

## 139. Chr. Deichler und Ch. Weizmann: Studien und Synthesen in der Reihe des Naphtacenchinons.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Februar 1903).

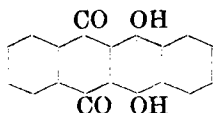
Wir haben in unserer früheren Mittheilung (siehe diese Berichte S. 547) darauf hingewiesen, dass bei der Darstellung von Oxynaphtacenchinon durch Condensation von Phtälsäure und  $\alpha$ -Naphtol in borschwefelsaurer Lösung in einem Process sich bei einer Temperatur von ca. 170° neben Oxynaphtacenchinon stets noch Oxynaphtacenchinonsulfosäure bildete; es hat sich nun fernerhin gezeigt, dass bei weiterem Steigern der Temperatur, sowie bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure eine Entwicklung von schwelliger Säure erfolgt, die auf eine Oxydation schliessen lässt. Die eingehenden Versuche seien hier übergangen und nur deren Resultate kurz zusammengefasst. Es ergab sich nämlich, dass ein Theil der Substanz sich dabei in ein Dioxynaphtacenchinon verwandelte, ohne dass es jedoch gelang, auf diese Weise einen quantitativen Verlauf der Reaction und ein einheitliches Product zu erzielen. Man erhielt entweder ein Gemisch von Oxynaphtacenchinonsulfosäure und Dioxynaphtacenchinon, oder aber bei gesteigerten Reactionsbedingungen, wie stärkere Säure oder höhere Temperatur, ein Gemisch von Dioxynaphtacenchinon und Sulfosäuren dieses Körpers. Günstigere Resultate werden indessen erzielt, wenn man diese Versuche in zwei getrennten Phasen unternimmt, indem man entweder zuerst das Oxynaphtacenchinon oder auch die Oxynaphtoylbenzoëssäure rein darstellt und diese dann als Ausgangsmaterialien verwendet, indem man sie mit Schwefelsäure verschiedener Concentration weiter erhitzt, wobei auch hier ein Zusatz von Borsäure einen günstigen Einfluss auf einen glatten Verlauf der Reaction ausübt. Dabei ist es in Bezug auf die Endproducte gleichgiltig, ob man von Oxynaphtoylbenzoëssäure oder bereits dargestelltem Oxynaphtacenchinon ausgeht, vorausgesetzt, dass bei Anwendung der Ersteren berücksichtigt wird, dass sich bei der Condensation zu Oxynaphtacenchinon 1 Mol. Wasser abspaltet und die angewandte Schwefelsäure dementsprechend verstärkt werden muss.

Fassen wir die Resultate der Versuche zusammen, so ergibt sich einmal, dass zur Darstellung von Monoxy- und Dioxysulfosäure die mindestens 20-fache, bezw. 25-fache Menge von Schwefelsäure nothwendig erscheint; bei geringerem Ueberschuss bleibt die Sulfurirung unvollkommen, und es entstehen Gemische. Was die Stärke der Säure betrifft, so wird die Darstellung von Monoxysulfosäure am besten mit einer solchen von 60° Bé oder auch Monohydrat bei einer Temperatur von 170—190° ausgeführt, während die Dioxysulfosäure mit 5—10 pCt.

anhydridhaltiger Säure bei 250° erhalten werden kann. Erhitzt man dagegen unter Anwendung einer noch stärkeren Säure (30—40 pCt. anhydridhaltig) auf 250°, so erhält man — einen mindestens 25-fachen Ueberschuss an Säure vorausgesetzt — eine Dioxydisulfosäure und damit auch das Endproduct der erzielten Einwirkung von Schwefelsäure; eine höhere Oxydation konnte nicht mit Sicherheit beobachtet werden. Das Monoxynaphtacenchinon bildet sich, wie bekannt, aus Oxynaphtoylbenzoësäure mit der 10—15-fachen Menge einer Schwefelsäure von 66° Bé. oder auch Monohydrat schon bei 100° bis ca. 160°; beim Steigern der Temperatur auf 210—230° erhält man dagegen vorzugsweise Dioxynaphtacenchinon.

