

Hammerschlag angegebenen Wege dargestellt und es mit Zinn u. Salzsäure reducirt. Das Zinndoppelsalz, mit Schwefelwasserstoff gesetzt, gab beim Eindampfen ein salzaures Salz, welches sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol, gar nicht in Aether löslich ist. Ein Chlorbestimmung ergab:

Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6 < \frac{NH_2HCl}{NH_2HCl}$
Cl 29.9	30.7 pCt.

Dass dieses Naphtylendiamin nun in der That die erwartete *m*-Verbindung ist, liesse sich aus dessen Reactionen gegen Salpetric Säure und gegen Diazolösungen leicht beweisen. Die Lösung des salzauren Salzes färbt nämlich Salpetric-säurehaltiges Wasser sofort tief gelb, und giebt ferner mit Diazosulfanilsäurelösung augenblicklich die charakteristische Färbung und den Niederschlag des zugehörigen Chrysoïdins.

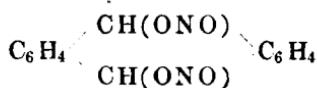
Durch Kochen des Naphtylendiamins mit Essigsäureanhydrid wurde dasselbe acetylirt. Die neue Verbindung ist in Benzol leicht löslich und krystallisiert daraus auf Zusatz von Ligroin beim Verdunsten, obwohl schwierig, in farblosen durchsichtigen Prismen, welche bei 154—156° schmelzen.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

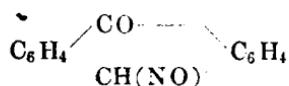
207. A. Gimbel: Ueber Nitrosoanthron.

(Eingegangen am 29. März.)

Unter dem Namen Nitrosoanthron haben Liebermann und Lindemann¹⁾ einen schön krystallisirenden Körper beschrieben, den sie aus dem gleichfalls von ihnen zuerst dargestellten Unter-salpetersäure-Anthracen gewonnen. Obwohl die genannten Chemiker aus ihren Untersuchungen für die beiden Verbindungen die Constitutionssformeln



und



¹⁾ Diese Berichte XIII, 1584.

ableiten, so schien es doch namentlich für das Nitrosoanthron wünschenswerth, neue Anhaltspunkte für die Constitutionsauffassung zu gewinnen, da auch ein in der Mittelgruppe (meso) nitrites Anthracen, mit welchem das Nitrosoanthron gleiche Zusammensetzung hat, immerhin von den gewohnten, abweichende Eigenschaften besitzen könnte. Namentlich sollte auch von Neuem versucht werden, vom Nitrosoanthron durch Reduction zu einem etwa zugehörigen Amidoanthracen zu gelangen.

Mit den verschiedenen Reductionsmitteln namentlich Jodwasserstoffsäure und Phosphor, salzsaurer Chromoxydul in Eisessiglösung u. A. wurden auch kleine Mengen einer Base erhalten, die in Salzsäure farblos löslich war und mit Ammoniak in eigelben Flocken ausfiel. Sie oxydierte sich aber stets unter Verlust ihrer basischen Eigenschaften und eines Theils ihres Stickstoffs so schnell an der Luft, dass eine genauere Erforschung bisher nicht möglich war.

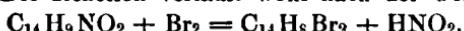
Obwohl die folgenden Resultate nach der Richtung der weiteren Aufklärung der Constitution des Nitrosoanthrons ziemlich negativ blieben, wurden doch nebenbei einige Beobachtungen gemacht, welche zur Kenntniss des Nitrosoanthrons in der Kürze hier mitgetheilt sein mögen.

Nitrosoanthron reagiert in siedender alkoholischer Lösung weder gegen salzaures Hydroxylamin noch gegen salzaures Phenylhydrazin, sondern bleibt dabei unverändert.

Brom in Schwefelkohlenstoff greift Nitrosoanthron in der Kälte nicht an. Beim Erwärmen von gleichen Molekülen Nitrosoanthron und Brom in Schwefelkohlenstoff auf 75° im zugeschmolzenen Rohr wird das Nitrosoanthron verändert. Die Farbe des Broms verschwindet und beim Oeffnen des Rohrs entweicht salpetrige Säure und Stickoxyd, wie aus der tieferen Rothfärbung der Dämpfe an der Luft erkennbar ist. Aus dem Reactionsproduct liess sich leicht ein in schönen gelben Nadeln krystallisirendes Product gewinnen, welches den Schmelzpunkt 221° hatte und keinen Stickstoff mehr enthielt, aber bromhaltig war. Die Analyse zeigt, dass die Verbindung reines Dibromanthracen ist:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₈ Br ₂
C	50.13	50.00 pCt.
H	2.95	2.38 ,
Br	47.73	47.62 ,
	100.81	100.00 pCt.

wie auch noch weiter dadurch bewiesen wurde, dass dasselbe bei der Oxydation mit Chromsäure glatt in Anthrachinon überging. Besonders erstaunlich ist, dass sich bei der Bromirung keine Bromwasserstoffsäure bildet. Die Reaction verläuft wohl nach der Gleichung:



Das auftretende Stickoxyd dürfte einer secundären Reaction angehören.

