

410. F. Kehrman und Wanda Haberkant¹⁾:

Zur Kenntniss der Naphtopikrinsäure.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Allgemeiner Theil.

Die vorliegende Untersuchung haben wir in der Hoffnung unternommen, das von Diehl und Merz²⁾ aus der Naphtopikrinsäure, einem Trinitro- α -naphtol, dargestellte Di-amino-naphtochinonimid in ähnlicher Weise in Aminooxynaphtochinonimid verwandeln zu können, wie man vom Martiusgelb, dem gewöhnlichen Dinitro- α -naphtol ausgehend, zum Oxynaphtochinonimid selbst gelangt. Dieses Ziel haben wir zwar nicht erreicht, aber gelegentlich der Untersuchung eines uns von den Höchster Farbwerken mit bekannter Liberalität zur Verfügung gestellten Präparates des rohen Nitrirungsproductes des Martiusgelbs einige andere Resultate erhalten, die wir kurz mittheilen wollen.

Die fractionirte Krystallisation dieses mit Salpeterschwefelsäure aus dem Dinitro- α -naphtol ($\text{OH}:\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:2:4$) dargestellten Rohproductes lieferte, neben dem bereits bekannten Trinitro- α -naphtol²⁾, welches wegen seiner Ueberführung in 1.2.3-Nitrophthalsäure die dritte Nitrogruppe in einer der beiden α -Stellen des zweiten Kerns enthalten muss, noch ein bei 145° schmelzendes Isomeres. Da dieses durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in 1.2.4-Nitrophthalsäure verwandelt wird, enthält es die dritte Nitrogruppe in einer β -Stelle des zweiten Kerns.

Aus der Diehl und Merz'schen Naphtopikrinsäure haben wir nach den Angaben dieser Chemiker das Diaminonaphtochinonimid erhalten und gefunden, dass sich dasselbe leicht schon beim Erhitzen seiner sauren, wässrigen Lösungen in ein Gemisch von Diaminonaphtochinon und Aminooxynaphtochinon verwandelt, während das gesuchte Oxynaphtochinonimidderivat nicht erhalten werden konnte.

Das isomere Trinitronaphtol, Schmp. 145°, lieferte durch Reduction und darauf folgende Oxydation ein bisher unbekanntes, isomeres Diaminonaphtochinonimid, welches, obgleich beständiger, als das aus der Naphtopikrinsäure erhaltene, dennoch analoger Umwandlungen fähig zu sein scheint, deren Studium indessen noch nicht abgeschlossen ist.

Experimenteller Theil.

50 g des rohen Nitrirungsproductes, welches in Form einer krystallinischen, braungelben Paste vorlag, wurden in der eben ausreichenden Menge Eisessig siedend gelöst und der Krystallisation

¹⁾ Thèse de doctorat, Genève 1897.²⁾ Diese Berichte 11, 1662.

überlassen. Die nach 12 Stunden abgesaugte und mit etwas kaltem Eisessig gewaschene Ausscheidung bestand aus 2 Arten von Krystallen, von welchen die in grösserer Menge vorhandenen in Eisessig weit schwerer löslich waren als die anderen, von denen eine weitere Quantität durch Concentration der Mutterlauge erhalten wurde. Der schwerer lösliche Antheil liess sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig vollkommen rein und frei von dem leicht löslichen erhalten und schmolz schliesslich bei 190°. Die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers ergab folgende Resultate:

$C_{10}H_5N_3O_7$. Ber. C 43.01, H 1.79, N 15.05.

Gef. » 42.87, » 2.17, » 14.25.

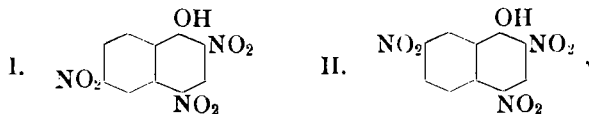
Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung zur Krystallisation wurde ziemlich glatt die bei 218° schmelzende 1.2.3-Nitrophthalsäure erhalten. Auch die übrigen Eigenschaften sprechen, abgesehen vom Schmelzpunkt, den Diehl und Merz bei 171° angeben, mit Sicherheit dafür, dass die von jenen Forschern studirte Naphtopikrinsäure vorlag.

Aus den leichter löslichen Fractionen konnte durch Umkrystallisiren aus Benzol die Verbindung vom Schmp. 145° in grossen, hellbraunen Tafeln erhalten werden, welche an der Luft durch Verlust von Krystallbenzol undurchsichtig und hellgelb wurden, und nunmehr leicht mechanisch von den anhaftenden Krystallen des Isomeren getrennt werden konnten. Diehl und Merz haben den Körper anscheinend nicht beobachtet. Auch die aus Essigsäure erhaltenen Krystalle dieses Körpers enthalten Krystalleisessig, welchen sie beim Trocknen bei höherer Temperatur verlieren. Zur Analyse wurde aus Benzol krystallisirte, bei 100° getrocknete Substanz genommen.

