

Mit diesem Dioxydibenzyl wird gleichzeitig eine bei 210° schmelzende Säure erhalten, welche sich in allen Reactionen und bei der Analyse als identisch mit Paraoxybenzoësäure erweist. Diese Säure ist neben etwas Phenol und Spuren von Benzoësäure das einzige Endprodukt der Reaction. Hieraus geht hervor, dass die SO₃H-Gruppe beim Eintritt in das Dibenzyl denjenigen H ersetzt, welcher in der Parastellung zur Gruppe CH₂ steht.

Diese Thatsachen stehen im guten Einklang mit den von Schulz an den Substitutionsprodukten des Diphenyls nachgewiesenen Stellungen.

Das Dioxydibenzyl, welches gleichzeitig mit der Paraoxybenzoësäure entsteht, wird auf nachstehende Weise von dieser getrennt. Man versetzt die in Wasser gelöste Kalischmelze mit Salzsäure, wodurch die Dioxyverbindung ausgeschieden wird, während die Säure in Lösung bleibt. Nach dem Filtriren nimmt Aether aus dem Filtrat die Säure auf. Dies Dioxydibenzyl war selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser nicht genügend rein darstellbar, wohl aber durch vorsichtiges Sublimiren, wobei es in feinen, weissen Nadeln oder federartigen Gebilden erhalten wird. Schmelzpunkt 185°. Die Paraoxybenzoësäure wird rein erhalten durch Behandeln mit Wasserdämpfen, zur Entfernung des Phenols, und späteres Kochen der rohen Säure mit einem Ueberschuss kohlen-sauren Kupferoxydes. Nach dem Auskochen des entstehenden fast unlöslichen Kupfersalzes mit Wasser, wird auf bekannte Weise aus diesem die reine Säure erhalten.

Berlin, Org. Laboratorium der Gewerbeakademie.

79. C. Liebermann und Aug. Dittler: Ueber isomere Nitroacetnaphtalide.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ hatten wir versucht, mit Zugrundelegung der Erlenmeyer-Gräbe'schen Naphtalinformel Schlüsse über die Constitution der mit α und β bezeichneten isomeren Monosubstitutionsprodukte des Naphtalins zu ziehen. Wir hatten damals nachgewiesen, dass im Nitronaphtylamin (Schmelzp. 191°, aus Acetnaphtalid durch Nitroacetnaphtalid)

- 1) die Amidgruppe die α -Stellung einnimmt, von der Darstellung aus Naphtylamin her,
- 2) die Nitrogruppe ebenfalls in der α -Stellung steht,
- 3) beide Substituenten in demselben Benzolkern und

¹⁾ Diese Berichte VI, 945.

4) in der gegenseitigen Stellung der Sauerstoffatome im Naphtochinon sich befinden.

Diese Thatsachen zeigen, dass den Sauerstoffatomen des Naphtochinons wenigstens (ob der anderen Chinone, ist eine andere Frage) die Stellung 1:3, welche beim Naphtalin stets ein α - und ein β -Wasserstoffatom bezeichnet, nicht zukommen kann. Je nachdem man nun den Chinonsauerstoffen die Stellung 1:2 oder 1:4 zuschreibt, gelangt man zu bestimmten Auffassungen der Constitution beider isomerer Reihen von Monosubstitutionsprodukten des Naphtalins.

Es liegt jedoch keineswegs in unserer Absicht, hier die vielventilirte Frage der Chinonstellung anzuregen. Bei Inangriffnahme unserer Arbeit gingen wir auch hauptsächlich von der Ansicht aus, dass, wie sich auch später die Chinonstellungsfrage entscheiden möchte, unsere Resultate ein weiteren Betrachtungen nützlich Material liefern könnten — unter der einen Bedingung, dass das zur Untersuchung benutzte Ausgangsprodukt, das Nitronaphtylamin 191⁰, frei von Isomeren ist, und die Reactionen wenigstens annähernd glatt verlaufen.

