

398. H. Wichelhaus: Ueber Di- $\beta$ -naphtochinonoxyd.

(Eingegangen am 6. October.)

Di- $\beta$ -naphtochinonoxyd,  $(C_{10}H_8O_2)_2O$ , ist aus reinem  $\beta$ -Naphtochinon leicht zu erhalten. Man braucht nur 1 Theil des letzteren mit 4 Theilen Eisenchlorid, die in 40 Theilen Wasser gelöst sind, auf dem Wasserbade zu erwärmen und dabei stark zu schütteln, um das Zusammenballen des Chinons zu vermeiden.

Schon bei 50° beginnt die Oxydation, und nach  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde erfüllt sich die Lösung plötzlich mit einem schweren, sandigen, gelben Pulver, welches sich schnell absetzt.

Man filtrirt, wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Eisen-Reaction und dann noch einige Minuten auf dem Wasserbade mit Alkohol.

Auch unreines  $\beta$ -Naphtochinon giebt Ausbeute; das unreine  $\beta$ -Naphtochinon (1 Theil) wird mit Wasser angeschlemmt und unter fortwährendem Umrühren zu einer Lösung von 4 Theilen Eisenchlorid, die in 40 Theilen Wasser gelöst sind, bei einer Temperatur von 50—70° allmählich zugegeben.

Man erwärmt solange (ca. 3—4 Stunden) auf 70°, bis eine Probe im Reagensglas beim Abkühlen das gebildete Oxyd rasch zu Boden fallen lässt und die überstehende Flüssigkeit ziemlich klar ist; alsdann ist die Reaction beendet. Das noch schwarzbraun aussehende Oxyd wird abgesaugt und durch öfteres Waschen mit Wasser möglichst vom überschüssigen Eisen befreit (Probe mit Ferrocyankalium). Dieses feuchte Product, welches noch Verunreinigungen enthält, wird mit viel Wasser längere Zeit gekocht unter vorsichtigem Zusatz von Sodaauslösung, bis eine abfiltrirte Probe eine dunkelrothe klare Färbung angenommen hat. Durch Zusatz von Salzsäure scheidet sich aus der heißen Lösung das Oxyd in fast reinem Zustande ab. Der Rückstand wird noch 2—3-mal ebenso, wie oben angegeben, ausgekocht. Ein Ueberschuss von Soda ist thunlichst zu vermeiden, weil dadurch auch die unreinen Nebenproducte gelöst werden, sodass das Oxyd dunkler und wieder verunreinigt wird.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{10}O_5$ .

Procente: C	72.7,	H	3.03.
Gef. »	» 72.67, 72.88, 72.8,	»	3.2, 3.4, 3.2.

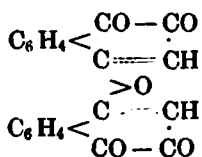
Di- $\beta$ -Naphtochinonoxyd krystallisirt in feinen, orangegelben Nadeln und schmilzt ziemlich glatt bei 245°; es kann aus Eisessig, Aceton u. s. w. ohne Veränderung umkrystallisirt werden. Je heller, desto reiner ist das Präparat.

Dieser begrenzte Oxydationsvorgang war mit ähnlichen Naphtalin-derivaten nicht in entsprechender Weise zu vollziehen.

$\alpha$ -Naphtochinon wird beim Erwärmen mit Eisenchlorid schnell geschwärzt und, wie es scheint, stärker verändert. Man erhält dunkel violette bis braune Producte, aus denen keine krystallinische Verbindung auszusondern war.

Das Imidooxynaphtalin, welches für den entsprechenden Versuch durch Oxydation des  $\beta$ -Amido- $\alpha$ -naphtols (mittels Luft) hergestellt wurde, liess keine Einwirkung von Eisenchlorid erkennen,  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol wurde zum Theil in Nitronaphtol verwandelt,  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtol überhaupt nicht verändert.

Ich werde daher das Di- $\beta$ -naphtochinonoxyd auch im Folgenden einfach Oxyd nennen und nehme an, dass die Constitution desselben durch die Formel:



richtig ausgedrückt wird.

Zunächst ist das Verhalten des Oxyds gegen Wasser bemerkenswerth, weil sich verschiedene Hydrate bilden. Zu diesem Zweck wird mit der 50—100-fachen Menge Wassers gekocht, bis eine dunkelbraunrothe Lösung entstanden ist. Dann filtrirt man und erhält hellrothe nadlige Hydrate, wenn man bis zur Hälfte eindampft und dann erkalten lässt, dagegen schwarze, körnige Massen, wenn ganz eingedampft wird.

Von diesen Verbindungen, welche sich bei Gegenwart von Säuren, z. B. verdünnter Salzsäure, sofort in das Oxyd zurückverwandeln, sind zwei durch folgende Analysen näher gekennzeichnet:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Procente: C 65.6, H 3.8.

