

Salz einer anderen Base. Dieses Salz bildet violetglänzende, blaue Nadeln, welche mit blauer Farbe in Wasser und mit grünlich-blauer Farbe in Alkohol löslich sind. Die mit Natronlange in Freiheit gesetzte Base löst sich in Benzol gelbroth, verdünnte Lösungen sind gelb, ohne violetten Stich. Alle diese Lösungen fluoresciren nicht. Zu einer näheren Untersuchung war das Material nicht ausreichend.

Es sei noch mitgetheilt, dass es gelungen ist, aus *o*-Aminophenol einen Körper zu erhalten, welcher nach seinem Verhalten das Phenoxazin-*o*-chinon ist; Näheres darüber wird folgen.

Zum Schlusse benütze ich auch diese Gelegenheit, Hrn. Professor Dr. O. Fischer in Erlangen für die mir gewährte Unterstützung, sowohl durch Rathschläge als auch durch Ueberlassung werthvoller Präparate, meinen besten Dank zum Ausdruck zu bringen.

Regensburg, den 6. December 1899. Privatlaboratorium.

518. P. Friedländer: Ueber die Umlagerung von 1.8- und 1.5-Dinitronaphtalin in Nitronitrosonaphtole.

[Mittheilung aus dem k. k. technolog. Gewerbemuseum in Wien.]

(Eingegangen am 8. December.)

Im Heft 15 dieser Berichte (S 2876) theilt C. Graebe die Resultate einer Untersuchung mit, die er über Umwandlungsproducte des 1.8- und 1.5-Dinitronaphtalins mittels schwach rauchender Schwefelsäure ausführte. Beide Verbindungen lagern sich hierbei nach den Angaben des D. R.-P. 90414 und 91391 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in alkalilösliche Körper von der gleichen Zusammensetzung um, welche als 8- resp. 5-Nitro-1.4-nitrosonaphtole aufgefasst werden müssen. Ich bin schon vor einiger Zeit im Verein mit Hrn. C. Scherzer zu dem gleichen Ergebniss gekommen und möchte hier nur, um Wiederholungen zu vermeiden, einige Resultate mittheilen, die nicht in den Rahmen der Graebe'schen Arbeit fallen dürften. Die Weiterführung der Untersuchung habe ich mit Rücksicht auf die in Aussicht gestellte ausführliche Publication aufgegeben.

Die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure (von 12–24 pCt. Schwefelsäureanhydrid) auf 1.8- und 1.5-Dinitronaphtalin nahmen wir im Wesentlichen nach den Patentangaben bei mässiger Temperatur (40–50°) vor, fanden es aber zweckmässig, die Reaction nicht bis zur völligen Umsetzung (Alkalilöslichkeit) zu führen, da sonst die Reactionproducte stärker gefärbt und schwieriger zu reinigen sind und die ohnehin nicht quantitative Ausbeute durch Bildung leicht löslicher

Sulfosäuren verringert wird. Letztere gehen beim Eingiessen in Wasser in's Filtrat und lassen sich darin durch Erwärmen mit etwas Salpetersäure leicht und glatt in dieselben Trinitronaphtole überführen die bei der Nitrirung der Hauptreactionsproducte, der beiden Nitro-nitrosonaphtole, entstehen; sie sind daher wohl als 8- resp. 5-Nitro-1.4-nitrosonaphtol-2-sulfosäuren aufzufassen. Die Reinigung der Nitro-nitrosonaphtole selbst erfolgt zweckmässig durch Umlösen mittels Kalkmilch, wobei gefärbte Verunreinigungen zurückbleiben, und Umkrystallisiren der wieder ausgefällten Substanzen aus Alkohol oder Eisessig. Bei dem Derivat des 1.5-Dinitronaphtalins lässt sich auch die Schwerlöslichkeit des Kaliumsalzes in starker Kalilauge zur Reindarstellung benutzen.

Hinsichtlich der Eigenschaften und der Zusammensetzung der Umlagerungsproducte stimmen unsere Beobachtungen mit denen Graebe's und der D. R.-P. 90414, 91391 überein.