Lässt man Brom direct ohne Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff auf trockenes Nitrosoanthronpulver wirken, so entsteht eine von Brom geröthete Masse, aus der sich nach dem Verjagen der Bromdämpfe in folgender Weise ein farbloses Product gewinnen lässt. Man zieht die Masse mit wenig kaltem Benzol aus, welches etwas unverändertes Nitrosoanthron, und gleichzeitig gebildetes Anthrachinon zurücklässt, und versetzt den Auszug mit Petroläther. Es fällt ein weisser Niederschlag in Flocken aus, welcher abfiltrirt und getrocknet behufs weiterer Reinigung noch in möglichst wenig Chloroform gelöst und mit Alkohol herausgefällt werden kann. Das weisse Pulver stellt ein Gemisch mehrerer Additionsprodukte von gebromten Anthracenen mit Brom dar.

Je nach den angewandten Brommengen erhält man aber verschiedene Produkte. Sie sind weisse amorphe Pulver, welche gegen 260° erhitzt unter Entwicklung von Bromdämpfen schmelzen. Mit alkoholischem Kali behandelt liefern sie hochbromirte Anthracene.

Wie gegen Nitrosoanthron verhält sich überschüssiges Brom auch gegen trocknes Untersalpetersäureanthracen. Auch bei starkem Bromüberschuss vollzieht sich die Reaction langsam ohne besonders starke Wärmeentwicklung. Das auf dieselbe Weise gereinigte weisse Product ist dem schon beschriebenen in seinen Eigenschaften sehr ähnlich. Die Bromirung führte auch hier zu keinem einheitlichen Product, doch sei hier beiläufig eine Analyse eines derartigen Products angeführt, welche nahezu auf Tetrabromanthracentetrabromid stimmt:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_6Br_4Br_4$
C	19.50	20.63 pCt.
H	1.25	0.74 »
Br	80.37	78.63 »

Es wurden aber auch Gemische erhalten, welche nur 70 pCt. Brom enthielten.

Besonders interessant ist die Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure auf Nitrosoanthron.

Beim Erhitzen des Nitrosoanthrons mit conc. Bromwasserstoff-säure im Rohr auf 260° entsteht das schon bekannte auch bei der Einwirkung von Brom auf Nitrosoanthron erhaltenen Dibromanthracen.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_8Br_2$
Br	47.42	47.62 pCt.

Die Reaction dürfte etwa nach folgender Gleichung verlaufen:



Mit conc. Chlorwasserstoffsäure im Rohr auf 180° erhitzt, entsteht ein Gemisch von Mono- und Dichloranthracen:

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für C ₁₄ H ₈ Cl ₂	für C ₁₄ H ₉ Cl
Cl	23.18	22.76	28.75	16.70 pCt.
C	72.63	—	68.02	79.06 →
H	3.80	—	3.23	4.24 →
	99.61		100.00	100.00 pCt.

woraus sich ein Verhältniss von ca. 80 pCt. Dichloranthracen zu ca. 20 pCt. Monochloranthracen berechnet.

Das Gemisch der Chloranthracene ging durch Oxydation mit Chromsäure glatt in Anthrachinon über, enthielt also das gesammte Chlor in der Mesogruppe.

Der Stickstoff fand sich zum Theil als Ammoniak in der Chlor- und Bromwasserstoffsäure vor. Auch hier zeigen also Chlor- und Bromwasserstoffsäure die reducirenden Eigenschaften, welche bereits mehrfach für dieselben nachgewiesen worden sind.

Schliesslich wurde noch die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf Nitrosoanthron in der Hoffnung studirt, dass sich eine Carbonsäure des Nitrosoanthrons bilden würde. Es entstand jedoch nur eine Spur einer in Alkali löslichen Substanz; dagegen ging beim Erhitzen mit 20 procentiger Chlorkohlenoxydlösung in Benzol auf 160° das Nitrosoanthron in Dichloranthracen über.

Diese Versuche sprechen nicht gegen die bisher angenommene Constitution des Nitrosoanthrons, lassen sich aber auch noch mit anderen Constitutionsauffassungen vereinigen.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

208. J. Sutkowski: Ueber die Oxime des *p*-Xylochinons.

(Eingegangen am 29. März.)

Um zu einem Analogon des kürzlich von mir¹⁾ aus *p*-Amidothymol und Chloranil dargestellten Farbstoffs zu gelangen, habe ich die entsprechende Verbindung des *p*-Xylochinons darzustellen versucht.

Für die Gewinnung des als Ausgangsmaterial erforderlichen *p*-Xylochinons benutzte ich die von Nöltig und Baumann²⁾ angegebene vorzügliche Methode der Darstellung aus Pseudocumidin

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2314.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1150.