

ist es nicht möglich, es in alkoholischer oder in feuchter, benzolischer Lösung frei von Pikrinsäure zu erhalten.

Beim Erkalten der heißen Benzollösung scheidet sich das Dihydrocarbazolpikrat in braunroten Nadeln aus; es wird abfiltriert, mit absolutem Benzol gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die so erhaltenen braunroten Krystalle schmelzen, unter Erweichen von  $165^{\circ}$  ab, bei  $179-180^{\circ}$ .

0.2333 g Sbst.: 0.4694 g CO<sub>2</sub>, 0.0802 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{18}H_{14}N_4O_7$ . Ber. C 54.27, H 3.55.  
 Gef. » 54.87, » 3.85.

Das unter genau gleichen Bedingungen aus reinstem Carbazol hergestellte Pikrat krystallisiert in feurig roten Nadeln, welche scharf bei  $186-187^{\circ}$  schmelzen. Die beiden Pikrate sind in ihrer Farbe so deutlich verschieden — dunkelbraunrot und zinnoberrot —, daß man sie schon auf Grund ihres Aussehens von einander unterscheiden kann.

#### Reduktion des Dihydrocarbazols zu Tetrahydro- und Hexahydrocarbazol.

Daß das Dihydrocarbazol leicht zu Tetrahydrocarbazol reduziert wird, geht schon daraus hervor, daß bei der Darstellung von Dihydrocarbazol nur eine bestimmte Natriummenge angewandt werden darf. Geht man über dieses Maß hinaus, so resultiert nur Tetra- und kein Dihydrocarbazol. Die Reduktion des Dihydrocarbazols zu Hexahydrocarbazol vollzieht sich leichter, wie diejenige des Carbazols zu Hexahydrocarbazol. Während man, um letzteres zu erhalten, das Carbazol mit Jodwasserstoff und Phosphor auf mindestens  $200^{\circ}$  erhitzen muß, genügt es, das Dihydrocarbazol unter sonst gleichen Bedingungen auf  $150-160^{\circ}$  zu erhitzen.

Stuttgart. Laboratorium für allgemeine Chemie an der Kgl. Technischen Hochschule.

#### 450. Franz Sachs und Wladimir Brunetti: Über einige neue Derivate des 2,4-Dinitrobenzaldehyds.

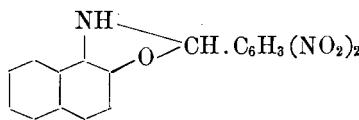
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. Juli 1907.)

Die mittels des *o*, *p*-Dinitrobenzaldehyds erhältlichen Benzyliden-derivate aromatischer Amine zeichnen sich durch gutes Krystallisationsvermögen und Schwerlöslichkeit aus. Wir haben deshalb diesen Aldehyd dazu benutzt, weitere charakteristische Derivate der Amino-

naphthole darzustellen, die den einen von uns besonders interessierten. (Vergl. diese Berichte **39**, 3024 [1906]).

Die Dinitrobenzalmino-naphthole bildeten sich stets leicht beim Zusammengießen der Komponenten in essigsaurer Lösung. In ihren chemischen Eigenschaften waren sie einander sehr ähnlich, während die physikalischen Daten genügend von einander verschieden waren, um eine deutliche Unterscheidung zu ermöglichen. Nur das Derivat aus 1.2-Aminonaphthol unterschied sich auch sonst von den anderen; so war es gegen Säuren sehr beständig, gab im Gegensatz zu den übrigen keine Färbung mit alkoholischem Alkali, war in verdünnten Alkalien unlöslich etc. Aus diesem Grunde glauben wir, daß ihm eine abweichende Konstitution zukommt; wir halten es für wahrscheinlich, daß in ihm ein fünfgliedriges Ringsystem enthalten ist, und daß seine Formel demnach die folgende ist:



Da auch die beiden Kondensationsprodukte aus Dinitrobenzaldehyd und den Naphthylaminen noch nicht ausführlich beschrieben waren (von dem einen haben Friedländer und Cohn<sup>1)</sup> nur den Schmelzpunkt angegeben), haben wir sie zur Ergänzung ebenfalls dargestellt.

1) 2.4-Dinitrobenzyliden- $\alpha$ -Naphthylamin,  
 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{CH} : \text{N.C}_{10}\text{H}_7$ .