### 1. Darstellung von Monoxynaphtacenchinonsulfosäure.

10 g Oxynaphtoylbenzoësäure werden mit 10 g Borsäure und 200 g Schwefelsäuremonohydrat so lange auf 170—190° erhitzt, bis eine Probe sich glatt in Wasser löst, was etwa 2 Stunden erfordert. Nach dem Erkalten giesst man das Reaktionsgemisch in Wasser und salzt aus der erhaltenen rothgelben Lösung die Oxynaphtacenchinonsulfosäure durch Kochsalz aus. Durch Umkrystallisiren erhält man dieselbe rein in Form orangegelber Blättchen, die sich in Wasser mit gelber Farbe lösen, Alkalien bewirken in dieser Lösung zuerst einen Farbumschlag in blauroth, ein Ueberschuss von Natron- oder Kali-Lauge scheidet schnell ein schwerlösliches, rothbraunes Salz ab. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist kirschroth, auf Zusatz von Borsäure lebhaft gelbroth mit gelber Fluorescenz. Im Gegensatz zum Oxynaphtacenchinon, welches ein sehr scharfes und charakteristisches Spectrum zeigt (siehe S. 551), besitzt die Sulfosäure nur ein schwaches und undeutliches Spectrum, dessen Linien zudem stark nach Blau verschoben sind. Sämtliche Eigenschaften lassen sie mit der bereits früher (S. 550) beschriebenen, bei der Bildung von Oxynaphtacenchinon in einer Darstellung als Nebenproduct entstandenen Oxynaphtacenchinonsulfosäure identisch erscheinen. Was die Constitution derselben betrifft, so dürfte anzunehmen sein, dass die Sulfogruppe in Para-Stellung zu der Hydroxylgruppe getreten ist. Ein zwingender Beweis hierfür konnte allerdings nicht erbracht werden. Wie weiter unten näher angegeben, lässt sich zwar diese Sulfosäure mit Aetzkali zu einem Dioxynaphtacenchinon der Formel



verschmelzen, indessen darf diese Thatsache dennoch nicht als Beweis für die obige Formel der Sulfosäure gelten, da das durch die Kalischmelze erhaltene Dioxynaphtacenchinon regelmässig von geringen

Mengen von Monoxynaphtacenbinon begleitet war. Es ist daher anzunehmen, dass die Sulfogruppe bei der Schmelze intermediär abgespalten wird, und dass das so gebildete Monoxynaphtacenchinon durch das Alkali zur Dioxyverbindung oxydirt wird. In der That lässt sich auch das Oxynaphtacenchinon mit demselben Resultat wie seine Sulfosäure mit Kali oxydiren. Die Oxynaphtacenchinonsulfosäure zeigt einen ausgesprochenen Farbstoffcharakter; sie färbt ungebeizte Wolle in gelben, chromgebeizte Wolle in ziegelrothen Tönen an.

## 2. Darstellung von Dioxynaphtacenchinon.

10 g Oxynaphtacenchinon werden mit 10 g Borsäure und 100 g Schwefelsäure von 96 pCt.  $H_2SO_4$ -Gehalt 3—4 Stunden lang auf ca.  $230^{\circ}$  erhitzt. Man lässt das Gemisch erkalten, giesst es dann in Wasser, filtrirt den abgeschiedenen rothbraunen Niederschlag ab und wäscht ihn mit warmem Wasser gut aus. Hierbei gehen etwa gebildete Oxy- und Dioxy-Naphtacenchinonsulfosäure in Lösung. Sodann behandelt man zweckmässig den Niederschlag mit heisser 5-proc. Natronlauge; worauf sich beim Erkalten ein violettblauer Körper abscheidet, welcher als das Natriumsalz des gebildeten Productes zu betrachten ist; dieses wird mit verdünnter Salzsäure zersetzt und das lebhaft rothe Product sorgfältig ausgewaschen. Dasselbe wird sodann getrocknet und zur weiteren Reinigung umkrystallisirt. Es schießt aus Nitrobenzol in schönen rubinrothen Nadeln an, deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisiren bei  $300^{\circ}$  (uncorr.) lag. Aus Pyridin erhält man es in rothbraunen Schuppen mit starkem Bronceschimmer; der Schmelzpunkt ist derselbe. Zur Analyse wurde der Körper mehrmals aus Toluol umkrystallisirt, aus dem er in leuchtend rothen, verfilzten Nadelchen herauskam.