Im Bewusstsein dieser Bedingungen hatten wir damals schon Versuche über die Einheitlichkeit unseres Materials angestellt. Diejenige des Acetnaphtalids ergiebt sich daraus, dass ungefähr ein Kilo des rohen Acetnaphtalids successive mit Wasser, in dem es schwer löslich ist, ausgekocht, beim Erkalten die Verbindung immer in denselben charakteristischen Formen und von demselben Schmelzpunkt liefert.

Von dem Nitroacetnaphtalid hatten wir zunächst nur die Hauptmenge verarbeitet, welche sich bei Anwendung möglichst concentrirter Lösungen von Acetnaphtalid in Eisessig und Zusatz der berechneten Menge rauchender Salpetersäure freiwillig und gut krystallisirt beim Erkalten ausscheidet. Zur Feststellung ihrer Einheitlichkeit hatten wir eine grössere Quantität dieser Substanz hintereinander mit unzureichenden Mengen Alkohols bis zur endlichen Lösung ausgekocht und so in der Kälte acht getrennte Krystallanschüsse und acht Lösungen erhalten, welche letzteren abgedampft wurden. Alle Fractionen bestanden aus gelben Nadeln und zeigten einen Schmelzpunkt, der in maximo von 170—172⁰ variirte, angegeben 171⁰.

Dennoch besteht, wie wir gleich zeigen werden, diese Substanz aus zwei Isomeren.

Trotzdem ist das Nitronaphtylamin 191⁰, das uns als Ausgangspunkt für unsere Betrachtungen gedient hatte, eine einheitliche Verbindung. Wir gaben in der erwähnten Abhandlung Seite 947 an, dass wir dieses Nitronaphtylamin durch einstündiges Kochen des Nitroacetnaphtalids mit alkoholischem Kali dargestellt hatten. Ferner heisst es: „Hier geht unter Ammoniakentwicklung ein Theil der Sub-

stanz in Nitronaphtol über.“ Es wird nun einerseits dasjenige Nitroacetnaphtalid, welches das isomere Nitronaphtylamin liefern würde, zum Theil zuerst weiter zu Nitronaphtol zersetzt und dadurch fortgeschafft; andererseits ist dieses isomere Nitronaphtylamin in Lösungsmitteln viel leichter löslich und blieb daher in den Mutterlaugen, aus welchen unser bei 191° schmelzendes Nitronaphtylamin auskrystallisirt war.

Daher bleiben die früher von uns angegebenen Thatsachen und daraus gezogenen Schlüsse vollständig bestehen. Zu grösserer Vorsicht haben wir übrigens unsere früheren Versuche mehrmals wiederholt und sind zu genau denselben Resultaten wie damals gelangt.

Die beiden isomeren Nitroacetnaphtalide sind durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren kaum von einander zu trennen; der Versuch wurde sowohl mit einzelnen, als mit hunderten von Grammen, ebenso mit verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt. Sie unterscheiden sich von einander nur dadurch, dass bei langsamem Auskrystallisiren die eine Modification in citrongelben, derberen, säulenartigen, die andere in helleren, nadelartigen Formen auftritt. Die derberen Krystalle sind in Alkohol und Eisessig etwas schwerer löslich, als die Nadeln, doch enthalten unter der Lupe völlig rein erscheinende derbere Krystalle noch von der nadelförmigen Verbindung und umgekehrt. Beide Isomere besitzen den Schmelzpunkt 171° . Nur so gelang schliesslich eine wenigstens annähernde Trennung beider, dass man die durch langsames Krystallisiren erhaltenen Anschüsse einem Schlämmprocess unterwarf, wobei die derberen Krystalle zurückbleiben.

Beide Isomere verhalten sich darin gleich, dass sie mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis kurze Zeit bis zur beginnenden Ammoniakentwicklung schwach gekocht, ein Nitronaphtylamin, und mit Natronlauge anhaltend gekocht, ein Nitronaphtol liefern.

Die beiden isomeren Nitronaphtylamine $C_{10}H_6\overset{NO_2}{NH_2}$ bilden orangegelbe Nadeln und unterscheiden sich in ihrem Aeusseren nur wenig. Das aus dem nadelförmigen Nitroacetnaphtalid (wir wollen diese Reihe α nennen) ist unsere früher beschriebene Verbindung. Es schmilzt constant bei 191° und ist schwerer löslich, als das aus dem derben Nitroacetnaphtalid erhaltene. Es bildet sich stets in vorwiegender Menge.

