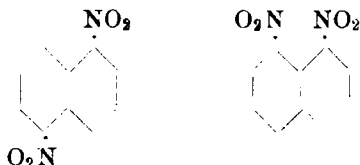


224. Ch. Gassmann: Zur Kenntniss des Peridinitronaphtalins.

(Eingegangen am 25. April.)

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin ergibt hauptsächlich α -Nitronaphtalin vom Schmp. 61°. Steigert man die Energie dieser Reaction, und zwar entweder durch weitere Nitration des α -Nitronaphtalins mit Salpetersäure oder durch directes Weiterverarbeiten mit Salpeterschwefelsäure, so entsteht der Hauptsache nach Dinitronaphtalin in zwei Isomeren, das 1.5- und das 1.8-Dinitronaphtalin:



Ersteres ist das sogenannte α -Dinitronaphtalin, letzteres die β -Verbindung. Beide werden durch die Eigenschaft der α -Verbindung, in Aceton im Gegensatz zum 1.8-Dinitronaphtalin schwer löslich zu sein, getrennt. Beilstein hat eine Methode mit gewöhnlicher Schwefel- und Salpetersäure angegeben, um beide Isomere zu erhalten. Bei diesem Verfahren erhält man aber der Hauptsache nach die α -Verbindung neben Mononitronaphtalin, welches man mit Schwefelkohlenstoff auszieht und als Rohproduct durch seine Klebrigkeit und einen niederen Schmelzpunkt kennzeichnet, sowie einer geringeren Menge β -Dinitronaphtalin.

In der Technik scheint es übrigens darauf anzukommen, ein an 1.5-Verbindung reicheres Material zu haben. Da aber das 1.8-Derivat, wegen der Eigenschaft, der am leichtesten zugängliche Perinaphtalinkörper zu sein, in seinen Ausbeuten als schwerer erhaltbar bezeichnet werden kann, habe ich einige Versuche angestellt, um diese Verbindung in besseren Mengenverhältnissen zu erhalten.

Dieses gelingt auch, wenn man die Concentration der dazu verwandten Säuren erhöht und werde ich hier einige bequemere Darstellungsweisen skizziren.

1) Man trägt allmählich 128 g Naphtalin in 110 g Salpetersäure von 61.7 pCt. Gehalt unter Vermeidung allzu starker Wärmeentwicklung durch Wasserkühlung ein; das in Schuppen in der Flüssigkeit als Suspension befindliche Naphtalin wird in einem gewissen Momente flüssig, sich gelb färbend, wobei die Mononitroverbindung entsteht. Man lässt das Reaktionsgemisch unter Schütteln erkalten und giebt dazu langsam die kalte Mischung von 300 g gewöhnlicher Schwefelsäure von 93 pCt. Monohydrat, 100 g rauchender Salpetersäure von 60 pCt. Anhydrid, welches vor Hineingeben der 150 g Sal-

petersäure von 61.7 pCt. HNO_3 bereitet und kaltgestellt worden war. Von diesem Gemisch giebt man eine einmalige Portion zu, wobei Erwärmung stattfindet; der so erhaltenen intensiven Reaction giebt man zunächst freien Lauf, lässt dann abkühlen und giebt den Rest allmählich zu. Bei dieser Arbeitsweise, welche zweckmässig unter Feuchtigkeitsabschluss vorgenommen wird, wie bei den folgenden Beispielen, ist nur der Anfang der Reaction lebhaft, der weitere Verlauf geht relativ ruhig vor sich. Man erwärmt nun 12 Stunden auf dem Wasserbade und wirft dann die noch warme Flüssigkeit, welche das geballte Dinitronaphtalin in fester Form enthält (es ist dies der Punkt, welcher die Reaction kennzeichnet), in 5 L Wasser, filtrirt und wäscht mit ebenso viel Wasser nach. Das Bruttoproduct wird auf dem Wasserbade getrocknet; es enthält, ebenso wie das nach folgenden Methoden bereitete Dinitronaphtalin, kein Mononitroproduct, was durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff erwiesen wurde. Der Hauptpunkt, um dies zu erreichen, liegt darin, dass man während der Reaction gut durchschüttelt, um alles ölige Mononitronaphtalin mit dem Säuregemisch in intimum Contact zu halten.

Die Trennung der so gebildeten Binitroderivate vollzieht man in bekannter Weise, indem man das trockne Rohproduct mit Aceton so lange auszieht, bis der Rückstand bei $200 - 214^\circ$ schmilzt; derselbe, die α -Verbindung, kann dann beispielsweise aus Toluol umkrystallisirt werden und schmilzt bei 214° . Die β -Verbindung geht in Lösung und ergibt sich durch einmalige RekrySTALLISATION rein vom Schmp. 170° . Zweckmässig gebraucht man hierbei einen erweiterten Soxhlet'schen Extractionsapparat und pulvert das trockne Rohdinitronaphtalin.

Die Ausbeute war:

an Rohproduct 206 g, Theorie 218 g, also 94.5 pCt.

1.5 oder α -Dinitronaphtalin	. .	79 g	also 36.2 pCt. der Theorie
1.8 " β -Dinitronaphtalin	. .	115 "	52.7 " " "
		194 g	88.9 pCt.

Es sind also 5.6 pCt. Verluste in der KrySTALLISATION zu suchen; dieselben fallen zum grossen Theil der 1.8-Verbindung zu.

2) 128 g Naphtalin werden mit 110 g 61.7 proc. Salpetersäure kalt nitriert; nachdem die Mononitroverbindung gebildet worden ist, setzt man sehr langsam unter Kühlung und Vermeidung von Wärmeerscheinungen folgendes Gemisch zu:

Man bereitet zunächst ein Oleum aus 300 g 92 proc. Schwefelsäure 66° Bé. und 100 g 60 pCt. Anhydrid haltender rauchender Schwefelsäure und giebt hierzu 150 g Salpetersäure zu 61.7 pCt. HNO_3 .

