

Aus Versuchen, welche angestellt wurden, das Berberin nach der hier beschriebenen Methode zu bestimmen, hat sich die merkwürdige Thatsache ergeben, dass, obwohl dieses Alkaloïd sehr gut krystallisirende Salze giebt, doch die Säure bei der Fällung des Berberins gar keinen Theil an der Reaction nimmt. Als Fällungsmittel wurden probirt Jodkalium¹⁾, Mayer's und Wagner's Reagens. In allen Fällen hatte ich fast ebenso viel Säure nach dem Fällen des Berberins erhalten, als ich ursprünglich zu demselben zugesetzt habe. Das Verhalten des Berberins gegen verschiedene Reagentien zeigt noch viele andere, merkwürdige Eigenthümlichkeiten. So wird z. B. eine Lösung des freien Berberins ohne irgend welchen Zusatz von Säure durch concentrirte Jodkaliumlösung vollständig gefällt²⁾. Ueber diese Eigenthümlichkeiten hoffe ich, in allernächster Zeit ausführlicher berichten zu können.

Ein anderes Alkaloïd, welches sich nicht nach dieser Methode bestimmen lässt, ist das Colchicin, in dessen Lösungen die Alkaloïd-reagentien überhaupt nur dann eine Fällung hervorrufen, wenn ein sehr grosser, zu genauen Bestimmungen ungeeigneter Säureüberschuss vorhanden ist. Am besten lässt sich das Colchicin durch Verseifung mit überschüssiger eingestellter Kalilauge und nachherige Zurücktitrirung mit eingestellter Säure leicht und genau bestimmen. Ueber diesen Gegenstand hoffe ich ebenfalls, im nächsten Beitrage genaue Details angeben zu können.

Am Schluss möchte ich auch an dieser Stelle Hrn. Professor Dr. A. B. Prescott, in dessen Laboratorium diese Arbeit ausgeführt wurde, meinen besten Dank aussprechen.

University of Michigan, Ann Arbor, Mich.

439. C. Graebe: Ueber Umlagerung von 1.8- und von 1.5-Dinitronaphtalin in Nitronitrosnaphtole.

(Eingegangen am 18. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Vor 4 Jahren wurden von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik Patente auf in Alkalien mit gelber Farbe lösliche Körper genommen, welche aus 1.8- und aus 1.5-Dinitronaphtalin durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure bei 40—50° entstehen³⁾. Dieselben sind in der genannten Fabrik von Hrn. Max H. Isler ent-

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1899, 442.

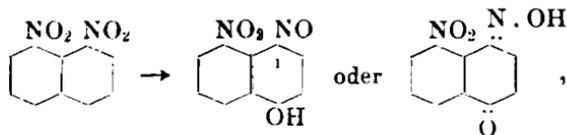
²⁾ Vielleicht entsteht in diesem Falle eine Verbindung, die analog dem Chlorzink-Ammoniak zusammengesetzt ist.

³⁾ D. R.-P. No. 90414 und No. 91391 vom 12. November 1895. Auszug: Centrallbl. 1897, I. 728 und 1079.

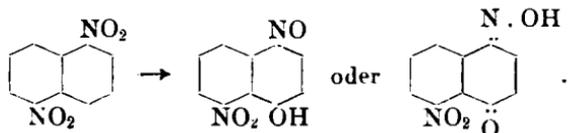
deckt worden. Auf Wunsch der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik habe ich es unternommen, die Constitution dieser Körper aufzuklären; auch verdanke ich derselben das zur Untersuchung benutzte Material.

Ueber die Formeln dieser Verbindungen liegen bisher keine Angaben vor, und nur von dem aus 1.8-Dinitronaphtalin entstehenden Körper enthalten die Patente Analysenresultate. Diese stimmen am besten mit der Zusammensetzung $C_{10}H_8O_4N_2$, der ursprünglichen Dinitroderivate, überein. Auch in meinem Laboratorium ausgeführte Analysen beweisen, dass bei dem Uebergang der beiden Dinitronaphtaline in alkalilösliche Körper die procentische Zusammensetzung sich nicht ändert.