0.1714 g Sbst.: 0.4689 g  $CO_2$ , 0.0559 g  $H_2O$ .

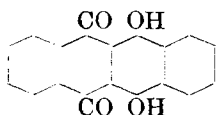
$C_{18}H_{10}O_4$ . Ber. C 74.48, H 3.45.

Gef. » 74.56, » 3.61.

Die analytischen Daten weisen mithin unzweifelhaft auf ein Dioxynaphtacenchinon hin. Dasselbe ist in Nitrobenzol und Pyridin mit dunkelrother Farbe leicht löslich, schwerer in Eisessig, Benzol, Toluol oder Alkohol; in kaltem wässrigem Alkali ist es fast unlöslich und färbt sich darin nur blauviolett, beim Kochen geht es indessen mit violetter Farbe langsam in Lösung; beim Erkalten scheidet sich schnell das schwerlösliche violette Kaliumsalz ab. In Wasser ist es beim Kochen nahezu unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine tiefrothe, verdünnt gelbrothe Lösung, welche auf Zusatz von Borsäure eine intensive, noch in grösster Verdünnung wahrnehmbare Fluorescenz zeigt. Alle diese Eigenschaften stimmen so genau überein mit denen

des von Gabriel und Leupold beschriebenen<sup>1)</sup> Dioxynaphtacen-  
chinons, des sogen. Isoäthindiphtalids, dass die beiden Körper als identisch  
anzusehen sind. Diese Annahme wird überdies noch gestützt durch  
die Beobachtung, dass sowohl das vorliegende Dioxynaphtacenchinon,  
wie auch das nach den Angaben von Gabriel dargestellte Isoäthindiphtalid in  
schwefelsaurer Lösung das gleiche und zwar äusserst charakteristische und scharfe  
Spectrum besitzen, bestehend aus zwei starken Streifen in Grün und einem schwächeren  
in Blau. Auf Zusatz von Borsäure gewinnt das Spectrum noch an Schärfe, wird  
aber gleichzeitig deutlich nach Roth verschoben.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass wir für unser Dioxynaphtacen-  
chinon folgende Constitutionsformel



annehmen müssen.

Zur weiteren Identificirung wurde der Körper schliesslich noch  
der Acetylirung unterworfen, wobei die von Gabriel und Leupold  
angegebene Methode in Anwendung kam.

#### Diacetdioxynaphtacenchinon.

3 g krystallisirtes Dioxynaphtacenchinon wurden mit 30 ccm Essig-  
säureanhydrid während einer halben Stunde gekocht; die Substanz  
geht zuerst nur theilweise in Lösung, setzt man aber einige Körnchen  
entwässerten Chlorzinks zu, so erhält man bald eine klare Lösung, und  
nach  $\frac{1}{4}$ -stündigem Kochen ist dann die Acetylirung beendet. Nach  
dem Erkalten und Versetzen mit Wasser scheiden sich nach einiger  
Zeit hellgelbe Nadelchen ab, die aus Benzol oder Eisessig um-  
krystallisirt werden, bis sie einen constanten Schmp. von  $235^{\circ}$   
zeigen.

0.1628 g Sbst.: 0.4202 g  $\text{CO}_2$ , 0.0556 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_6$ . Ber. C 70.39, H 3.81.

Gef. » 70.30, » 3.79.

Wenn somit das beschriebene Dioxynaphtacenchinon durch directe  
Oxydation von Oxynaphtacenchinon bezw. Oxynaphtoylbenzoësäure  
mit Schwefelsäure unzweifelhaft erhalten werden kann, so zeigte sich  
andererseits doch auch wieder, dass die Bildung von Nebenproducten  
wie Monoxy- und Dioxynaphtacen-Sulfosäure dabei nicht ganz zu vermeiden ist. Es

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1279 [1898].

wurden daher auch andere Oxydationsmittel versucht, und zwar die Schmelze von Oxynaphtacenchinon, sowie von Oxynaphtacenchinon-sulfosäure mit Aetzalkalien. Schliesslich wurde Oxynaphtacenchinon noch mit Schwefelsäure und Natriumnitrit oxydirt. Es sei gleich bemerkt, dass alle diese Versuche stets zu dem gleichen Dioxynaphtacenchinon führten, isomere Oxyderivate konnten auf diese Weise nicht erhalten werden.

a) Oxydative Kalischmelze.

