

156°. Aus der Analyse geht hervor, dass sie noch nicht ganz rein war:

	Gefunden	Berechnet
C	76.74	77.09
H	6.65	6.15
N	7.40	7.82.

Wir sind jetzt mit der Fortsetzung dieser Untersuchung beschäftigt und studiren besonders die Eigenschaften der aus Acetaldehyd und Acetophenon und Orthodiaminen entstehenden Basen.

Kiel, im August 1878.

#### 436. Th. Diehl u. V. Merz: Ueber die Naphtopikrinsäure und einige Derivate derselben.

(Eingegangen am 26. August.)

Wie in diesen Berichten XI, 1314 mitgetheilt wurde, lässt sich die Naphtalinsäure in ein Nitro-, dann Amidoderivat überführen und aus diesem das  $\alpha$ -Dioxynaphtochinon darstellen. Das bez. Verfahren ist indessen, wegen der manchen Durchgangsprodukte vom käuflichen Dinitronaphtol an, ziemlich schleppend, und wir haben nun, da Hr. Eckstrand bei anderweitiger Inanspruchnahme auf das nähere Studium der Naphtopikrinsäure Verzicht leistete, versucht, aus diesem Trinitrokörper ein Amidodiimidonaphtol und weiterhin das  $\alpha$ -Dioxychinon zu erlangen.

Ist auch wenigstens das letztere Ziel nicht erreicht worden, so dürfte doch die Mittheilung unserer Versuche nicht ohne Interesse sein.

Es handelte sich zunächst um eine wenn möglich ausgiebigere Darstellung der Naphtopikrinsäure, da die bisherige Methode bez. die Nitrirung des Martius'schen Gelbs durch concentrirte warme Salpetersäure bloss circa 20 pCt. der theoretischen Ausbeute an Trinitronaphtol ergibt und dessen Isolirung zudem mühsam ist.

Variirte Versuche liessen schliesslich denjenigen Weg wählen, welcher zur Gewinnung auch der Nitronaphtalinsäure geführt hatte. Es wird fein gepulvertes Dinitronaphtol in überschüssiger concentrirter Schwefelsäure zerrührt, die Mischung gut gekühlt und nun rauchende Salpetersäure unverdünnt oder besser in Schwefelsäure gelöst zufließen gelassen. Die saure Flüssigkeit dunkelt allmählig, sie enthält theils gelöstes, theils suspendirtes Reactionsprodukt und wird nach längerem Stehen in viel kaltes Wasser (am besten Eiswasser) gegossen, wobei eine flockige, erst gelbe, nach dem Auswaschen, Abpressen und Trocknen aber orange Masse herausfällt. Diese Masse ist der Hauptsache nach Trinitronaphtol, welches durch Umkrystallisiren aus viel

siedendem Eisessig, wegen geringer Löslichkeit in der Kälte, mit wenig Verlust und sofort rein erhalten wird. Schlzpkt. 177°. Hat man richtig gearbeitet, so enthalten die Mutterlagen nur wenig Dinitronaphtol, das an den Eigenschaften, vorzüglich dem Schmelzpunkt bei 138° (39° niedriger wie derjenige des Trinitronaphtols), leicht als solches erkannt wird. Uebrigens ist das besondere Umkrystallisiren des rohen Trinitronaphtols (lästig wegen der erforderlichen grossen Eisessigmenge) wenigstens für gewöhnlich nicht einmal nöthig; es genügt, die trockne fein zerriebene Pressmasse zwei- bis dreimal anhaltend mit etwas Eisessig auszukochen, alles Dinitronaphtol geht in Lösung und der Rückstand zeigt den richtigen Schmelzpunkt der Naphtopikrinsäure. Statt des Eisessigs kann jedenfalls auch heisser Weingeist genommen werden.

Es mögen nun die Ergebnisse einiger Versuche folgen, welche zwar zum Theil mehr gelegentlich der Bereitung von Ausgangsmaterial zusammenkamen und daher keineswegs erschöpfend sind, aber immerhin lassen sie die für eine gute Ausbeute an Naphtopikrinsäure besonders wichtigen Momente unverkennbar ersehen.

	Dinitro- naphthol	Salpeter- säure	Schwefel- säure	Reactions- zeit	Ausbeute	
					direct	statt 100 Th.
I	20 g	4 ccm	400 g	18 Std.	8 g	33.5
II	-	-	500	42 -	8.5	35.7
III	-	8	500	65 -	11.3	47.4
IV	-	12	500	65 -	8.7	36.5
V	-	4	200	12 Tage	14.0	58.7
VI	-	4	400	- -	14.5	60.8
VII	-	5	250	10 -	14.0	58.7
VIII	100	25	1500	- -	100	83.9
IX	150	35	3000	- -	148	82.8
X	200	50	4000	- -	198	83.1.

