

# 94. C. Liebermann und W. Hammerschlag: Ueber $\alpha$ , $\beta$ -Binitronaphtalin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Nachdem durch Arbeiten, welche der Eine von uns zum Theil in Gemeinschaft mit Dittler<sup>1)</sup> ausgeführt hat, direkter als früher bewiesen worden, dass in dem Binitronaphtol von Martius die beiden Nitrogruppen eine  $\alpha$ - und eine  $\beta$ -Stellung desselben Kerns einnehmen, ist es uns jetzt geglückt, das so charakterisirte zu Grunde liegende Binitronaphtalin zu erhalten. Der Weg dazu ist folgender: Acetnaphtalid in eisessigsaurer Lösung im Wasserbade bis zur beginnenden Gasentwicklung mit dem gleichen Gewicht rauchender Salpetersäure behandelt, giebt das schon von Rother<sup>2)</sup> beobachtete Binitroacetnaphtalid  $C_{10}H_5(NO_2)_2 \cdot NH(C_2H_3O)$ , welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein und wie die gebrochene Krystallisation zeigte, einheitlich erhalten wird. Es krystallisirt in langen, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt  $247^0$  (gef.  $15.86$  und  $15.50$  pCt. N ber.  $15.16$  pCt.) und giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf  $160^0$  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  $235^0$ .

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 ( $138^0$ ), und dem äusseren Verhalten der Säure und ihres Natron-, Kalk- und Barytsalzes mit den direkt verglichenen des länger bekannten Binitronaphtols überein. Das bei  $130^0$  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 halbflüssigen Brei bildet. Nachdem unter guter Abkühlung salpetrige Säure eingeleitet worden, wird die Masse in Alkohol eingetragen; hierbei bewirkt die Reactionstemperatur die Zersetzung der Diazoverbindung. Die mit Wasser ausgefällte 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 umkrystallisirt.

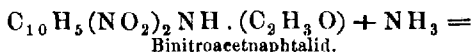
Die indifferente Verbindung zeigt die Zusammensetzung des Binitronaphtalins (gef.  $13.06$  pCt. N,  $54.56$  pCt. C und  $2.85$  pCt. H;

<sup>1)</sup> Diese Ber. VI, 945; VII, 240 und VIII, 689.

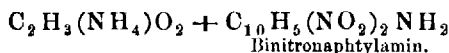
<sup>2)</sup> Diese Ber. IV, 850.

ber. 55.03 pCt. C, 2.75 pCt. H und 12.84 pCt. N) und krystallisirt aus Alkohol in hübschen weissen bis gelblichen Nadeln. Sie sublimirt in Nadeln. Sie schmilzt bei  $144^{\circ}$  und ist daher von den beiden bis jetzt bekannten Binitronaphtalinen verschieden, welche bei resp.  $170^{\circ}$  und  $214^{\circ}$  schmelzen.

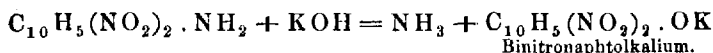
Die angeführten Reactionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:



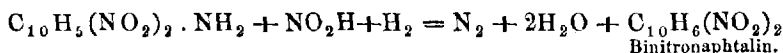
Binitroacetnaphthalid.



Binitronaphtylamin.



Binitronaphtolkalium.



Binitronaphtalin.

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 Binitronaphtalin aus demselben Binitronaphtylamin durch Eliminirung der Amidgruppe entsteht, welches beim Austausch der Amidgruppe gegen Hydroxyl Binitronaphtol ( $138^{\circ}$  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 Binitronaphtalins die Stellung  $\alpha$  und  $\beta$  in demselben Kern einnehmen<sup>1)</sup>.

Berlin, Org. Labor. d. Gewerbeakademie.

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

Das Pittakal, welches vor 40 Jahren Reichenbach<sup>2)</sup> 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 Barythydrat geben. Zugleich theilte er mir mit, dass es ihm gelungen sei, durch eine eigenthümlich geleitete, und später von ihm mitzutheilende, Oxydation daraus eine Farbsubstanz zu gewinnen, deren Untersuchung durch mich ihm erwünscht sei.

<sup>1)</sup> Das Binitronaphtalin  $\alpha$ ,  $\beta$ , welches mehrfaches Interesse besitzt, soll in meinem Laboratorium weiter untersucht werden. Liebermann.

<sup>2)</sup> Berzelius' Jahresber. 14, 358.