35 g reines Oxynaphtacenchinon werden mit 100 g in wenig Wasser geschmolzenem Kaliumhydroxyd vermischt und nach Zusatz von 4 g Kaliumchlorat im Autoclaven während 12 Stunden auf 165—170° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Autoclaveninhalt in Wasser gelöst und die violettrothe Lösung mit verdünnter Salzsäure im Ueberschuss versetzt.

Hierbei scheiden sich schnell ziegelrothe Flocken aus, die abfiltrirt, ausgewaschen und aus Nitrobenzol umkrystallisirt werden. Man erhält so rothbraune Krystalle mit grünem Metallschimmer. Die schwefelsaure Lösung zeigt zwar im Wesentlichen die charakteristischen Linien des bekannten Dioxynaphtacenchinons, indessen ganz schwach auch die des Monoxynaphtacenchinons. Die letzten Spuren dieses Körpers begleiten das Oxynaphtacenchinon äusserst hartnäckig und lassen sich nur durch häufiges Umkrystallisiren entfernen. Bemerkenswerth ist, dass eine geringe Verunreinigung durch diesen Körper die Krystallisirbarkeit des Dioxyderivates auffallend erhöht, selbst in Spuren, die sich durch die Elementaranalyse nicht mehr mit Sicherheit erkennen lassen. Erst durch wiederholtes Umkrystallisiren erhält man den Körper vollkommen rein; er unterscheidet sich dann sowohl in seinem spectroscopischen, wie auch sonstigem Verhalten in keiner Weise von dem bekannten Dioxynaphtacenchinon.

Der Schmelzpunkt liegt bei 345—347°. Die Analyse des bei 110° getrockneten Productes ergab:

0.1902 g Sbst.: 0.5231 g CO<sub>2</sub>, 0.0611 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74.48, H 3.45.

Gef. » 74.72, » 3.55.

Wie bereits bei der Besprechung der Oxynaphtacenchinonsulfosäure angegeben wurde, ergiebt diese bei der genau in der vorbeschriebenen Weise ausgeführten Kalischmelze ganz die gleichen Resultate. Das Reactionsproduct enthält gleichfalls noch etwas Monoxyderivat beigemengt, was die Vermuthung nahe legt, dass die Sulfo-Gruppe nicht etwa direct durch die Hydroxylgruppe ersetzt, sondern intermediär abgespalten wird und das entstandene Oxynaphtacenchinon für sich oxydirt wird.

## b) Oxydation mit Schwefelsäure und Natriumnitrit.

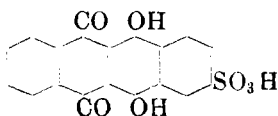
25 g Oxynaphtacenchinon werden in 250 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und in die Lösung in der Kälte allmählich 7 g Natriumnitrit eingetragen. Unter öfterem Rühren wird diese Mischung 24 Stdn. stehen gelassen und wenn die Reaction dann noch nicht beendet ist, auf dem Wasserbade kurze Zeit auf 60° erwärmt. Eine Entwicklung von salpetriger Säure ist jedenfalls zu vermeiden. Nach Beendigung der Reaction, die spektroskopisch bestimmt werden kann, wird die Flüssigkeit in Wasser gegossen, worauf sich das Reactionsproduct in rothen Flocken abscheidet. Nach wiederholtem Umkrystallisiren erwiesen sie sich in jeder Weise mit dem bekannten Dioxynaphtacenchinon identisch.