0.2285 g Sbst.: 0.4405 g CO₂, 0.0570 g H₂O.

0.1568 g Sbst.: 0.3159 g CO₂, 0.0399 g H₂O.

C₁₀H₅(NO₂)(NO)OH. Ber. C 55.04, H 2.75.

Gef. » 54.98, 54.94, » 2.98, 2.82.

Beim Schütteln der alkalischen Lösung des 1.5-Derivates mit Benzoylchlorid entsteht ein schwer verseifbares Benzoylderivat — gelblich-weiße, schwer lösliche Nadeln (aus Xylol) vom Schmp. 194°. Das sehr ähnliche Benzoylproduct des 1.8-Derivats schmilzt bei 210°.

4.5- und 4.8-Dinitro- α -naphtol.

Bei vorsichtiger Einwirkung von Oxydationsmitteln gehen beide Nitrosonitronaphtole, wie zu erwarten, in die entsprechenden, bisher noch nicht beschriebenen Dinitronaphtole über. Am besten eignet sich hierfür alkalische Ferricyankaliumlösung. Erwärmt man in ätzalkalischer Lösung mit etwas mehr, als den berechneten Mengen rothen Blutlaugensalzes (ca. 3 Th.), so tritt eine deutliche Farbenveränderung ein und beim Abkühlen scheiden sich die Kaliumsalze der gebildeten Dinitronaphtole in glänzenden, metallisch schimmernden Blättchen aus (bei der 1.8-Verbindung erst nach längerer Zeit). Die Dinitronaphtole selbst sind schwer löslich in Wasser, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und krystallisiren in strohgelben Nadeln vom Schmp. 230° (1.4.5) und 135° (1.4.8).

0.1797 g Sbst.: 0.3374 g CO₂, 0.0420 g H₂O.

0.1822 g Sbst.: 0.3422 g CO₂, 0.0442 g H₂O.

0.1486 g Sbst.: 16.2 ccm N (743 mm, 22°).

0.5070 g Sbst.: 54.8 ccm N (758 mm, 22°).

C₁₀H₅(NO₂)₂OH. Ber. C 51.26, H 2.56, N 11.96.

Gef. » 51.22, 51.20, » 2.69, 2.59, » 12.13, 11.99.

Beide Verbindungen färben Wolle im sauren Bade nur sehr schwach an; sie sind kaum als Farbstoffe zu bezeichnen, ebensowenig wie die Nitronitrosonaphtole, ein Verhalten, das mit der Parastellung der Nitro- resp. Nitroso-Gruppe zum Hydroxyl durchaus im Einklang steht. Dagegen färben die aus ihnen durch Nitrirung entstehenden Trinitronaphtole Wolle in saurem Bade intensiv mit der Nuance von Naphtolgelb an; sie sind zweifellos Dinitroderivate des Ortho-nitro- α -naphtols. Auf die Identität der aus 1.8-Nitronitroso-4-naphtol entstehenden Trinitroverbindung mit der durch Nitriren von 2.4-Dinitronaphtol erhaltenen (Ekstrand, Kehrman und Haberkant¹⁾) wurde bereits von Graebe hingewiesen. Das aus 1.5-Nitronitrosonaphtol entstehende ist in der That, wie Graebe vermuthet, ein isomeres Trinitronaphtol (Schmp. 175°).

0.1594 g Sbst.: 0.2510 g CO₂, 0.0262 g H₂O.

0.4794 g Sbst.: 65.8 ccm N (747 mm, 23°).

C₁₀H₄(NO₂)₃OH. Ber. C 43.01, H 1.79, N 15.05.

Gef. » 42.94, » 1.82, » 15.11.

Das Kaliumsalz, C₁₀H₄(NO₂)₃OK (gef. K 12.22, ber. 12.30), zeichnet sich durch Krystallisationsfähigkeit aus. Es wird durch Essigsäure nicht zersetzt.

8-Amido- α -naphtochinon.