Im Ganzen dürfte wohl am besten sein, wenn man 1 Th. Dinitronaphtol in 10—15 Th. conc. Schwefelsäure zertheilt, dann zur gut gekühlten, kräftig durchgerührten Mischung langsam und in Schwefelsäure gelöst  $1\frac{1}{3}$ — $1\frac{1}{2}$  Mal so viel rauchende Salpetersäure setzt als die Theorie verlangt; die Reactionsmasse wird für etwa 10 Tage in kaltes Wasser gestellt, indessen alltäglich wiederholt umgerührt, um so die Mischung homogen zu haben, was von wesentlichem Belang zu sein schien. Alles Weitere folgt aus schon Gesagtem.

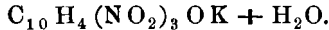
Die lange Zeit, welche der Uebergang des Dinitronaphtols in die Trinitroverbindung erheischt, ist sicher ein Missetand, welchem indessen weder durch gelindes Erwärmen noch durch eine grössere Menge an Salpetersäure abzuhelfen war; in beiden Fällen und namentlich im ersten nahm die Ausbeute an Trinitronaphtol sehr erheblich ab — wohl zweifellos in Folge destructiver Oxydationsvorgänge. — Wir

wollen hier einer ausnahmsweise rasch erfolgten Nitrirung nicht vergessen, indem nach 15 Stunden und zwar in der Kälte und bei schwach überschüssiger Salpetersäure schon an 70 pCt. der theoretisch möglichen Trinitronaphtolmenge entstanden waren. Die Wiedererlangung eines solchen Betrags und zwar unter scheinbar denselben Verhältnissen ist nicht gelungen.

Es zeigen übrigens die Versuche VIII—X, dass die Ausbeute an Naphtopikrinsäure bei Arbeiten im grössern Maassstabe gleich gut oder besser ausfällt als wenn mit kleinen Mengen operirt wird. Die citirten drei Nitrirungen sind, wie der Vollständigkeit halber noch erwähnt sei, bei fleissigem Umrühren, was bei V—VII unterblieben war, und wenn auch zu verschiedener Zeit, so doch alle im Sommer ausgeführt worden, d. h. bei einer um etliche Grade höheren Temperatur wie die andern noch in den Winter gefallenen Versuche.

Jedenfalls lässt sich die Naphtopikrinsäure nach dem hier beschriebenen Verfahren leicht — sowie in beliebigen Mengen darstellen — und sei dem anlässlich auf ihr Verhalten als brillanter gelber Farbstoff hingewiesen <sup>1)</sup>.

Wir können übrigens für unser Präparat die von Eckstrand über das Trinitronaphtol gemachten Angaben bestätigen incl. führte die Analyse des Kaliumsalzes zu der von ihm gegebenen Formel:

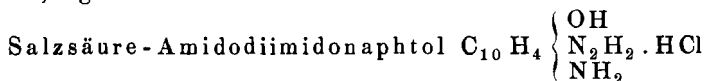


Es kam nun darauf an, die Naphtopikrinsäure zunächst in ein Triamido- bez. Amidodiimidonaphtol überzuführen. Die vollständige Amidirung gelingt in derselben Weise wie bei der gewöhnlichen Pikrinsäure.

Man übergiesst ein Theil des Trinitronaphtols und vier Theile granulirtes Zinn mit 8 Theilen ganz concentrirter Salzsäure und erwärmt vorsichtig; bald erfolgt eine heftige Reaction, welche Alles in eine braune Lösung bringt. Sie wird durch Eindampfen von zu überschüssiger Säure befreit, worauf man die wieder verdünnte Lösung durch Schwefelwasserstoff entzinnt, abfiltrirt, dann das farblose Filtrat unter Durchleiten von Schwefelwasserstoff einkocht und schliesslich mit Eisenchlorid bis zum schwachen Ueberschuss versetzt. Die sofort blutroth gewordene Flüssigkeit secernirt beim Erkalten dunkle metallglänzende, schwere Schuppen, welche mit concentrirter Salzsäure abgewaschen und aus möglichst wenig heissem Wasser umkrystallisirt wurden.