1.40 g fein gepulverter 2.4-Dinitrobenzaldehyd wurde in 10 ccm Eisessig kalt gelöst und einer kalten Lösung von 1 g  $\alpha$ -Naphthylamin in 5 ccm 50-prozentiger Essigsäure zugesetzt. Das Ganze erstarrte sofort zu einer orange gefärbten Masse. Um die Fällung zu vervollständigen, wurde noch etwas 25-prozentige Essigsäure zugegeben. Ausbeute 2.10 g = 95%.

Die Substanz ist gut löslich (beim Erwärmen) in Benzol und Chloroform. In Äthyl-, Methylalkohol, Äther und Petroläther ist sie schwer löslich. In Wasser unlöslich. 1 g Substanz löst sich in 35 ccm Eisessig mit roter Farbe und krystallisiert daraus beim Erkalten in feinen, orange gefärbten, monoklinen Prismen, die in Büscheln angeordnet sind. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Substanz bei 201—203°. Von 180° an beginnt Rotfärbung.

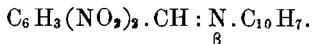
Die Substanz verbrennt ziemlich schwer und wurde, wie auch die nächstfolgenden, beim Verbrennen mit Kupferoxyd-Pulver vermischt.

0.1238 g Sbst.: 0.2900 g CO<sub>2</sub>, 0.0408 g H<sub>2</sub>O. — 0.1708 g Sbst.: 19.6 ccm N (16.5°, 756 mm).

<sup>1)</sup> Wiener Monatsh. **23**, 553.

$C_{17}H_{11}O_4N_3$ . Ber. C 63.55, H 3.42, N 13.08.  
Gef. » 63.73, » 3.64, » 13.21.

2) 2.4-Dinitrobenzyliden- $\beta$ -Naphthylamin,



Die Substanz wurde wie die vorige erhalten; sie ist gut löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig. Etwas löslich in Äthyl-, Methylalkohol; sehr wenig in Äther und Petroläther. In Wasser unlöslich.

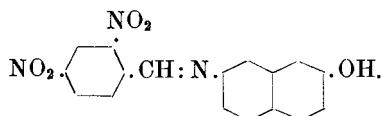
Die Eisessig-Lösung ist orange gefärbt. 1 g Substanz ist beim Erwärmen in 40 ccm Eisessig löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten flockig aus. Die Flocken bestehen aus mikroskopisch kleinen, gelben, sehr spitzen Nadelchen. Schmp. 197—199° (unkorr.).

In völlig trocknem (auch unreinem) Zustande besitzt die Substanz stark elektrische Eigenschaften.

0.0978 g Sbst.: 0.2282 g  $CO_2$ , 0.0314 g  $H_2O$ . — 0.0570 g Sbst.: 6.5 ccm N (16°, 756 mm).

$C_{17}H_{11}O_4N_3$ . Ber. C 63.55, H 3.42, N 13.08.  
Gef. » 63.68, » 3.56, » 13.15.

3) 2.4-Dinitrobenzyliden-7.2-aminonaphthol,



Beim Zusammengießen der essigsauren Lösungen von 1.3 g Dinitrobenzaldehyd und 1 g 2.7-Aminonaphthol schied sich sofort ein amorpher, rotbrauner Niederschlag ab. Ausbeute 1.67 g, aus der Mutterlauge ließen sich durch Wasserzusatz noch 0.35 g gewinnen. Beim Übergießen mit Aceton wird die Substanz krystallinisch (gelbe, spitze Nadeln). Sie ist löslich in kaltem Aceton und Eisessig, in der Wärme in Essigester, Alkohol, Äther, schwer löslich in Benzol, Chloroform und Petroläther, unlöslich in Wasser. Unter dem Einflusse des Lichtes verändert sich die Verbindung ebenso wie folgenden allmählich, sie wird dabei orangefarben und dann rotbraun. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rot, in alkoholischem Alkali dunkelrot. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Aceton zersetzte sich der Körper bei 189°.

0.1166 g Sbst.: 0.2558 g  $CO_2$ , 0.0362 g  $H_2O$ . — 0.1776 g Sbst.: 18.6 ccm N (16.5°, 751 mm).

$C_{17}H_{11}O_5N_3$ . Ber. C 60.53, H 3.26, N 12.46.  
Gef. » 60.60, » 3.49, » 12.22.