Die leichte Abspaltbarkeit einer (Para-) Amidogruppe aus dem Reductionsproduct des 1.8-Nitronitrosonaphtols (1.8-Diamidonaphtol) wurde schon von Graebe constatirt. Dieselbe Reaction zeigt, wenn auch nicht ganz so leicht, das 1.5-Diamidonaphtol. Seine salzsaure Lösung färbt sich mit Eisenchlorid in der Kälte tiefblau (Chinonimidbildung), beim Erwärmen roth, beim Erkalten scheiden sich schöne Krystalle einer neuen Verbindung aus, die sich aus Eisessig umkrystallisiren lassen und nach Eigenschaften und Zusammensetzung als Amidonaphtochinon anzusprechen sind.

0.1634 g Sbst.: 0.4272 g CO₂, 0.0623 g H₂O.

0.1521 g Sbst.: 0.3861 g CO₂, 0.0584 g H₂O.

0.1480 g Sbst.: 10.5 ccm N (741 mm, 20°).

0.2220 g Sbst.: 16.5 ccm N (749 mm, 22°).

C₁₀H₅(NH₂)O₂. Ber. C 69.36, H 4.04, N 8.09.

Gef. » 69.18, 69.23, » 4.11, 4.26, » 8.25, 7.87.

Amidonaphtochinon schmilzt unter Zersetzung bei ca. 180°; es löst sich in starker Schwefelsäure zu einem fast farblosen, krystallisirenden Salz, das durch Wasser unter Rothfärbung dissociirt wird. Eine auch nur leidlich glatte Ueberführung in Juglon gelang trotz vielfach variirter Versuche nicht.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2420.

Einige Bemerkungen über die Darstellung der für obige Substanzen als Ausgangsmaterialien verwendeten Dinitronaphtaline mögen hier Platz finden. Die ursprünglichen Darstellungsmethoden von Aguiar, Beilstein und Kuhlberg resp. Beilstein und Kurbatow¹⁾ sind neuerdings von Ch. Gassmann²⁾ wesentlich verbessert worden. Aber auch sein Verfahren ist für die Herstellung grösserer Quantitäten im Laboratorium nicht sehr bequem. Zweckmässig geht man hierfür vom Mononitronaphtalin aus, löst dasselbe in ca. 4—5 Th. concentrirter Schwefelsäure und nitrirt unter Kühlung bei 0° mit der berechneten Menge Salpeterschwefelsäure (aus 1 Th. HNO_3 spec. Gewicht 1.4 + 2 Th. H_2SO_4). Die anfangs rothe Lösung wird durch ausgeschiedenes Dinitronaphtalin dickbreiig und weiss. Es entstehen hierbei ausschliesslich 1.8- und 1.5-Dinitronaphtalin (annähernd im Verhältniss von 2:1); die Angabe des D. R.-P. 96227 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, dass sich hierbei auch 1.3-Dinitronaphtalin bilde, beruht auf einem Irrthum, der wohl dadurch hervorgerufen wurde, dass zum Nitriren mehr Salpeterschwefelsäure, als theoretisch erforderlich, vorgeschrieben wird, die das Entstehen verschiedener Trinitronaphtaline bedingt. An Stelle des unbequemen Extrahirens mit Aceton lässt sich zur Trennung der beiden Dinitronaphtaline besser technisches Pyridin benutzen. Löst man das trockne Nitrirungsgemisch in 6 Th. in der Hitze, so krystallisirt beim Erkalten fast alles 1.5-Dinitronaphtalin chemisch rein vom Schmp. 211° heraus (löslich in ca. 10 Th. heissem, in ca. 125 Th. kaltem Pyridin), während sich 1.8-Dinitronaphtalin (löslich in ca. 1.5 Th. heissem und in ca. 10 Th. kaltem Pyridin) erst nach dem Abdestilliren auf etwa $\frac{1}{3}$ des Volums in dicken, gestreiften Tafeln, Schmp. 172°, ausscheidet. Endlich lässt sich auch die sehr verschiedene Löslichkeit in concentrirter Schwefelsäure zur Trennung verwenden; man löst zu dem Zweck 100 g Mononitronaphtalin in 600 g Schwefelsäure (66° B.), nitrirt zunächst in der Kälte mit 52 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) und 260 g Schwefelsäure und erwärmt dann auf 80—90° bis zur vollständigen Lösung der ausgeschiedenen Dinitrokörper. Beim Erkalten auf 20° scheidet sich fast sämtliches 1.5-Dinitronaphtalin in schönen Nadeln aus, die sich über Asbest leicht absaugen lassen und fast chemisch rein sind. 1.8-Dinitronaphtalin wird aus dem schwefelsauren Filtrat ausgefällt und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Diese Art der Trennung gestattet eine bequeme Darstellung des 1.3.8-Trinitronaphtalins, das sich als ausschliessliches Product beim Weitrnitriren von 1.8-Dinitronaphtalin bildet. Man braucht nur die, wie oben beschrieben, erhaltene schwefelsaure Lösung mit