## 3. Darstellung von Dioxynaphtacenchinon-sulfosäure.

15 g Oxynaphtoylbenzoësäure (oder Oxynaphtacenchinon) werden mit 15 g Borsäure und 200 g concentrirter Schwefelsäure (66° Bé.) 1 Stunde auf 140° erhitzt, die Mischung dann mit 220 g 25-procentiger rauchender Schwefelsäure versetzt und 2 Stunden auf 180° erhitzt; darauf steigert man die Temperatur allmählich auf 250° und erhält sie auf dieser noch 4—5 Stunden, bis eine Probe sich in Alkali mit rein violetter Farbe löst. Nach dem Erkalten giesst man die Lösung in die 5-fache Menge mit Eis gekühlten Wassers, wobei sich das gebildete Product nahezu vollständig in braunrothen Flocken abscheidet; dasselbe wird abfiltrirt und mit Kochsalzlösung nach Möglichkeit ausgewaschen. Zur Entfernung der letzten Reste von Schwefelsäure löst man das Ganze in verdünnter alkoholischer Natronlauge in der Siedehitze und scheidet die freie Säure durch Salzsäure wieder ab; man erhält sie auf diese Weise als intensiv ziegelrothes Pulver, das auf dem Filter mit wenig kochsalzhaltigem Wasser ausgewaschen wird. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Eisessig erhält man den Körper völlig rein, er stellt in diesem Zustande schöne rothe Blättchen dar, die sich in wenig heissem Wasser mit rothgelber Farbe lösen und beim Erkalten sich grösstentheils wieder abscheiden. Die wässrige Lösung wird durch Alkali rein violett, und das schwer lösliche Kaliumsalz scheidet sich schnell in blauvioletten Flocken ab. In organischen Lösungsmitteln ist die Dioxysulfosäure unlöslich. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist johannisbeerroth, wird auf Zusatz von Borsäure sehr gelbstichig roth mit intensiv grügelber Fluorescenz und zeigt nun ein äusserst scharfes und charakteristisches Spectrum, sehr ähnlich dem des Dioxynaphtacenchinons, nur sind die Linien ein wenig nach Roth verschoben. Die Dioxysulfosäure färbt ungebeizte Wolle gelbroth, alarungebeizte Wolle

in leuchtend rothen, chromirte Wolle in granatbraunen Tönen; gezeigte Baumwolle wird ebenso angefärbt.

Was die Constitution dieses Körpers betrifft, so lässt sich ohne Weiteres eine Entscheidung über die Stellung der Sulfogruppe nicht treffen, wengleich anzunehmen ist, dass bei der Sulfirung unter den beschriebenen Bedingungen sehr wahrscheinlich zuerst die  $\beta$ -Stellung angegriffen wird, der Dioxysulfosäure mithin die Formel,



zukommt.

Da die Versuche, Dioxynaphtacenchinon bzw. Dioxynaphtacenchinonsulfosäure mit Braunstein und Schwefelsäure höher zu oxydiren, zu keinem Resultat führten, wurde auch hier wieder die oxydative Kalischmelze versucht.

#### Darstellung von Trioxynaphtacenchinon.

10 g Dioxynaphtacenchinonsulfosäure werden in 30 g in wenig Wasser geschmolzenem Aetzkali 5—6 Stunden bei einer Temperatur von 160—170° geschmolzen. Nach dem Abkühlen wird die Schmelze in Wasser aufgenommen, wobei eine rein rubinrothe Lösung entsteht, welche schnell angesäuert wird, worauf sich das gesammte Reactionsproduct in braunen Flocken abscheidet. Dieselben wurden auf ein Filter gebracht und mit heissem Wasser gründlich ausgewaschen, um die Reste von unveränderter Sulfosäure zu entfernen, welche die Substanz stets, auch nach 10-stündiger Kalischmelze, noch enthält. Nachdem dies erreicht war, wurde der Körper getrocknet und aus Nitrobenzol 2 Mal umkrystallisirt. Man erhielt auf diese Weise kleine Krystallblättchen von kaffeebrauner Farbe mit schwach grünem Metallschimmer, welche folgende analytische Daten lieferten.

0.1395 g Sbst.: 0.3569 g CO<sub>2</sub>, 0.0410 g H<sub>2</sub>O. — 0.1514 g Sbst.: 0.3921 g CO<sub>2</sub>, 0.0480 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 70.29, H 3.27.

Gef. » 69.82, 70.67, » 3.26, 3.52.

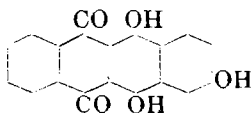
Man kann den Körper somit unzweifelhaft als Trioxynaphtacenchinon ansprechen.

Das Trioxynaphtacenchinon ist sehr leicht löslich in fixen Alkalien mit rubinrother Farbe, in concentrirter Schwefelsäure violetroth. Die alkalische Lösung wird beim Stehen an der Luft unter vollständiger Oxydation rasch entfärbt. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist der Körper nur äusserst wenig, am leichtesten noch in Pyridin und Nitrobenzol löslich.