β -Nitronaphtylamin schmilzt bei ca. 158 bis 159° , doch haben wir es bisher nicht absolut rein darstellen können.

Dagegen eignen sich die beiden Nitronaphtole sehr gut zur Erkennung der Isomerie; wir haben daher diese, wie ihre Reducionsprodukte in den Kreis unserer Untersuchung gezogen und damit zugleich neue Anhaltspunkte dafür gewonnen, dass unser Nitronaphtyl-

amin 191^o, und mit ihm die α -Reihe, in die Naphtochinonreihe, das andere aber nicht in dieselbe gehört.

α -Nitronaphtol ($\alpha\text{C}_{10}\text{H}_6\frac{\text{NO}_2}{\text{OH}}$) ist in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in citrongelben haarförmigen Nadeln, die nach dem Trocknen vollständig in einander verfilzt erscheinen. Am besten versetzt man, um es umzukrystallisiren, kochende alkoholische Lösungen mit Wasser bis zur Trübung und lässt dann langsam ausfallen. Der Schmelzpunkt 164^o, sowie die übrigen Eigenschaften stimmen genau mit den Angaben von Andreoni u. Biedermann¹⁾ überein.

β -Nitronaphtol ($\beta\text{C}_{10}\text{H}_6\frac{\text{NO}_2}{\text{OH}}$) ist in Alkohol viel schwerer löslich; ein Gemisch beider Nitronaphtole lässt sich auf diese Art leicht trennen. Es krystallisirt in isolirten, viel dickeren Nadeln, als das vorhergehende. Sein Schmelzpunkt liegt bei 128^o. Sein rothes Baryt- und Natronsalz sind in Wasser viel schwerer löslich, als die entsprechenden Salze der α -Verbindung.

Beide Nitronaphtole werden durch Kochen mit Zinn und Salzsäure und Befreien der Lösung von Zinn durch Schwefelwasserstoff in salzsaure Amidonaphtole übergeführt.

Salzsaures α -Amidonaphtol $\alpha\text{C}_{10}\text{H}_6\frac{\text{NH}_2}{\text{OH}} \cdot \text{HCl}$ krystallisirt beim Versetzen der wässrigen Lösung mit starker Salzsäure in weissen Nadeln oder sehr langgestreckten Blättchen. Durch Alkalien wird eine gelbe, vorübergehend schmutzig graugrüne Lösung erhalten. Eisenchlorid färbt es rothgelb; dann fallen lange, gelbliche Nadeln; beim Erwärmen der Lösung entwickelt sich reichlich Naphtochinon. Bromwasser gibt einen Niederschlag langer, haarfeiner Nadeln, beim Kochen Naphtochinon. Chlorkalk giebt dieselbe Reaction, welche mit der Bildung von Azonaphtolen zusammenhängt und ganz analog der in jüngster Zeit von Schmitt und Bennowitz am Amidohenol²⁾ beobachteten ist.

Leitet man durch in Salpetersäure suspendirtes salzsaures Amidonaphtol salpetrige Säure, so geht fast Alles in Lösung, und diese liefert, mit Wasser gekocht, fast quantitativ Naphtochinon. Alle diese Reactionen zeigen die Zusammengehörigkeit der α -Reihe mit dem Naphtochinon.

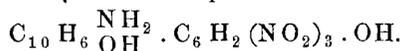
Salzsaures β -Amidonaphtol $\beta\text{C}_{10}\text{H}_6\frac{\text{NH}_2}{\text{OH}} \cdot \text{HCl}$ krystallisirt aus wässrigen mit Salzsäure versetzten Lösungen in weissen reitereu Blättchen. Es ist in Wasser und Salzsäure schwerer lös-

¹⁾ Diese Berichte VI, 342.