¹⁾ Diese Berichte 5, 372. Ann. d. Chem. 169, 86; 202, 219.

²⁾ Diese Berichte 20, 1244.

der entsprechenden Menge Salpeterschwefelsäure (33 g HNO_3 spec. Gewicht $1.4 + 100 \text{H}_2\text{SO}_4$) in der Kälte zu versetzen, so scheidet sich der Trinitrokörper krystallinisch aus und wird durch Absaugen über Asbest direct rein erhalten.

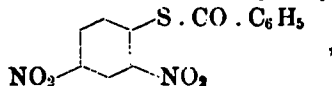
Die Verbindung zeigt ein sehr auffallendes Verhalten gegen Sulfite, wie es meines Wissens bisher an einem Nitrokörper noch nie beobachtet wurde. Es löst sich nämlich in Bisulfit, sowie namentlich in neutralem Ammoniumsulfid in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen mit rother Farbe, offenbar unter Bildung eines Additions-products. Beim Erwärmen mit Säuren scheiden sich weisse Nadeln der unveränderten Verbindung (Schmp. 218° . Ber. N 15.95, gef. N 15.67) aus. Beim Erhitzen mit Bisulfit tritt die zu erwartende Reduction zu schwer isolirbaren Amidosulfosäuren ein.

519. O. Kym: Zur Kenntniss einiger amidirter α -Phenyl-Benzthiazolderivate.

(Eingegangen am 9. December.)

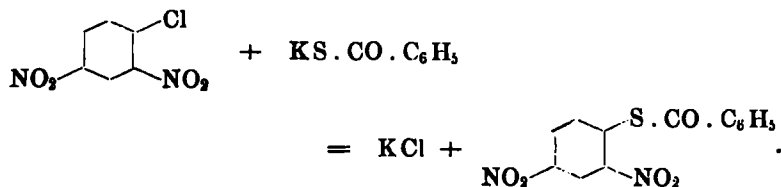
Vor Kurzem habe ich in diesen Berichten einige Benzoxazol- und Benzamidazol-Derivate beschrieben¹⁾. Im Anschluss daran lasse ich nun noch die Darstellung einiger analoger Benzthiazolderivate folgen.

Thiobenzoësäure-dinitrophenylester,



wurde auf verschiedene Weise darzustellen versucht. Durch Erwärmen von Dinitrothiophenol mit Benzoylchlorid war der Ester nicht erbüthlich. Bessere Resultate lieferte die Methode von Schotten-Baumann, doch war die Ausbeute bei Verwendung grösserer Mengen Dinitrothiophenol wenig befriedigend.

In ausgezeichnete Ausbeute und direct schön krystallisirt erhält man den Thioester dagegen durch blosses Vermischen einer alkoholischen Lösung von Dinitrochlorbenzol (1 : 2 : 4) mit einer alkoholischen Lösung von thiobenzoësaurem Kalium:



¹⁾ Diese Berichte 32, 1427, 2178.