<sup>1)</sup> Es liess sich vermuthen, dass monohalogenirte Naphtaline, so der leicht zugängliche Bromkohlenwasserstoff durch kräftige Nitrirung in Trinitrohalogenprodukt übergehen und dann mit Lauge eine Naphtopikrinsäure liefern würden. Dies haben auch von Hrn. Bourcart ausgeführte Versuche bestätigt, doch macht die Naphtolwandlung des Trinitrobromprodukts noch Schwierigkeiten und entsteht zudem höchst wahrscheinlich von vorneherein keine einheitliche Substanz, sondern eine Mischung zweier isomerer Körper. Nähere Mittheilungen vorbehalten.

Wie die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz bewies, lag ein



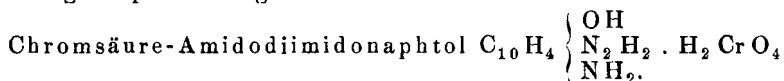
vor.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	53.46	53.69
Wasserstoff	4.32	4.47
Chlor	15.98	15.88.

Das langsam angeschossene Salz bildet sehr hübsche, wie Fuchsin-krystalle metallisch dunkelgrün glänzende Schuppen. Von kaltem Wasser und Weingeist wird das Chlorhydrat nicht gerade reichlich gelöst, sehr wenig von Aether und concentrirter Salzsäure. Die Lösungen sind intensiv dunkelroth gefärbt. Längeres Kochen der wässrigen Lösung liess blauschwarze Flocken sich bilden; in einigen Fällen ging die Zersetzung rasch vor sich, wollte bez. das Reinkrystallisiren von rohem Salze nicht gelingen. Auch die trockne Verbindung ist nicht absolut haltbar und erinnert in dieser Beziehung an die Amidonaphtalinsäure und das  $\alpha$ -Dioxynaphtochinon.

Die Lösungen des Chlorhydrats färben Wolle braunroth, Seide ähnlich doch mehr ins Rothe ziehend.

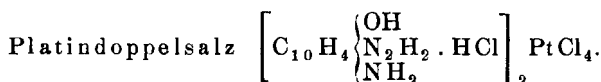
Setzt man zu solchen Lösungen Kaliumbichromat, so fällt feinflockig bis pulverförmig heraus braunrothes



	Gefunden	Berechnet
Chrom	17.15 pCt.	17.10 pCt.

Dieselbe Substanz kann durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure auch direct aus der entzinnten Reductionslösung des Trinitronaphtols gefällt werden.

In siedendem Wasser löst sich das Chromat spärlich doch unter blutrother Farbe auf.



Anhydrische Verbindung lieferte

	Gefunden	Berechnet
Platin	24.88 pCt.	25.08 pCt.

Wird aus einer Lösung des Salzsäure-Amidodiimidonaphtols durch Platinchlorid in schweren dunkelbraunen Flocken abgeschieden und ist in Wasser so gut wie nicht löslich.

Giebt man zu Lösungen der Amidodiimidosalze Lauge oder Ammoniak, so fällt das



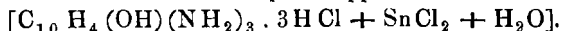
in braunen bis braunrothen Flocken heraus, welche aus sehr feinen Nadelchen bestehen. Trocken, sticht der Niederschlag ziemlich stark ins Röthliche und zeigt, wenn belichtet, lebhaften Metallglanz.

	Gefunden	Berechnet
Stickstoffgehalt	22.65 pCt.	22.46 pCt.

Das Amidodiimidonaphtol krystallisirt aus heissem Alkohol in dunkelbraunen Nadeln bis Spiessen, welche büschlig gestellt und zu kleinern Gruppen bis Nestern vereinigt sind; an den Nadeln sitzen nicht selten andere, ähnliche, doch kleinere Nadeln. Von Wasser, kaltem Benzol und Aether wird die Base nur spurweise aufgenommen, in siedendem Alkohol ist sie reichlich, in kaltem bloss mässig löslich. Die Lösungen sind bei starker Verdünnung hellgelb bis gelbroth sonst dunkelroth gefärbt; sie ziehen übrigens gegenüber den Salzlösungen, wie Säurezusatz sofort zeigt, unverkennbar ins Braune. Am auffallendsten ist der Farbenumschlag in verdünnten Lösungen. — Auch Ammoniak löst die Amidodiimidobase nicht unerheblich auf, wesshalb sie durch stark überschüssiges Ammoniak aus den Lösungen ihrer Salze nicht oder bloss theilweise gefällt wird.