²⁾ Journ. für pract. Chemie. Neue Folge Bd. VIII, S. 1.

lich, als die α -Verbindung. Seine wässrige, mit Alkali versetzte Lösung färbt sich schön und dauernd grasgrün; aus concentrirteren Lösungen fallen blaugüne Häute, die sich in Alkohol mit grüner Farbe lösen. Gegen Eisenchlorid, Bromwasser und Chlorkalk verhält es sich in der Kälte der vorigen Verbindung sehr ähnlich, dagegen liefert es beim Erwärmen in diesen sämtlichen Reactionen keine Spur des Chinons. Salpetrige Säure wandelt es grossentheils in eine harzige Verbindung um; beim Kochen mit Wasser entsteht kein Naphtochinon. Die β -Reihe geht also nicht in Naphtochinon über.

Pikrinsaures β -Amidonaphtol



Gelbes schwerlösliches Krystallpulver von obiger Zusammensetzung.

Bei der ausgesprochenen Verschiedenheit der beiden Nitronaphtole schien es wünschenswerth, festzustellen, ob mit einem und mit welchem derselben das bereits bekannte Nitronaphtol identisch ist, welches nach Dusart's Methode aus Nitronaphtalin und Natronkalk entsteht, und für welches Darmstädter und Nathan¹⁾ den Schmelzpunkt 151—152° angeben²⁾. (Sein Natronsalz wurde bekanntlich zur Zeit von der Firma Behrend und Schrader in Schönefeld unter dem Namen Campobellogelb als gelber Farbstoff in den Handel gebracht.) Dies festzustellen war desshalb interessant, weil seiner Entstehungsweise nach dieses Nitronaphtol mit unserem α -Nitronaphtol identisch sein musste, da es wie dieses die Nitrogruppe in der α -Stellung (von der Darstellung aus Nitronaphtalin her) ebenso die Hydroxylgruppe in der α -Stellung (bei weiterem Nitriren geht es in ein auch direkt aus α -Naphtol darstellbares Binitronaphtol über) und beide Gruppen in demselben Kern enthält³⁾.

Eine gütigst von Dr. Behrend zur Verfügung gestellte Probe von Campobellogelb wurde mit Salzsäure zur Abscheidung des Nitronaphtols versetzt. Dieses erwies sich sich noch als unrein; beim Umkrystallisiren hinterblieben harzige Rückstände, von denen abfiltrirt wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurde die Hauptmenge rein erhalten; die feinen, gelben Nadeln schmolzen bei 164°; überhaupt war die Substanz, welche wir ausserdem in salzsaures Amidonaphtol und dann in Naphtochinon übergeführt haben, mit unseren α -Nitronaphtol vollkommen identisch⁴⁾.

¹⁾ Diese Berichte III, 941.

²⁾ Zur Schmelzpunktbestimmung der Nitronaphtole und Nitronaphtylamin dürfen nur wirklich auskrystallisirte, nicht etwa mit Wasser gefüllte und getrocknet Substanzen verwendet werden, da sonst ein Zusammenbacken schon unterhalb des Schmelzpunktes eintritt, und letzterer sich unentschieden über eine grosse Zahl von Temperaturgraden erstreckt.

³⁾ Diese Berichte III, 945.

⁴⁾ Die fabrikmässige Darstellung dieses schönen gelben Farbstoffs nach Du

Da es aus theoretischen Gründen wahrscheinlich erschien, dass auch im β -Nitronaphtylamin und -naphtol die Nitrogruppe in demselben Kern mit der Amid-, resp. Hydroxylgruppe sich befinde, so haben wir versucht, auch aus dem β -Nitronaphtylamin, wie früher aus der α -Verbindung, das zu Grunde liegende Nitronaphtalin darzustellen, in der Hoffnung, so ein dem bekannten isomeres Nitronaphtalin zu erhalten. Der Versuch wurde ganz wie früher¹⁾ angestellt.