In Wasser ist das Product so unlöslich, dass es — auch in Pastenform — in keiner Weise auf die Faser geht; die Farbstoffnatur tritt erst nach Sulfurirung des Productes deutlich zu Tage. Diese Erscheinung war schon beim Dioxynaphtacenchinon zu beobachten, das zwar in Folge seiner ganz geringen Löslichkeit im Farbbade in Spuren auf die Faser zog, dessen Eigenschaft als kräftiger Beizenfarbstoff sich indessen erst nach Einführung einer Sulfogruppe deutlich offenbarte. Wenn die Liebermann-Kostanecki'sche Regel zwar nur für Anthrachinonderivate aufgestellt wurde, so zeigt sich die Erscheinung, die auch bei diesen in neuerer Zeit bekannt geworden ist, dass nämlich besonders Sulfosäuren auch solcher Derivate, die nicht zwei orthoständige Hydroxylgruppen haben, dennoch kräftige Beizenfarbstoffe sein können, in gleicher Weise auch bei den Naphtacenchinonderivaten, die ja in vieler Beziehung Analoga zu der Anthrachinonreihe darstellen.

Zum Schluss verdient noch hervorgehoben zu werden, dass dieses Trioxyderivat in schwefel- bzw. borschwefel-saurer Lösung kein deutliches charakteristisches Spectrum zeigt, wie seine nahen Verwandten.

Ueber die Constitution dieses Trioxynaphtacenchinons lässt sich Bestimmtes einstweilen nicht sagen, da die in Frage kommenden Trioxynaphtaline uns nicht zugänglich waren. Denn nur auf dem Wege der Condensation des entsprechenden Trioxynaphtalins mit Phtalsäure erscheint es uns möglich, den Constitutionsbeweis zu liefern, bzw. die Stellung der dritten Hydroxylgruppe aufzuklären. Wenn die oben (S. 725) ausgesprochene Vermuthung bezüglich der Formel der Dioxynaphtacenchinonsulfosäure sich als richtig erweist, so ist freilich die Annahme naheliegend, dass bei der Kalischmelze die Sulfo- durch eine Hydroxyl-Gruppe ersetzt wird, unser Körper mithin die Formel



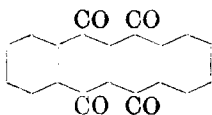
hat.

Auf ganz anderem Wege ist es ferner gelungen, ein zweites Trioxynaphtacenchinon', welches mit dem beschriebenen isomer, aber nicht identisch ist, darzustellen.

Schon Gabriel und Leupold hatten beobachtet, dass concentrirte Salpetersäure auf Dioxynaphtacenchinon (Isoäthindiphtalid) keine nitrirende, sondern vielmehr eine oxydirende Wirkung ausübt. Wir haben sowohl durch directes Behandeln unseres Dioxynaphtacenchinons mit concentrirter Salpetersäure, wie auch durch Zufügen von conc. Salpetersäure zur Aufschlammung desselben in kaltem Eisessig



denselben Körper erhalten, der aus Nitrobenzol in lederbraunen Krystallen krystallisirt, bei 333° (uncorr.) schmilzt und von Gabriel und Leupold als Naphtacendichinon der Formel



angesprochen worden ist. Der ausgezeichneten Beschreibung der genannten Forscher sei noch hinzugefügt, dass das Dichinon ein äusserst leicht zu Dioxynaphtacenchinon reducirbarer Körper ist. Schon beim Versuch, dasselbe aus unreinem Pyridin, in welchem das Dichinon leicht löslich ist, umzulösen, erfolgte Reduction, indem aus der heissen Lösung in langen, roten Nadeln das bedeutend schwerer lösliche Dioxynaphtacenchinon auskrystallisirte. Auch Schwefelammonium und Eisenoxydulsalze reduciren das Dichinon mit Leichtigkeit.

Interessant ist ferner die Einwirkung von starker Schwefelsäure. Wurde das Naphtacendichinon mit der 10-fachen Menge 25 pCt. anhydridhaltiger Schwefelsäure während 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, so erhielt man eine indigoblaue Lösung, welche, in Wasser gegossen, eine Fällung violetter Flocken ergab, die auf dem Filter sorgfältig ausgewaschen wurden. Getrocknet und aus Nitrobenzol umkrystallisirt, bildet die Verbindung violette Krystallnadelchen mit grünlichem Metallschimmer, deren Schmelzpunkt bei 300° (uncorr.) liegt. In Alkali lösen sie sich mit blauvioletter Farbe.