3 a) 2.4-Dinitrobenzyliden-7.2-aminonaphtholmethyläther,  
 $(NO_2)_2C_6H_3.CH:N.C_{10}H_6.OCH_3$ .

Die vorige Verbindung wurde in Aceton gelöst (2 : 20), 5 ccm Dimethylsulfat hinzugegeben, dann die Hälfte des Acetons verdampft und in einer Kältemischung allmählich mit 5 ccm 10 n-Natronlauge versetzt. Nach dem Verdünnen mit 200 ccm Wasser wurde unter häufigem Umschütteln 2 Stunden stehen gelassen. Das in einer Ausbeute von 2.05 g erhaltene abgeschiedene Rohprodukt wurde in 200 ccm Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle gelöst und filtriert. Aus dem Filtrat schied sich ein ockerfarbener Niederschlag ab, dessen Menge nach dem Verdünnen mit 100 ccm Wasser noch zunahm. Löslich in warmem Aceton (1 : 12), Eisessig, Chloroform, schwerer in Alkohol, sehr wenig in Benzol, Äther und Petroläther. Die Substanz sintert bei 203.5° und schmilzt bei 206—207°.

0.0804 g Sbst.: 8.2 ccm N (17°, 748 mm).

$C_{18}H_{13}O_5N_3$ . Ber. N 11.96. Gef. N 11.56.

4) 2.4-Dinitrobenzyliden-4.1-aminonaphthol,  
 $(NO_2)_2C_6H_3.CH:N.C_{10}H_6.OH$ .

Darstellung wie bei Verbindung 3. Löslich in warmem Eisessig (1 : 45), krystallisiert daraus in rotbraunen Nadeln, in Aceton, schwerer in Alkoholen, noch weniger in Benzol, Äther, Chloroform und Petroläther. Die Farbe der alkoholisch-alkalischen Lösung ist tief blau. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz bei 216° unter Zersetzung.

0.1580 g Sbst.: 0.3524 g  $CO_2$ , 0.0508 g  $H_2O$ . — 0.1074 g Sbst.: 11.3 ccm N (17°, 770 mm).

$C_{17}H_{11}O_5N_3$ . Ber. C 60.53, H 3.26, N 12.46.  
 Gef. » 60.68, » 3.57, » 11.32.

4 a) Dinitrobenzyliden-4.1-aminonaphtholacetat,  
 $(NO_2)_2C_6H_3.CH:N.C_{10}H_6.O.CO.CH_3$ .

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat erhalten. Gelbe, sechsseitige Prismen aus Essigester, Schmp. 210°, ohne Zersetzung. Gut löslich in Eisessig, Aceton und warmem Chloroform, schwerer in Alkoholen, Benzol, Äther und Petroläther.

0.1200 g Sbst.: 11.8 ccm (N 18°, 751 mm).

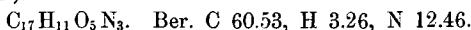
$C_{19}H_{13}O_6N_3$ . Ber. N 11.08. Gef. N 11.16.

5) 2.4-Dinitrobenzyliden-3.2-aminonaphthol,  
 $(NO_2)_2C_6H_3.CH:N.C_{10}H_6.OH$ .

Entsteht bei der Darstellung in gelben, spitzen Nadeln in quantitativer Ausbeute. Leicht löslich in kaltem Pyridin, in der Wärme in Eisessig, Aceton, Benzol (1 : 80), Essigester (1 : 50). Farbe der Lö-

sung in alkoholischem Kali **rotbraun**. Die zweimal aus Essigester umkristallisierte Substanz schmilzt bei 204° unter Zersetzung.

0.2334 g Sbst.: 0.5206 g CO<sub>2</sub>, 0.0692 g H<sub>2</sub>O. — 0.1951 g Sbst.: 21.8 ccm N (20°, 754 mm).

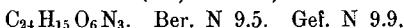


Gef. » 60.68, » 3.29, » 12.62.

5a) **Benzoylderivat**, (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH:N.C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>.O.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Durch Benzoylieren in Pyridinlösung gewonnen. Löslich in Essigester (1 : 45), Benzol (1 : 60), Eisessig, Chloroform, weniger in Alkoholen und Ather. Beim Erhitzen tritt von 185° an Verfärbung ein, bei 243° erfolgt Schmelzen unter lebhafter Zersetzung.

0.1630 g Sbst.: 14.2 ccm N (18°, 773 mm).

