

94. C. Liebermann und W. Hammerschlag: Ueber α , β -Binitronaphtalin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Nachdem durch Arbeiten, welche der Eine von uns zum Theil in Gemeinschaft mit Dittler¹⁾ ausgeführt hat, direkter als früher bewiesen worden, dass in dem Binitronaphtol von Martius die beiden Nitrogruppen eine α - und eine β -Stellung desselben Kerns einnehmen, ist es uns jetzt gelückt, das so charakterisierte zu Grunde liegende Binitronaphtalin zu erhalten. Der Weg dazu ist folgender: Acet-naphtalid in eisessigsaurer Lösung im Wasserbade bis zur beginnenden Gasentwicklung mit dem gleichen Gewicht rauchender Salpetersäure behandelt, giebt das schon von Rother²⁾ beobachtete Binitroacet-naphtalid $C_{10}H_5(NO_2)_2 \cdot NH(C_2H_3O)$, welches durch mehrmaliges Umkristallisiren aus Alkohol rein und wie die gebrochene Krystallisation zeigte, einheitlich erhalten wird. Es krystallisiert in langen, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 247° (gef. 15.86 und 15.50 pCt. N ber. 15.16 pCt.) und giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 160° ein in citronengelben Nadeln krystallisirendes Binitronaphtylamin $C_{10}H_5(NO_2)_2 \cdot NH_2$ (gef. 18.05 pCt. N, ber. 18.02 pCt. N), vom Schmelzpunkt 235° .

Wird eine dieser Verbindungen mit Natronlauge gekocht, so geht sie unter Ammoniakentwicklung in Binitronaphtol (Gef. 12.75 pCt. N, ber. 11.96 pCt.) über. Dasselbe stimmt in seinem Schmelzpunkt (138°), und dem äusseren Verhalten der Säure und ihres Natron-, Kalk- und Barytsalzes mit den direkt verglichenen des länger bekannten Binitronaphtols überein. Das bei 130° getrocknete Kalksalz gab 7.77 pCt. Ca (ber. 7.75 pCt.).

Zur Gewinnung des zu Grunde liegenden Binitronaphtalins wird das oben beschriebene Binitronaphtylamin in conc. Schwefelsäure gelöst, und die Lösung so weit mit Wasser versetzt, bis das Ganze einen halbfüssigen Brei bildet. Nachdem unter guter Abkühlung salpetrige Säure eingeleitet worden, wird die Masse in Alkohol eingetragen; hierbei bewirkt die Reactionstemperatur die Zersetzung der Diazo-verbindung. Die mit Wasser ausgesetzte Masse wird mit verdünnter Natronlauge gekocht, welche etwa noch vorhandenes Binitronaphtylamin zu dem entsprechenden Naphtol zersetzt, das in der alkalischen Flüssigkeit sich löst. Der Rückstand wird unter Anwendung von Thierkohle mehrmals aus Alkohol umkristallisiert.

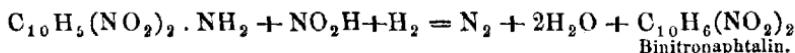
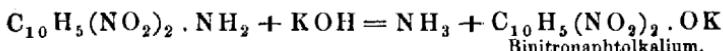
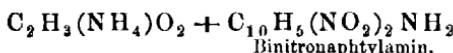
Die indifferente Verbindung zeigt die Zusammensetzung des Binitronaphtalins (gef. 13.06 pCt. N, 54.56 pCt. C und 2.85 pCt. H;

¹⁾ Diese Ber. VI, 945; VII, 240 und VIII, 689.

²⁾ Diese Ber. IV, 850.

ber. 55.03 pCt. C, 2.75 pCt. H und 12.84 pCt. N) und krystallisiert aus Alkohol in hübschen weissen bis gelblichen Nadeln. Sie sublimirt in Nadeln. Sie schmilzt bei 144° und ist daher von den beiden bis jetzt bekannten Binitronaphthalinen verschieden, welche bei resp. 170° und 214° schmelzen.

Die angeführten Reactionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:



Nur die letzte Reaction liefert, wie es bei den durch die Diazo-verbindung hindurchgehenden meist der Fall ist, eine mangelhafte Ausbeute. Da das so erhaltene Binitronaphthalin aus demselben Binitronaphylamin durch Eliminirung der Amidgruppe entsteht, welches beim Austausch der Amidgruppe gegen Hydroxyl Binitronaphtol (138° Schmelzp.) liefert, so müssen in diesen drei Verbindungen die beiden Nitrogruppen dieselbe Stellung besitzen, und in Folge des für das Binitronaphtol geführten Nachweises, die Nitrogruppen des Binitronaphthalins die Stellung α und β in demselben Keru einnehmen¹⁾.

Berlin, Org. Labor. d. Gewerbeakademie.

95. C. Liebermann: Vorläufige Mittheilung: Ueber Pittakal.

Das Pittakal, welches vor 40 Jahren Reichenbach²⁾ aus dem Buchenholztheer darstellte, ist bekanntlich, zum Theil durch Reichenbach's Schuld, der eine genauere Darstellungsweise nicht angegeben hat, seither von keinem Chemiker wieder beobachtet worden. Vor einiger Zeit machte mich nun Herr Fabrikbesitzer Grätzel in Hannover auf die einschlägige von Reichenbach angegebene blaue Reaction aufmerksam, welche die hochsiedenden Fractionen des Holztheers mit Baryhydrat geben. Zugleich theilte er mir mit, dass es ihm gelungen sei, durch eine eigenthümlich geleitete, und später von ihm mitzu-theilende, Oxydation daraus eine Farbsubstanz zu gewinnen, deren Untersuchung durch mich ihm erwünscht sei.

¹⁾ Das Binitronaphthalin α , β , welches mehrfaches Interesse besitzt, soll in meinem Laboratorium weiter untersucht werden. Liebermann,

²⁾ Berzelius' Jahresber. 14, 358.