$C_{10}H_5N_3O_7$. Ber. C 43.01, H 1.79.

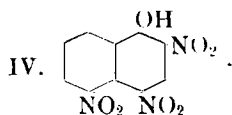
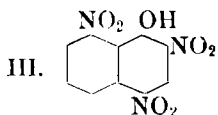
Gef. » 42.79, » 1.98.

Der Eindampfungsrückstand der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bestand aus einer sehr leicht löslichen Säure. Dieselbe ergab durch Esterificiren mit Alkohol und Salzsäure einen in verdünnter, kalter Natronlauge unlöslichen Aether, welcher nicht zum Krystallisiren zu bringen war (der Aether der 1.2.4-Nitrophthalsäure schmilzt bei 30°). Derselbe wurde daher verseift und eine nunmehr hellgelbe Säure vom Schmp. 159° erhalten, während die ganz reine 1.2.4-Nitrophthalsäure bei 161° schmilzt. Es ist daher kein Zweifel, dass diese Verbindung vorlag, woraus sich für das neue Trinitro- α -naphthol die beiden folgenden Formeln ergeben:

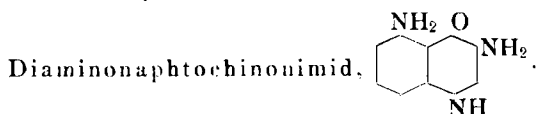


von denen I die wahrscheinlich richtige ist. Andererseits ist von

den beiden für die Diehl und Merz'sche Naphtopikrinsäure in Betracht kommenden Formeln III und IV,

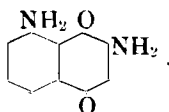
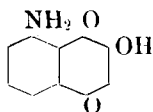


die erstere die weitaus wahrscheinlichere wegen der Peribeziehung zwischen Hydroxyl und der dritten Nitrogruppe. Definitive Beweise können jedoch bisher nicht beigebracht werden, wir wollen indessen der Einfachheit halber in der Folge die Formeln I und III bis auf Weiteres zu Grunde legen.



10 g Naphtopikrinsäure vom Schmp. 190° wurden in alkoholischer Lösung mit Salzsäure und Zinnchlorür reducirt, der Alkohol nach Zusatz von etwas Wasser abdestillirt, das Zinn durch Zinkstreifen ausgefällt und das Filtrat nach dem Abkühlen durch vorsichtigen Zusatz von Eisenchlorid oxydirt. Das Chlorhydrat des Imids wurde so in dunkelbraunrothen, schwach metallisch glänzenden Nadeln ausgeschieden, welche nach dem Waschen mit verdünnter Kochsalzlösung in reinem Wasser ziemlich leicht mit dunkelrother Farbe löslich waren und, abgesehen von ihrer Zersetzlichkeit, die von den Entdeckern festgestellten Eigenschaften besaßen.

Aminooxynaphtochinon und Diaminonaphtochinon,



Als wir versuchten, diese Krystalle aus siedendem Wasser umzukrystallisiren, fiel es auf, dass die Substanz hierbei bedeutend an Löslichkeit einbüßte, ohne im Uebrigen ihr Aussehen merklich zu verändern. Zu unserem Erstaunen waren nunmehr die Krystalle grossentheils in kalter Natronlauge leicht mit blutrother Farbe auflöslich, während Diaminonaphtochinonimid darin unlöslich ist. Aber auch der in Lauge unlösliche Theil war kein unverändertes Imid, besass indessen basische Eigenschaften und löste sich in verdünnter Mineralsäure mit orangerother Farbe. Aus der rothen, alkalischen Lösung fiel auf Zusatz von verdünnter Salzsäure ein Körper von ausgeprägt sauren Eigenschaften in Gestalt glitzernder, dunkelrother, schwach metallglänzender Krystallblätter, welcher abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Man er-

hielt so grosse, dunkelbraunrothe Krystallblätter vom Schmp. 221° , welche zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.

$C_{10}H_7NO_3$. Ber. C 63.49, H 3.70, N 7.40.

Gef. » 63.51, 63.92, » 3.86, 3.74, » 6.98, 7.12.