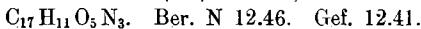


6) **2.4-Dinitrobenzyliden 5.2-aminonaphthol**,



Ausbeute quantitativ. Löslich in der Wärme in 15 Teilen Essigester, scheidet sich daraus in orangegefärbten bis 2 mm langen Nadeln aus, aus Nitrobenzol erhält man sechsseitige Prismen, sehr schön kristallisiert die Substanz auch aus Pyridin beim Verdunsten. Sie löst sich ferner in Aceton, Eisessig und schwerer auch in Alkoholen. Schmp. 201° unter lebhafter Zersetzung. Die alkalisch-alkoholische Lösung ist dunkelrot.

0.1834 g Sbst.: 19.6 ccm N (17°, 765 mm).



7) **2.4-Dinitrobenzyliden-5.1-aminonaphthol**,



Auch hier wurde die berechnete Menge der Substanz erhalten. Sie ist in Essigester im Verhältnis 1 : 25 löslich und scheidet sich aus ihm beim Erkalten in tafelförmigen Krystallen aus, die bei 219° zu einer schwarzen Flüssigkeit zusammenfließen. Lösung in alkoholischem Alkali dunkelviolett, in den übrigen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Eisessig, Aceton, orangerot.

8) **2.4-Dinitrobenzaldehyd und 1.2-Aminonaphthol**.

(Formel s. S. 3231).

Die Darstellung dieser Substanz ist die gleiche, wie die der anderen, sie wird ebenfalls in theoretischer Ausbeute erhalten. Zum Unterschied von den bisher besprochenen zeigt sie in alkoholischer Lösung bei Zugabe von Alkali keine Farbenänderung, ferner ist sie

gegen heiße Mineralsäure viel beständiger als die vorangehenden Derivate, endlich schmilzt sie ohne Zersetzung bei 201—202°, während bei den anderen Verbindungen stets lebhaftes Schäumen und Schwärzung zu beobachten war. Löslich mit hellgelber Farbe in Pyridin, Aceton, Essigester, in der Wärme in Eisessig, Benzol, schwerer in den übrigen Lösungsmitteln, außer Wasser.

0.1870 g Sbst.: 20.0 ccm N (17.5°, 766 mm).

$C_{17}H_{11}O_5N_3$ . Ber. N 12.46. Gef. N 12.42.

9) 2,4-Dinitrobenzyliden-8,2-aminonaphthol,



Ausbeute quantitativ, leicht löslich in Pyridin mit dunkelroter Farbe, in Essigester (1:14) orangerot, Benzol (1:25), Äthylalkohol (1:50), Toluol, schwerer in Äther (1:180). Die rotorangefarbenen Krystalle schmelzen bei 216° unter Verkohlung. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von wenig Alkali rein violett.

0.1338 g Sbst.: 14.0 ccm N (19°, 775 mm).

$C_{17}H_{11}O_5N_3$ . Ber. N 12.46. Gef. N 12.21.

Die aus der Benzollösung gewonnenen rotgelben Nadelchen enthalten 1 Mol. Krystallbenzol, das sie nicht im Vakuum, sondern erst bei 105° abgeben, wobei die Farbe der Krystalle merklich heller wird.

0.2034 g Sbst.: 0.5004 g  $CO_2$ , 0.0768 g  $H_2O$ . — 0.1312 g Sbst. verloren  
0.0244 g  $C_6H_6$ .

$C_{17}H_{11}O_5N_3 + C_6H_6$ . Ber. C 66.55, H 4.09,  $C_6H_6$  18.78.

Gef. » 67.08, » 4.19, » 18.57.

451. Hermann Leuchs und Wilhelm Manasse: Über die Isomerie der Carbäthoxyl-glycyl-glycinester.

[Mitteilung aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. Juli 1907.)

Zwei Tatsachen sind es, durch welche der Carbäthoxylglycyl-glycinester und die davon genetisch sich ableitenden Verbindungen bemerkenswert erscheinen. Erstens das Auftreten des genannten Esters in zwei anscheinend strukturreichen Formen<sup>1)</sup>), die jedoch chemisch und physikalisch sich scharf unterscheiden, eine Isomerie, die sich auch bei den entsprechenden Diamiden vorfindet. Zweitens die ungewöhnliche Beständigkeit der durch Verseifung des Esters gebil-

<sup>1)</sup> Emil Fischer, diese Berichte 36, 2096 [1903].