Nach dem ganzen Charakter dieser neuen Verbindungen erschien es am wahrscheinlichsten, dass sich Nitronaphtole aus den Dinitronaphtalinen bilden. Die nähere Untersuchung hat diese Vermuthung bestätigt und gezeigt, dass nur eine der Nitrogruppen diese Umlagerung erleidet, also die in den Patenten beschriebenen Verbindungen als Nitronitronaphtole anzusehen sind und zwar als 1.4-Derivate, Aus 1.8-Dinitronaphtalin entsteht das Nitronitronaphtol-8.1.4.



und aus dem 1.5-Dinitronaphtalin das Nitronitronaphtol-5.1.4,



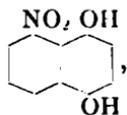
Bei der in Gemeinschaft mit Hrn. H. Krafft begonnenen Untersuchung, versuchten wir zuerst die erstere dieser Verbindungen durch Salpetersäure in ein Dinitronaphtol zu verwandeln. In der Kälte wurde dieselbe kaum angegriffen und beim Erwärmen entstand auch bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure sofort ein Trinitronaphtol, welches ein sehr schwer lösliches Kaliumsalz bildet und unter Aufschäumen und Braunfärbung bei 190° (corr.) schmilzt. Da Hr. Krafft in die Industrie übergang, so setzte ich später die Arbeit mit Hrn. A. Oser fort. Wir stellten fest, dass durch Oxydation mittels Permanganats aus dem Nitronitronaphtol-(8.1.4) nur die 3-Nitrophthalsäure entsteht. Die dritte Nitrogruppe tritt also in den Kern, welcher das Hydroxyl enthält. Des Schmelzpunktes wegen hatten wir anfangs angenommen, dass dieses Trinitronaphtol von dem

von Ekstrand aus Dinitronaphtol erhaltenen und als Naphtopikrinsäure bezeichneten verschieden sei. Von Kehrman und Habermant¹⁾ war aber inzwischen nachgewiesen worden, dass die reine Naphtopikrinsäure höher schmilzt, als dies früher angegeben war, und zwar bei 190°. Ein genauer Vergleich des aus Nitronitrosonaphtol erhaltenen Trinitronaphtols mit einem von Hrn. Dr. Kehrman mir übergebenen Präparat von reiner Naphtopikrinsäure ergab die vollständige Identität beider Substanzen. Von der Naphtopikrinsäure war bisher festgestellt, dass sie die Nitrogruppen entweder in der Stellung 1.3.5 oder 1.3.8 (OH = 4) enthalte. Aus der Thatsache, dass sie aus dem Umlagerungsproduct des 1.8-Dinitronaphtalins entsteht, geht nun hervor, dass sie als Trinitronaphtol-1.3.8.4 anzusehen ist:



Dass bei der Oxydation und dem gleichzeitigen Nitriren des Nitronitrosonaphtols die dritte Nitrogruppe in die Stellung 3 eintritt, entspricht den Erfahrungen über Einwirkung von Salpetersäure auf 1.4-Nitrosonaphtol.

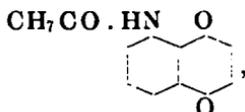
Einen ferneren Beweis, dass Nitrosogruppe und Hydroxyl resp. die Gruppe : N . OH und das Chinonsauerstoffatom in 1.4-Stellung zu einander treten, ergibt sich aus dem Studium der Reductionsproducte. Bei der Einwirkung von Ammoniumsulfhydrat auf Nitronitrosonaphtol bildet sich ein Diaminonaphtol, welches wir später beschreiben werden; beim Kochen mit Zinn und Salzsäure bildet sich dagegen ein Aminodioxynaphtalin. Dass letzteres die beiden Hydroxyle in Parastellung:



enthält, geht aus der Thatsache hervor, dass es in ein Aminonaphtochinon übergeführt werden kann, welches sich vom 1.4-Naphtochinon herleitet. Nach dem Reduciren des Nitronitrosonaphtols und dem Ausfällen des Zinns wurde das Chlorhydrat des Aminodioxynaphtalins in Form glänzender, farbloser Nadeln erhalten, deren Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_9O_2N$, HCl entspricht. Die Lösungen dieses Salzes werden an der Luft rasch tiefroth, und durch Eisenchlorid entsteht ein rothschwarzer Niederschlag. Mit Essigsäureanhydrid erwärmt, liefert das Chlorhydrat ein Triacetylderivat, $(CH_3CO.O)_2C_{10}H_3.NH.COCH_3$, welches, aus Alkohol umkrystallisirt,

¹⁾ Diese Berichte 31, 2420.

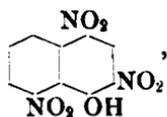
farblose Nadeln vom Schmp. 165° bildet. Durch Verseifen mit Kalihydrat wurde es in $(HO)_2C_{10}H_5 \cdot NH \cdot COCH_3$ verwandelt und dieses dann mit einer Lösung von Bichromat und verdünnter Schwefelsäure oxydirt. Das sich in gelben Flocken ausscheidende Acetylaminonaphtochinon,



bildet nach dem Krystallisiren aus Alkohol dunkelgelbe Blättchen vom Schmp. 162°. Seine procentische Zusammensetzung entspricht obiger Formel. Da es mit *o*-Phenylendiamin kein Condensationsproduct liefert, muss es sich vom 1.4-Naphtochinon herleiten.