Gef. " " 66.0, " 3.6.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$ .

Procente: C 57.1, H 4.8.

Gef. " " 57.9, " 5.0.

Das letztere geht beim Erhitzen zunächst in das erstere über; bei 110 - 120° während dreier Stunden trat Gewichtsverlust von 12.7 pCt. ein, während sich für den Verlust von  $3\text{H}_2\text{O}$ : 12.8 pCt. berechnen. Diese Hydrate färben Seide rothbraun und Wolle braun bis schwarz (vgl. D. R. P. 83042).

Als Product der weiteren Oxydation, die mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung vollzogen wurde, nachdem das Hydrat selbst in Natriumsalz verwandelt war, konnte nur Phtalsäure durch den Schmelzpunkt und den Uebergang in das Anhydrid mit Bestimmtheit nachgewiesen werden. Die Reduction aber lässt sich in Abschnitten

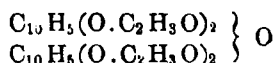
vollziehen, nämlich so, dass die Oxydbindung erhalten bleibt, oder auch aufgehoben wird.

### 1. Reduction unter Erhaltung der Oxydbindung.

Die meisten Reductionsmittel führen zu Producten, die sich gleich wieder oxydiren. Kocht man z. B. das Oxyd mit Zinkstaub und Alkali, so tritt bald Entfärbung ein; aber schon beim Filtriren oxydirt sich die Lösung wieder, sodass durch Säuren nur mehr oder weniger gefärbte Verbindungen auszufällen sind.

Zink, Zinn und Eisen in Verbindung mit Salzsäure oder Essigsäure greifen das Oxyd nur äusserst schwierig an.

Trägt man das durch Ausfällen aus alkalischer Lösung in feinen Flocken erhaltene Oxyd in heisse, mit 2 Mol. Salzsäure versetzte Zinnchlorürlösung allmählich ein, so geht es unter Reduction in Lösung. Auf Zusatz von viel starker Salzsäure fällt eine helle, ölige Verbindung aus, welche nach und nach fest wird. Auch diese wird an der Luft bald wieder dunkel durch Oxydation. Es wurde daher die Acetylverbindung — nach der Liebermann'schen Methode — dargestellt und in Form von weissen, flockigen Massen, die sich an der Luft nicht mehr färben, erhalten. Mehrmals aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt, hatte diese Verbindung den Schmelzpunkt  $164-165^{\circ}$  und gab bei der Analyse Zahlen, welche die Formel



wahrscheinlich machten.

Analyse: Ber. Procente: C 66.9, H 4.38.

Gef. » » 66.51, » 4.34.

Am sichersten bewerkstelligt man diese Art der Reduction mit Schwefeldioxyd und zwar sowohl dadurch, dass trocknes Dioxyd über das erhitzte Hydrat des Oxyds geleitet wird, als auch, wenn man das in Alkali gelöste Oxyd mit viel wässriger schwefliger Säure kocht. Das Reductionsproduct ist ein dunkelblaues, unkrystallinisches Pulver; es ist fast unlöslich in Wasser, löslich mit tiefrother Farbe in Alkohol und Aether, schwieriger in Eisessig, Aceton und Benzol. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Bildung einer Sulfosäure mit gelbgrüner Farbe.

Nach wiederholtem Lösen und Fällen zeigt die Verbindung, die schon unter  $100^{\circ}$  anfängt zu sintern, den Schmelzpunkt  $138^{\circ}$  und gab bei der Analyse Zahlen, welche zu der Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_8$  stimmen.

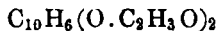
Analyse: Ber. Procente: C 71.19, H 4.25.

Gef. » » 71.82, » 4.1.

### 2. Reduction mit Aufhebung der Oxydbindung.

Schwefelwasserstoff ist zwar ohne Einwirkung auf trocknes Oxyd, wirkt aber auf die Lösung desselben in Eisessig oder Aceton. Kocht

man nach mehrstündigem Einleiten das Product mit Eisessig, so entsteht eine Acetylverbindung, welche sich zur Untersuchung eignet. Sie ist krystallinisch, behält nach einigem Umkrystallisiren nur schwache Farbe und schmilzt dann bei 173°. Die Analyse ergab: C 68.61 pCt. und H 5.01 pCt., während die Formel

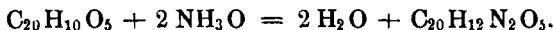


C 68.85 pCt. und H 4.92 pCt. verlangt. Es hat sich also ein Diacetyldioxynaphtalin gebildet.

