

### 185. F. Beilstein und A. Kuhlberg: Ueber Trinitro-Naphtaline

(Eingegangen am 17. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Gelegentlich unserer Versuche über partielle Reduction von Dinitro-Naphtalin beobachteten wir im rohen Dinitro-Naphtalin die Gegenwart eines fremden Körpers, der durch seine grosse Löslichkeit in kaltem Benzol leicht isolirt werden konnte. Leider gelang es nicht, trotz der verschiedensten Behandlungsweisen, den Körper von constantem Schmelzpunkt zu erhalten. Mehrfach wurde derselbe bei 96,5<sup>1)</sup> beobachtet, doch führten die Analysen zu keiner befriedigenden Formel. Gefunden (im Mittel von 8 gut unter sich übereinstimmenden Analysen) C = 48,3; H = 2,4 während Trinitro-Naphtalin C = 45,6; H = 1,9 und Dinitro-Naphtalin C = 55,0; H = 2,8 enthält.

Genau denselben Körper hat bereits Laurent<sup>2)</sup> beobachtet und als Nitronaphtaléise C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>5</sub> beschrieben. Der in schönen gelben Nadeln krystallisirende Körper ist offenbar ein durch Lösungsmittel nicht zu trennendes Gemenge. Ausser in Benzol löst er sich auch in Eisessig, Chloroform und heisser roher Salpetersäure sehr leicht.

Wahrscheinlich meint A. d'Aguiar<sup>3)</sup> denselben Körper, wenn er von einer neuen (dritten) Modification des Dinitro-Naphtalins spricht. Um die Natur dieser Verbindung zu ergründen beschlossen wir Trinitro-Naphtalin darzustellen, aber dabei von jeder der beiden Modificationen für sich auszugehen. Da nun A. d'Aguiar<sup>4)</sup> sich schon früher Versuche in dieser Richtung vorbehalten hatte, so konnten wir unsere Resultate erst nach dem Erscheinen von d'Aguiar's Abhandlung veröffentlichen. Den gesuchten Körper haben wir dabei nicht erhalten, dafür aber ergänzen unsere Beobachtungen diejenigen d'Aguiar's auf eine sehr bemerkenswerthe Weise.

Während d'Aguiar auf die beiden Dinitro-Naphtaline rauchende Salpetersäure entweder in zugeschmolzenen Röhren oder anhaltend in der Siedehitze einwirken lässt, fanden wir es viel bequemer ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure anzuwenden. Doch muss Quantität und Stärke der Säuren passend regulirt werden, da sonst leicht Tetranitro-Naphtalin entsteht. Am besten wendet man auf 1 Theil Dinitro-Naphtalin 5 Theile rauchende Salpetersäure und 5 Theile concentrirter Schwefelsäure an und erhält das Gemenge einige Minuten lang im Sieden.

Auf diese Weise geht  $\beta$ -Dinitro-Naphtalin (Schmelzpunkt 170<sup>0</sup>) sehr leicht in  $\beta$ -Trinitro-Naphtalin über, das durch seine geringe

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1872, 211.

<sup>2)</sup> Gmelin, Handb. VII. (1), 87.

<sup>3)</sup> Diese Berichte V, 371.

<sup>4)</sup> Diese Berichte II, 221.

Löslichkeit in Alkohol leicht charakterisirt ist. Schön krystallisirt erhält man den Körper aus nicht zu wenig roher Salpetersäure in der Siedehitze. Schmelzpunkt  $213^{\circ}$  ( $215^{\circ}$  Laurent;  $218^{\circ}$  d'Aguiar). Es ist dies die bekannte, bereits von Laurent beobachtete und von ihm  $\beta$ -Trinitro-Naphtalin benannte Verbindung.

Durch anhaltendes Kochen von  $\alpha$ -Dinitro-Naphtalin (Schmelzpunkt  $211^{\circ}$ ) mit rauchender Salpetersäure erhielt d'Aguiar  $\alpha$ -Trinitro-Naphtalin, das aus Alkohol in sägeförmig geordneten Blättern krystallisirt und bei  $122^{\circ}$  schmilzt.

Eine davon scharf unterschiedene Modification, die wir  $\gamma$ -Trinitro-Naphtalin nennen, entsteht wenn man  $\alpha$ -Dinitro-Naphtalin mit dem oben erwähnten Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure behandelt. Man fällt mit Wasser und krystallisirt wiederholt aus roher Salpetersäure um. Je langsamer die Krystallisation erfolgt, um so schöner werden die Krystalle.

$\gamma$ -Trinitro-Naphtalin krystallisirt aus roher Salpetersäure in prächtigen, stark glänzenden, hellgelben Blättchen. Beim Krystallisiren aus rauchender Salpetersäure, worin es erheblich leichter löslich ist, erhält man glänzende, vierseitige Tafeln. Aus Alkohol schießt der Körper in salmiakähnlichen Büscheln von Krystallnadeln an. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle als dicke Spiesse mit starker Längsstreifung. — Schmelzpunkt  $147^{\circ}$ .

