemein übliche Acetylmethode erst später auffand.

Dagegen genügen meine Analysen im Verein mit der Chinon- und Phenolnatur des Naphtazarins vollkommen zur Feststellung, dass zwei

¹⁾ Vortrag, gehalten von Hrn. Will in der März-Sitzung d. D. chem. Ges. (noch nicht veröffentlicht).

Hydroxyle vorhanden sind, während die Oxydation und die beizfärbenden Eigenschaften auch über die relativen Stellungen einen gewissen Aufschluss geben.

Es erscheint wohl selbstverständlich, dass ich, als das Naphtazarin später leicht zugänglich wurde, auch die wünschenswerthen ergänzenden Versuche für mich angestellt habe. Meinem Notizbuch vom Jahre 1887 entnehme ich folgende Angaben über einige der jetzt auch von Schunck und Marchlewski¹⁾ und Zincke und Schmidt dargestellten Verbindungen.

Eine besondere Mittheilung über dieselben hielt ich deshalb für unnöthig, weil sie lediglich meine früheren Befunde bestätigten, und weil die Weiterbearbeitung des Gegenstandes aus äusseren Gründen unterblieb²⁾.

Diacetylnaphtazarin, $C_{10}H_4O_2(OC_2H_3O)_2$. Gelbe Nadeln oder fast farblose Blättchen (Schmp. 191°), die in einander übergehen. Eigenschaften wie bei Zincke und Schmidt angegeben.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_4O_2(OC_2H_3O)_2$
 Procente: C 61.36, H 3.65.
 Gef. » » 61.20, » 3.91.

Da die Procentzahlen der verschiedenen Acetylverbindungen sehr nahe bei einander liegen, so wurde noch die in der Acetylverbindung enthaltene Menge Naphtazarin ermittelt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_4O_2(OC_2H_3O)_2$.
 Procente: Naphtazarin 69.3.
 Gef. » » 67.7.

Tetraacetylhydronaphtazarin, $C_{10}H_4(OC_2H_3O)_4$, durch Reduction des Naphtazarins mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub dargestellt. Schweres, weisses Krystallpulver, das sich bei 270° ohne zu schmelzen schwärzt:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_4(C_2H_3O)_4$.
 Procente: C 59.98, H 4.48.
 Gef. » » 59.26, » 4.78.

¹⁾ Die Arbeit von Schunck und Marchlewski (diese Berichte 27, 3462) bringt für diestellungsfrage der Substituenten im Naphtazarin keine wesentlich neuen Gesichtspunkte.

²⁾ Sehr schön sublimirtes, reines Naphtazarin erhielt ich von der »Badischen Anilin- und Sodafabrik«. Auch aus dem damaligen technischen Rohproduct derselben Fabrik konnte ich Naphtazarin leicht rein darstellen durch Ausziehen des Productes (im Extractionsapparate) mit Benzol. Der schwarze unlösliche Rückstand (50 pCt.) enthielt damals grosse Mengen von Binitronaphtalin (213°). Das Naphtazarin krystallisirte beim Concentriren der Benzollösungen in schönen Nadeln aus.

Tetraoxynaphtalinbihydrür, $C_{10}H_6(OH)_4$, durch Reduction des Naphtazarins mit Zinn, wenig Eisessig und Salzsäure erhalten.

Durch Wasser wird es als eigelber Niederschlag gefällt. Aus wenig Eisessig krystallisirt es in Nadeln (Schmelzpt. 200°). Alkalien lösen es mit gelber, bei Luftzutritt durch Grün in die blaue der Naphtazarinalkalilösungen übergehender Farbe. Die schöne Fluorescenz der Hydronaphtazarinlösung in verdünntem Alkohol erinnert an analoge Erscheinungen bei gewissen Reduktionsstufen des Anthrachinons.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$.

Procente: C 61.86, H 5.15.

Gef. » » 61.96 u. 61.78, » 4.97 u. 5.17.

Diese Verbindung enthält also zwei Wasserstoffatome mehr, als das Tetraoxynaphtalin von Zincke und Schmidt und unterscheidet sich von letzterem auch durch den Schmelzpunkt. Offenbar ist mit der Reduction der Chinon-Gruppe zugleich der Naphtalkern hydriert worden.

Hierfür spricht auch die quantitative Bestimmung des von der Substanz in kalter alkalischer Lösung bei ihrem Rückgange in Naphtazarin absorbirten Luftsauerstoffs:

Ber. für Abspaltung von H_2 Procente: O 8.3.

» » $2 H_2$ » » 16.7.

Gef. » » 18.0¹⁾.

In neuerer Zeit habe ich auch noch die Moleculargrösse des Naphtazarins nach der Gefrierpunktmethode (in Phenol) festgestellt, wobei die von der Formel $C_{10}H_6O_4$ geforderten Zahlen erhalten wurden.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6O_4$.

Procente: Mol. 190.

Gef. » » 191, 196, 173.

¹⁾ Der Versuch verlangt einige Uebung und schnelle Ausführung, da alkalische Naphtazarinlösungen allmählich selbst etwas Sauerstoff absorbiren. — Mit Hilfe warmer Alkalilösungen lässt sich Naphtazarin sogar zu einem Farbstoffe oxydiren, welcher das Purpurin der Naphtalinreihe zu sein scheint.