Wie nach diesem verschiedenartigen Verhalten gegen Reductionsmittel vorauszusehen war, leiten sich einerseits von dem Oxyd als solchem Verbindungen ab, für welche im Folgenden Beispiele gegeben werden, andererseits ist das Oxyd ein vortreffliches Mittel zur Herstellung von Verbindungen, die nur einen Naphtalin-Rest enthalten.

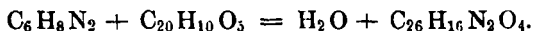
### 1. Abkömmlinge des Oxyds.

Hydroxylamin bildet ein Dioxim nach der Gleichung:



Die Einwirkung findet bei gewöhnlicher Temperatur statt und ist in 12 Stunden beendet, wenn man einen Ueberschuss von Hydroxylamin anwendet. Nach Ansäuern mit verdünnter Essigsäure fällt eine gelb gefärbte und färbende Verbindung, welche man reinigt, indem man in verdünntem Alkohol löst und durch gesättigte Salzlösung wieder ausfällt. Sie ist in Wasser wenig löslich.

Die Formel verlangt 7.77 pCt. Stickstoff; gefunden wurden: 7.45 pCt. Auch Phenylhydrazin wirkt ein nach der Gleichung:



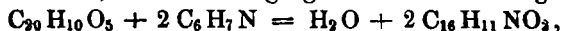
Das Oxyd wird, feingepulvert, in kleinen Mengen einer alkoholischen, Phenylhydrazin im Ueberschuss enthaltenden Lösung zugesetzt, sodass Erwärmung vermieden wird. Nach einigen Stunden scheidet sich aus der zunächst dunkelroth gefärbten Lösung ein ziegelrothes Hydrazon aus. Dieses ist aus absolutem Alkohol, sowie aus Amylalkohol krystallinisch zu erhalten und hat den Schmelzpunkt 264°.

Die Formel verlangt 6.66 pCt. Stickstoff; die Analyse ergab: 6.91 pCt. Auch das Hydrazon färbt Wolle und Seide gelb.

2. Verbindungen, die noch einen Naphtalin-Rest des Oxyds enthalten, bilden sich in grosser Zahl, wenn man Basen der aromatischen Reihe und Phenole in passender Weise zur Einwirkung bringt.

Erhitzt man z. B. das Oxyd mit Anilin auf 170–180° und destillirt nachher das im Ueberschuss angewandte Anilin ab, so bleibt eine Verbindung, die sich aus Eisessig umkrystallisiren lässt.

Die Annahme, dass der Vorgang nach der Gleichung:



stattfindet, wurde durch die Analyse bestätigt.

Analyse: Ber. Procente: C 77.10, H 4.41.  
 Gef. » » 76.77, » 4.29.

Unter etwas veränderten Bedingungen wirkt das Oxyd auch auf Diamine, auf Dimethylanilin und methylierte Diamine, auf Chinolin und Resorcin ein. Die Analysen der entstandenen Verbindungen lassen auf entsprechenden Verlauf der Reaction schliessen.

Da man demnach, wenn nicht in allen, so doch in mehreren dieser Verbindungen Kohlenwasserstoffe  $C_{16}H_{12}$  u. s. w. als Grundlagen anzunehmen hat, so bedarf die Sache der weiteren Aufklärung und behalte ich mir vor, darauf zurückzukommen.

### 399. Richard Möhlau und Ludwig Meyer: Ueber Bismarckbraun.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 6. October.)

Die Erwägungen, welche E. Täuber und F. Walder nach der im Ferienheft dieser Berichte unter der gleichen Ueberschrift erschienenen Mittheilung<sup>1)</sup> zum Studium der durch Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsaures *m*-Phenylendiamin entstehenden Verbindungen veranlassten, haben auch uns bei einer Untersuchung geleitet, welche wir seit einiger Zeit über die Zusammensetzung der Bestandtheile des unter den Namen Bismarckbraun, Vesuvin, Phenylbraun, Manchesterbraun bekannten Azofarbstoffes unternommen haben.

Wir gestatten uns angesichts der Publication von Täuber und Walder über die Ergebnisse dieser noch nicht abgeschlossenen Untersuchung in Kürze zu berichten.

Um die Richtigkeit der Angabe von Caro und Griess<sup>2)</sup> zu prüfen, nach welcher das Triamidoazobenzol den Hauptbestandtheil des Gemisches von Farbkörpern bildet, welche bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsaures *m*-Phenylendiamin entstehen, haben wir uns zunächst mit den Eigenschaften dieser Farbbase bekannt gemacht. Zu diesem Zweck haben wir ihre Synthese in der Weise durchgeführt, dass wir Phenylnoxaminsäure diazotirten, die Diazoverbindung mit *m*-Phenylendiamin kuppelten und den dabei gebildeten Azokörper mit verdünnter Schwefelsäure verseiften.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2111.

<sup>2)</sup> Z. 1897, 278.