Neben den ausgeprägt sauren Eigenschaften besitzt die Substanz den Charakter einer schwachen Base und liefert mit starker Säure orangegelbe Salze, welche indessen schon durch wenig Wasser vollkommen dissociirt werden. Da dieselbe ferner längeres Kochen mit verdünnter Lauge verträgt, ohne Ammoniak abzuspalten, kann ihr nur die oben gegebene Formel eines Aminoderivates des Oxynaphtochinons zukommen. Englische Schwefelsäure löst mit braunrother Farbe, welche durch Verdünnen mit wenig Wasser zunächst etwas entfärbt und durch mehr Wasser roth wird, indem das Chinon ausfällt. Verdünnte Alkalien und Carbonate lösen leicht mit dunkelblutrother Farbe unter Bildung beständiger Salze. Ein Diacetylderivat entsteht durch kurzes Aufkochen mit Essigsäureanhydrid, wird mit Wasser gefällt und aus Benzol umkrystallisirt. Dasselbe bildet orangegelbe Krystallkörner, welche zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.

$C_{14}H_{11}NO_5$. Ber. C 61.57, H 4.02, N 5.13.

Gef. » 62.01, » 3.80, » 5.81.

Der in kalter Lauge unlösliche Antheil des durch Umkrystallisiren veränderten Diaminonaphtochinonimids krystallisirte aus Alkohol in dunkelrothen, tafelfartigen Krystallen, welche sich etwas oberhalb 200° zersetzen, ohne zu schmelzen und sich in Wasser kaum, leicht mit dunkelrother Farbe in Alkohol und Essigsäure, leicht unter Bildung von ziemlich beständigen Salzen mit orangerother Farbe in verdünnter Mineralsäure lösen. Die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers sowie die Eigenschaften beweisen das Vorliegen von Diaminonaphtochinon.

$C_{10}H_8N_2O_2$. Ber. C 63.83, H 4.25, N 14.89.

Gef. » 63.32, 64.26. » 4.62, 4.28, » 14.40, 14.78.



10 g Trinitronaphtol, Schmp. 145° , wurden in alkoholischer Lösung mit etwas mehr, als der theoretischen Menge Zinnchlorür und Salzsäure reducirt. Nach Verjagen eines Theiles des Alkohols krystallisirte das entstandene Chlorhydrat des Triaminonaphtols in fast farblosen, langen Nadeln, welche nach dem Erkalten abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, über Kali getrocknet und analysirt wurden.

$C_{10}H_{14}N_3OCl_3 + H_2O$. Ber. C 37.91, H 5.05, N 13.27.

Gef. » 37.84, » 5.40, » 13.72.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser und oxydirt sich bei Abwesenheit freier Säure sehr rasch unter Violettfärbung. Zur Darstellung des Oxydationsproductes wurden 5 g in wenig Wasser gelöst und concentrirte Eisenchloridlösung tropfenweise hinzugefügt. Nach vollendeter Oxydation wurde der Krystallbrei abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, in heissem Wasser gelöst und durch Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure nochmals abgeschieden. Das Salz bildet dunkelbraune Nadeln und löst sich leicht in Wasser; die concentrirte Lösung ist schmutzig-grün, während die verdünnte schmutzig-violet ist. Englische Schwefelsäure löst mit braunrother Farbe. Auf Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats krystallisirt die Base in orangerothern Nadeln, welche in kaltem Wasser kaum, in heissem ziemlich leicht löslich sind. Zur Analyse wurde dieselbe über Aetzkali getrocknet, da sie aus der Luft Kohlensäure aufnimmt.

$C_{10}H_9N_3O$. Ber. C 64.17, H 4.85, N 22.46.
Gef. » 61.33, 63.94, » 5.58, 4.86, » 22.44.

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoff zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats in Gestalt feiner, fast schwarzer, in Wasser kaum löslicher Nadeln.

$(C_{10}H_9N_3OCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 24.87. Gef. Pt 24.69.

Jodkalium erzeugt in der wässrigen Lösung des Chlorhydrats einen violetten krystallinischen, Mercurichlorid und Kaliumbichromat dunkelgrüne, unlösliche Niederschläge.

Ammoniumcarbonat giebt keinen Niederschlag, da ein lösliches Carbonat entsteht.

Dieses Diaminonaphtochinonimid zeichnet sich vor seinem von Diehl und Merz beschriebenen Isomeren durch stärkere Basicität und ziemlich grosse Beständigkeit aus. Die schmutzig-grüne Lösung des einsäurigen Chlorhydrats wird durch wenig Salzsäure gefällt; der Niederschlag geht aber auf Zusatz von viel Säure wieder mit gelbbrauner Farbe in Lösung, indem ein leicht lösliches, zweisäuriges Salz entsteht, welches durch Wasser dissociirt. Kocht man die Base einige Zeit mit verdünnter Natronlauge, so wird sie unter Entwicklung von Ammoniak verändert; die entstehenden Producte sind indessen noch zu untersuchen.

Genf, Universitäts-Laboratorium, 17. August 1898.