Es lösen bei  $18,5^{\circ}$  1000 Theile

Aether Petroleum-Benzin  $\text{CS}_2$   $\text{CHCl}_3$   $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  (90 pCt.)  $\text{C}_6\text{H}_6$  (kryst.)  
(Siedepunkt  $100^{\circ}$ )

3.84            0.005            0.249    6.39            1.12            10.52

Die auffallende Thatsache, dass sich  $\alpha$ -Dinitro-Naphtalin ganz anders gegen rauchende Salpetersäure verhält, als gegen ein Gemisch dieser Säure und concentrirter Schwefelsäure, während doch  $\beta$ -Dinitro-Naphtalin in beiden Fällen einerlei Produkt giebt, veranlasste uns, vor der ausführlichen Publikation, unsere Resultate, nebst einer Probe  $\gamma$ -Trinitro-Naphtalin, Hr. d'Aguiar zu übersenden. Letzterer theilte uns freundlichst mit, dass er unseren Körper auch bereits beobachtet hatte, dass aber derselbe bei Einwirkung von blosser Salpetersäure nur vereinzelt auftritt. Hr. d'Aguiar hat inzwischen unsere Beobachtungen wiederholt und darüber eingehend berichtet<sup>1)</sup>. Seine Angaben stimmen mit den unsrigen völlig überein. Hr. d'Aguiar schrieb uns, dass unsere Probe  $\gamma$ -Trinitro-Naphtalin genau bei derselben Temperatur schmilzt, wie das von ihm bereitete. Die erhebliche Differenz zwischen der von uns ( $147^{\circ}$ ) und der von ihm ( $154^{\circ}$ ) beobachteten Temperatur ist also nur durch die verschiedene Natur der benutzten Thermometer bedingt. d'Aguiar fand

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 897.

weiter, dass die Nitrirung der Dinitro-Naphtaline mit unserem Säuregemisch ohne alle künstliche Erwärmung vor sich geht, sobald man die beiden Säuren nach einander auf die Dinitro-Naphtaline giesst.

Nimmt man die doppelte Menge des Säuregemisches, ersetzt darin die gewöhnliche Schwefelsäure durch rauchende, und lässt die Einwirkung einige Stunden lang in der Siedehitze fortdauern, so entstehen leicht Tetranitro-Naphtaline. Aus  $\alpha$ -Dinitro-Naphtalin wurde so das durch seine ausserordentlich geringe Löslichkeit ausgezeichnete  $\alpha$ -Tetranitro-Naphtalin d'Aguiar's<sup>1)</sup> erhalten.

### 186. Henry E. Armstrong: Untersuchungen über Isomerieverhältnisse in der Phenolreihe.

(Mittheilung aus dem Laboratorium der *London Institution*; eingeg. am 19. Mai.)

Da doch in neuerer Zeit vielfach nach dieser Richtung hin zu arbeiten angefangen wird, so mag es mir gestattet werden, eine kurze Beschreibung meiner neuesten Versuche über diesen Gegenstand zu geben, welche bis jetzt wohl allgemein blos aus einem kurzen, zum Theil unrichtigen Referat<sup>2)</sup> bekannt sein dürften; zugleich auch den Weg anzudeuten, wohin ich sie noch fortzusetzen beabsichtige.

#### Derivate des $\beta$ -Dinitrophenols.

Es werden Chlor-, Brom und Jod- $\beta$ -Dinitrophenol dargestellt und zwar durch direkte Einwirkung der betreffenden Halogene auf  $\beta$ -Dinitrophenol — ersteres aber bei Gegenwart von Fünffachchlorantimon, wogegen letzteres unter gleichzeitiger Anwendung von Quecksilberoxyd geschah.

Das Chlor- $\beta$ -Dinitrophenol ist wohl mit dem Dubois'schen, bei 81° schmelzenden Dinitrochlorphenol identisch. Das Ansehen, sowie die Zusammensetzung der Salze (es wurden die Natron-, Kali-, Ammon- und Barytsalze dargestellt und analysirt) ist im Allgemeinen vollständig mit den von Dubois und Anderen angegebenen Beschreibungen in Uebereinstimmung zu bringen, nur sei bemerkt, dass dem Kalisalz eine entschieden dunklere, mehr carmoisinrothe Färbung zukommt, wie nach meiner Erfahrung dem direkt aus Chlorphenol dargestellten Chlordinitrophenol. Die mehrmals aus Wasser und auch nachher aus Alkohol umkrystallisirte Verbindung schmolz immer bei ungefähr 88°, auch nachdem sie in warmer Salpetersäure aufgelöst, mit Wasser ausgefällt und aus Wasser umkrystallisirt worden war.

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 374.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 76.