Nachdem alles eingetragen worden ist, lässt man $1\frac{1}{2}$ Tage unter Umschütteln in Berührung, wobei sich schon das Mononitroderivat in sandiges Dinitronaphtalin verwandelt. Man führt die Reaction zu

Ende, indem man während 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die weitere Verarbeitung, welche wie nach Beispiel 1 geschieht, ergibt folgende Daten:

Bruttoproduct:	214 g	Theorie 218 g	98.1 pCt.	Ausbeute
α -Dinitronaphtalin: . .	58 »		27 »	»
β -Dinitronaphtalin: . .	146 »		67 »	»
				94 pCt. Ausbeute.

Zu bemerken ist, dass in diesem Falle das Rohproduct bedeutend reiner ist, als das nach irgend einer anderen Methode erhaltene. Saure Verbindungen, wie Phtalsäure, waren bei dieser Arbeitsweise nicht nachzuweisen und der Verlust, bestehend in schmierigen gelben Producten, war unbedeutend. Die Resultate nach diesem Beispiel sind jedoch etwas schwankender Natur, da ich in einem anderen Falle für 213 g Rohproduct 31 pCt. α -Verbindung erhalten konnte.

3) Man nitriert bei gewöhnlicher Temperatur 128 g Naphtalin mit 260 g Salpetersäure von 61.7 pCt. HNO_3 . Das Ende der Reaction ist der Augenblick, in welchem alle Naphtalinschuppen in die gelbe, oben auf schwimmende, ölige Mononitroverbindung verwandelt sind. Man setzt nun hierzu, ohne Rücksicht auf die Erwärmung, langsam, dass keine Gasentwicklung und kein Zischen entsteht, das kalte Gemisch von 300 g 66 grädiger Schwefelsäure mit 92 pCt. H_2SO_4 , 100 g 60 pCt. Anhydrid haltender rauchender Schwefelsäure. Nachdem alles zugegeben worden ist, erwärmt man zwei Stunden auf dem Wasserbade und behandelt dann auf übliche Weise. Das Product ist ziemlich hoch schmelzend, enthält aber ungefähr 10 pCt. Mononitroderivat und zeigt alsdann folgende Daten:

Totalausbeute roh .	200 g	Theorie 218	91.7 pCt. der Theorie
Mononitroverbindung	20 »		10 » des Products
α -Dinitronaphtalin .	46 »	23 pCt. des Rohproducts	21.1 » der Theorie
β -Dinitronaphtalin .	114 »		52 » » »

Hier sind folglich die Verhältnisse weniger günstig.

4) Man mischt 260 g Salpetersäure zu 61.7 pCt. mit dem Oleum von 300 g 66grädiger Schwefelsäure zu 92 pCt. H_2SO_4 und 200 g rauchender Schwefelsäure mit 60 pCt. Anhydrid, welches man zuvor abgekühlt hat. Hierzu giebt man langsam 128 g Naphtalin, indem man Temperaturstösse thunlichst meidet, am besten also mit Wasser kühlt. Man schüttelt häufig und erwärmt schliesslich 12 Stunden auf dem Wasserbade. Das Product, welches zu kleinen Kugeln geballt ist, ergibt, auf angegebene Weise verarbeitet:

Ausbeute	215 g	Theorie 218 g	98.6 pCt. der Theorie
Mononitroverbindung . . .	0 »		
α -Dinitronaphtalin . . .	52 »	23.8 »	»
β -Dinitronaphtalin . . .	148 »	67.9 »	»

Es sind dies einige Hauptversuchsglieder der Reihe, welche ich durch mannigfache Abänderungen der Bedingungen erhalten habe.

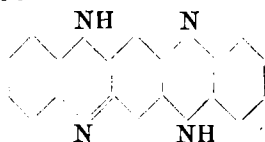
Mülhausen i. E.

225. F. Kehrmann und H. Bürgin: Zur Constitution der Fluorindine III.

(Eingegangen am 25. April.)

Die nachstehend beschriebenen Versuche haben wir ausgeführt einestheils, um die von Fischer und Hepp ¹⁾ aufgestellten Formeln der Fluorindine weiter zu prüfen, anderentheils, um die Kenntniss dieser interessanten Körperklasse durch Darstellung und Untersuchung neuer Repräsentanten zu verallgemeinern.

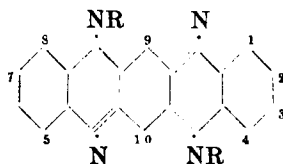
Die Fischer-Hepp'sche Formel des Phenofluorindins,



verlangt neben der Existenz von am Stickstoff einfach und zweifach alkylirten Derivaten auch diejenige entsprechender Acylderivate und zwar sollten in das Molekül des Phenofluorindins zwei Säurereste, in die Monalkylfluorindine einer, und endlich in die Dialkylfluorindine kein Säurerest eingeführt werden können.

Es handelt sich also darum, eine Reihe von geeigneten Fluorindinen in genannter Hinsicht zu untersuchen. Zu deren Darstellung bedienen wir uns der von dem Einen von uns angegebenen synthetischen Methoden ²⁾.

Der von uns für die Derivate des Phenofluorindins angewendeten Nomenclatur liegt das folgende ohne Weiteres verständliche Schema zu Grunde, in welchem die an Stickstoff gebundenen Radicale ohne Index bleiben.



¹⁾ Diese Berichte 23, 2789.

²⁾ D. R.-P. 78601; diese Berichte 27, 3348; 28, 1543.