0.1411 g Sbst.: 0.3615 g CO<sub>2</sub>, 0.0431 g H<sub>2</sub>O. — 0.1305 g Sbst.: 0.3361 g CO<sub>2</sub>, 0.0382 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 70.29, H 3.27,  
Gef. » 70.00, 70.22, » 3.38, 3.23.

Diese Daten weisen auf ein Trioxynaphtacenchinon hin, während die Eigenschaften dieses Productes zeigen, dass es mit dem oben beschriebenen Trioxynaphtacenchinon nicht identisch ist. Dagegen hat es mit diesem die Eigenschaft gemeinsam, in schwefelsaurer Lösung kein charakteristisches Spectrum zu zeigen. Für die Constitution dieses Derivates liegen vorläufig keinerlei Beweise vor.

Behandelte man das Naphtacenchinon dagegen mit 40 pCt. anhydridhaltiger Schwefelsäure unter Zusatz von 1 Mol. Natriumnitrit während einiger Stunden auf dem Wasserbade, so resultirte nach dem Ausfällen des Reactionsproductes mit Wasser und Reinigen desselben ein Körper, der sich sehr leicht und mit tiefblauer Farbe in Wasser löste; da derselbe jedoch äusserst schlecht aus Nitrobenzol krystallisirte — in anderen Lösungsmitteln war er noch weniger löslich —, so ge-

lang es nicht, Material zu eingehender Untersuchung in genügender Menge rein zu erhalten. Die Analyse ergab unscharfe Zahlen, die auf ein noch höher hydroxylirtes Derivat hinweisen.

Die Versuche sollen nach dieser Richtung hin noch fortgesetzt werden.

(Mitteilung aus dem Techn.-chem. Laborat. d. Kgl. Techn. Hochschule Berlin und dem Universitätslaborat. Genf.)

#### 140. F. Giesel. Ueber Polonium.

(Eingegangen am 18. Februar 1903).

Die geringen Mengen Wismuth, welche sich aus den Bleiabscheidungen der Uranminerale<sup>1)</sup> gewinnen lassen, senden anfänglich auch durchdringende ( $\beta$ -)Strahlen aus, vergleichbar mit einem ca. 5 pCt. Radium enthaltenden Baryumsalz. Bekanntlich verschwinden nach einiger Zeit diese Strahlen immer mehr bis auf eine Restwirkung. Ich habe gezeigt<sup>2)</sup>, dass sich aus solchem Wismuth der Marckwald'sche Körper herstellen lässt, welcher nur die absorbirbaren ( $\alpha$ -)Strahlen giebt.

Es war von Interesse, zu untersuchen, ob sich auch die von Frau Curie<sup>3)</sup> für ihr Polonium angegebenen Reinigungsverfahren mit ähnlichem Erfolg wie die Marckwald'sche Methode auf mein frisches Polonium anwenden lassen. Das ist thatsächlich der Fall. Behandelt man z. B. das Hydroxyd mit einem genügenden Ueberschuss von Salpetersäure, so bleibt mitunter eine geringe Menge gelblicher Flocken ungelöst, welche phosphoresciren und nur  $\alpha$ -Strahlen geben. Aus dem Filtrat lässt sich durch fractionirte Fällung mit Wasser successive Wismuthsubnitrat gewinnen, und zwar nähern sich die schwerst löslichen Fractionen immer mehr dem Marckwald'schen Körper; die Fällungen aus der Mutterlauge dagegen geben schliesslich nur  $\beta$ -Strahlen. Aehnlich verhält sich fractionirte Fällung durch metallisches Magnesium. Dampft man das Chlorid auf dem Wasserbade zur Trockne, so wird die Masse schwärzlich, und es bleiben beim Lösen in Salzsäure braunschwarze Flocken ungelöst, welche hervorragend  $\alpha$ -Strahlen aussenden. Die Trennungen sind aber nicht so vollkommen, wie nach der schönen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1667 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 3610 [1902].

<sup>3)</sup> Physik. Zeitschr. Nr. 8, 234 [1903].