Es gingen nur sehr geringe Mengen einer Diazoverbindung in Lösung, welche nach dem Kochen mit Alkohol gewöhnliches Nitronaphtalin (Schmelzp. 58°) ergab. Die Hauptmenge war beim Einleiten der salpetrigen Säure unlöslich zurückgeblieben und wurde durch Filtriren von der Lösung getrennt. Sie bildet, aus Alkohol krystallisirt, hellgelbe, bei 199° schmelzende Nadeln einer Azoverbindung, welcher die Formel $[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)]_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{O}$ zuzukommen scheint, und die beim Kochen mit Kali unter Ammoniakentwicklung β -Nitronaphtol liefert. Auf die kleine Menge gewöhnlichen Nitronaphtalins kann hier kein grosses Gewicht gelegt werden, da, wie oben angegeben, das β -Nitronaphtylamin nicht ganz frei von der α -Verbindung erhalten worden war. Bei einem in grossem Massstabe unternommenen Versuch wurde darauf das rohe Gemisch aller isomeren Nitronaphtylamine mit salpetriger Säure behandelt. Auch hier trat die bei 199° schmelzende, sowie die früher²⁾ beschriebene, rothe Substanz



wenn auch in untergeordneter Menge, auf; das Filtrat lieferte aber nun sehr grosse Mengen Nitronaphtalin. Dasselbe erwies sich beim fraktionirten Krystallisiren durchweg als gewöhnliches, bei 58° schmelzendes Nitronaphtalin; nur zur Untersuchung völlig unzureichende Spuren eines öligen Nebenproduktes wurden dabei beobachtet. Das Nitronaphtalin wurde zu weiterer Identificirung in Naphtylamin verwandelt, welches bei 49.5° (angegeben 50°) schmolz, Geruch und Krystallform des Naphtylamins besass und ein Acetnaphtalid vom Schmelzp. 158° lieferte. Ein isomeres Nitronaphtalin war also nicht vorhanden.

Die oben von uns beschriebenen Nitroacetnaphtalide scheiden sich, wie vorhin erwähnt, bei Behandlung des Acetnaphtalids mit Salpetersäure in Eisessig freiwillig aus letzterem ab. Fällt man die essigsaure Mutterlauge mit Wasser, so erhält man ein weiteres, drittes isomeres Nitroacetnaphtalid. Dasselbe kann in langen Nadeln krystallisirt erhalten werden und schmilzt bei 189° . In seinen Reactionen verhält es sich den beiden früher genannten vollkommen analog; mit

sart's Methode ist zu geringer Ausbeute wegen aufgegeben worden. Sollte sich die Bildung aus dem Acetnaphtalid, die ziemlich glatt verläuft, nicht auch technisch verwenden lassen?

¹⁾ Diese Berichte VI, 948.

²⁾ Diese Berichte VI, 947.

alkoholischem Kali giebt es bei 191° schmelzendes Nitronaphtylamin, das beim anhaltenden Kochen mit Natronlauge unter Ammoniakentwicklung in Nitronaphtol vom Schmelzpunkt 164° übergeht. Die beiden letzten Verbindungen sind identisch mit den entsprechenden, vorhin genannten α -Verbindungen, deren oben beschriebene Umwandlungen sämmtlich auch mit ihnen ausgeführt worden sind. Wir haben uns überdies durch mühsame fractionirte Krystallisationen überzeugt, dass thatsächlich nur die gewöhnlichen Verbindungen der α -Reihe aus der Zersetzung des Nitroacetnaphtalids 189° hervorgehen. Offenbar müsste alsdann das bei 189° schmelzende Nitroacetnaphtalid unserer heutigen Anschauung nach ebenfalls identisch mit α -Nitroacetnaphtalid sein, da es nicht denkbar ist, wie, ohne Umlagerung, zwei isomere Nitroacetnaphtalide durch einfache Elimination des Acetyls, oder Ersetzung der Acetamid- durch die Hydroxylgruppe, in identische Substanzen sollen übergehen können. Wir haben auch in der That zuerst geglaubt, es in dem bei 189° schmelzenden Körper mit in irgend einer Art verunreinigtem Nitronaphtylamin zu thun zu haben, bei welchem die Eliminirung des Acetyls schon bei der Nitrirung stattgefunden haben könnte. Wiederholte Analysen haben aber gelehrt, dass ein Nitroacetnaphtalid vorliegt. Die Lösung dieses, augenblicklich nur durch Umlagerung erklärbaren Widerspruchs muss demnach weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

In der folgenden Tabelle sind die isomeren Nitroacetnaphtalide und deren Umwandlungsprodukte zusammengestellt.