Verschiedene Versuche, das Aminodioxynaphtalin in Hydrojuglon zu verwandeln, haben uns noch nicht das gewünschte Resultat ergeben, doch werden wir sie fortsetzen.

Für das Umlagerungsproduct des 1.5-Dinitronaphtalins haben, wie oben erwähnt, die Analysen gleichfalls ergeben, dass es der Formel $C_{10}H_6O_4N_2$ entsprechend zusammengesetzt ist. Durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure liefert es ein bei 174—175° schmelzendes Trinitroderivat, welches wir noch nicht näher untersucht haben, aber der Bildung nach als das Trinitronaphtol-1.3.5.4,



anzusehen ist.

Durch Reduction des 5.1.4-Nitronitrosonaphtols mit Zinn und Salzsäure haben wir als Hauptproduct ein Diaminonaphtol-1.5.4 erhalten. Es wird also das Nitrosostickstoffatom weniger leicht eliminiert, als bei der isomeren Verbindung.

Aus diesen Thatsachen scheint mir mit Bestimmtheit die Richtigkeit der obigen Annahme über die Constitution der Umwandlungsproducte der beiden Dinitronaphtaline hervorzugehen. Bei diesen Betrachtungen bin ich von der Ansicht ausgegangen, dass nach der Umlagerung die Nitrosogruppe an derselben Stelle steht, welche vorher von der Nitrogruppe eingenommen wurde, dass also der Sauerstoff und nicht der Stickstoff wandert. Es dürfte dies wohl die allein zulässige Annahme sein, so lange nicht das Gegentheil erwiesen ist. Immerhin werden wir versuchen, auch diese Frage noch experimentell endgültig zu entscheiden. Sollte gegen alles Erwarten das Stickstoffatom seine Stellung wechseln, so wären die obigen aufgelösten Formeln für die Umlagerungsproducte des 1.8- und des 1.5-Dinitronaphtalins zu vertauschen.

Eine ausführliche Zusammenstellung aller Beobachtungen, sowie die analytischen Belege werden Hr. Oser und ich in nächster Zeit mittheilen.

Nach dem Niederschreiben obiger Resultate ersehe ich, dass schon früher bei einem anderen Naphtalinderivat dieselbe Umlagerung beobachtet wurde. P. Friedländer¹⁾ hatte gefunden, dass die Nitronaphtalindisulfosäure-1.3.8 beim Kochen mit Natronlauge in Nitrosonaphtoldisulfosäure übergeht.

**440. Carl Bülow und Alfred Schlesinger:
Darstellung von Isopyrazolderivaten aus [b. Anilin-azo]-diacetbernsteinsäureester.**

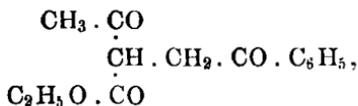
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 30. October.)

Während bei der Einwirkung von Diazo- und Isodiazo-Verbindungen auf nicht substituirte Acetessigester, je nach den obwaltenden Bedingungen, Azoderivate des unveränderten Esters, bezw. Hydrazone seiner Spaltungsproducte, entstehen, bildet sich nach den Untersuchungen von Japp und Klingemann²⁾ aus Diazobenzolchlorid und Methylacetessigester, anstatt des zu erwartenden [b. Anilin-azo]-methylacetessigesters, unter Verdrängung einer Acetylgruppe, ausschliesslich und glatt der Aethylester der sogen. Benzolazopropionsäure.

Dieser Verbindung wurde später mit Recht die Hydrazoneformel zuertheilt; denn gemäss Victor Meyer's Anschauungen³⁾ wäre die Reaction thatsächlich vollkommen räthselhaft, wenn sich wirklich fett-aromatische Azoverbindungen bildeten, während sie als »nicht nur verständlich, sondern sogar nothwendig« erscheint, falls man die Entstehung von Hydrazonen annimmt.

Ganz ähnlich ist nach Bischler⁴⁾ der Verlauf der Reaction, wenn man Diazoverbindungen auf Phenacylacetessigester:



¹⁾ Diese Berichte **28**, 1535.

²⁾ Diese Berichte **20**, 2942; Ann. d. Chem. **247**, 190.

³⁾ Diese Berichte **21**, 15.

⁴⁾ Diese Berichte **25**, 3143; **26**, 1881.