	α	β	γ
Nitroacetnaphtalid	171° (Nadeln)	171° (derb)	189° (Nadeln) α -Reihe
Nitronaphtylamin	191°	158 ¹ —159°	191°
Nitronaphtol	164°	128°	164°
Nitronaphtalin	58°	—	58°
Salzsaures Amido-			
naphtylamin	Nadeln	Blätter	Nadeln
Naphtochinon	125°	kein Naphtochinon	125°.

Schliesslich wollen wir noch einen Versuch erwähnen, welcher zeigt, dass es in der That die Stellung der Amidgruppen in dem früher von uns beschriebenen Naphtylendiamin (aus Nitronaphtylamin 191°) ist, welche dessen leichte Ueberführung in Naphtochinon veranlasst. Andere Naphtylendiamine zeigen nämlich diese Reactionen nicht. Aus Naphtalin wurden die beiden isomeren Binitronaphtaline von 167° resp. 214° Schmelzpunkt rein dargestellt und nach Aguiar's Angaben¹⁾ in jodwasserstoffsäure, diese in salzsaure Naphtylendiamine

¹⁾ Diese Berichte III, 26.

verwandelt. Beim Kochen ihrer wässrigen Lösungen mit verdünnter Chromsäure wurde keine Spur Naphtochinon gebildet.

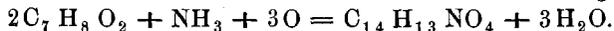
Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

80. C. Liebermann: Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Phenole.

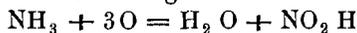
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Seit längerer Zeit bin ich gemeinschaftlich mit Herrn H. Troschke mit einer Untersuchung des als Orceïn bekannten Orseille-Farbstoffs beschäftigt. Zu seiner Darstellung gehen wir nicht von der bekanntlich eine Reihe von Chromogenen enthaltenden Flechte, sondern von reinem Orcin aus. Obwohl unsere Untersuchung noch dem Abschluss fern ist, zeigt es sich doch schon jetzt, dass die von Gerhardt aus zwei wenig übereinstimmenden Analysen des Orceïns von Kane und von Dumas für dieses abgeleitete Formel $C_7H_7NO_3$ wenigstens für das aus dem Orcin entstehende Orceïn nicht richtig ist. Vielmehr gehen aus der Wirkung des Ammoniaks auf Orcin bei Luftzutritt zwei Farbstoffe hervor, deren Zusammensetzung durch $C_{14}H_{13}NO_4$ und $C_{14}H_{12}N_2O_3$ gegeben zu sein scheint.

Demnach würde erstere Substanz sich nach der Gleichung bilden:



Es schien mir nun nicht unmöglich, dass die in dieser Gleichung fungirende vereinte Wirkung von Ammoniak und Luft unter Wassertritt sich gemäss der Gleichung



durch die der salpetrigen Säure möchte ersetzen lassen, und dass Orceïn z. B. auch aus Orcin und salpetriger Säure würde erzeugt werden können.

Löst man Orcin in conc. Schwefelsäure und fügt allmählig kleine Mengen gepulverten salpetrigsauren Kalis zu, so färbt sich die Lösung purpurn. Durch Wasser werden rothe Flocken gefällt, welche mit Alkalien eine schön kirschrothe Lösung mit zinnoberrother Fluorescenz zeigen.

Dieser Farbstoff ist jedoch kein Orceïn, sondern eine neue Substanz, die lebhaft an die von Weselsky¹⁾ vor mehreren Jahren aus dem Resorcin erhaltenen Farbstoffe erinnert.

In dieser experimentell vortrefflichen Arbeit lässt Weselsky salpetrigsäurehaltige Salpetersäure auf sehr verdünnte ätherische Resorcinlösungen während mehrerer Tage einwirken. Mein Orceïnfarbstoff ist jedoch, den Analysen nach, mit den so von Weselsky erhaltenen Resorcinderivaten nicht homolog.

¹⁾ Annalen der Chemie Bd. 162, S. 273 und diese Berichte IV, 32 und 613. Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. VII.