Wir waren im späteren Verlauf der Untersuchung bemüht, stickstofffreie Oxynaphtaline u. a. auch aus Salzen des Triamidonaphtols zu erhalten und sei der über das betreffende Ausgangsmaterial gemachten Erfahrungen schon hier gedacht.

Die Amidodiimidobase wird durch Zinn und Salzsäure farblos aufgenommen, besser hält man sich an die Reductionslösung des Trinitronaphtols. Gehörig concentrirt, lässt sie in zu Warzen vereinigte Prismen anschliessen — offenbar das schon von Eckstrand beschriebene Zinn — Triamidonaphtoldoppelsalz



Die durch Schwefelwasserstoff entzinnete und im Strom dieses Gases sehr stark eingeengte Lösung lieferte feine, weisse Nadelchen, welche, wie auch ihre Lösung an der Luft rasch roth sich färbten und voraussichtlich das Chlorhydrat des Triamidonaphtols gewesen sind.

Etwas beständiger und für die Analyse greifbar ist das Schwefelsäure-Triamidonaphtol  $C_{10}H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ (NH_2)_3 \end{array} \right. \cdot H_2SO_4 + H_2O$ .

Bei 125° getrocknete Substanz gef. 11.29, ber. 11.15 pCt. Schwefel; schwefelsäuretrockne Verbindung gef. 6.35, ber. 5.90 pCt. Wasser.

Um dieses Sulfat zu erhalten, wird die wie üblich entzinnete Reductionslösung des Trinitronaphtols stark eingedampft und noch warm mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt; sie scheidet beim

Erkalten schwach gelbe, aus Schuppen gebildete Krusten ab, welche theils an den Wandungen des Gefässes sitzen, theils aufschwimmen. Die Krusten wurden mit wenig Wasser ab gespült, scharf abgepresst und dann in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd über Schwefelsäure getrocknet, wobei sie etwas sich rötheten (Analyse s. o.). Einmal trocknes Sulfat ist ziemlich luftbeständig.

Von Wasser wird das Salz leicht gelöst, die Lösung färbt sich an der Luft roth rasch beim Schütteln, augenblicklich durch Eisenchlorid. Sodalösung bewirkt zunächst keine Fällung, doch dunkelt die Flüssigkeit rasch und setzt rothbraune Flocken — offenbar Amidodiimidonaphtol — ab.

Unsere Versuche, um aus den besprochenen Amido- und Amidodiimidsubstanzen ein Dioxynaphtochinon zu erlangen, sollen, da sie nicht zum Ziel führten, blos kurz erwähnt werden.

Durch Bromwasser entsteht in Salzlösungen des Amidodiimidonaphtols eine lichtbraune, pulverige Fällung, welche acide Eigenschaften zeigt und in Lauge rothbraun aufgeht, indessen reichlich Stickstoff enthält.

Verdünnte Salzsäure wirkt auf das Amidodiimidonaphtol erst gegen 150—160° ein, dabei entsteht reichlich Salmiak und ein dunkelbrauner immer noch stickstoffhaltiger Absatz. Dasselbe gibt von den bei 180—200° erhaltenen dunkeln Produkten, welche sich in Alkalien nur noch spurweise lösten, wogegen die zuvor erwähnte Substanz grossentheils und unter brauner Farbe aufgenommen wurde. Durch überschüssige Säuren fielen braune stickstoffreiche Flocken heraus.

Aehnliche Reactionen wie die Salzsäure veranlassten bei etwas höherer Temperatur auch Wasser und Essigsäure.

Durch Sodalösung wurde das Amidodiimidonaphtol bei 100—110° noch nicht afficirt; nach längerem Erhitzen auf 140° war reichlich Ammoniak und ein dunkler stickstoffhaltiger Körper entstanden, welcher dem durch Salzsäure bei 160° erhaltenen Produkte glich. Ob hier nicht etwa eine isomere Amidonaphtalinsäure vorliegt, ist noch zu untersuchen. Oberhalb 170° veranlasste die Sodalösung nur noch spurweise in Lauge lösliche Substanzen.

Ebenso unerquicklich wie die Ergebnisse mit der Amidodiimidobase waren diejenigen mit dem Triamidonaphtol bez. dessen Sulfat. Die Reactionsprodukte enthielten insgesamt Stickstoff.

Auch Versuche um unter zuvoriger Darstellung von Diazosubstanzen ein Dioxychinon zu erlangen, haben bis jetzt kein brauchbares Resultat ergeben, sind indessen noch keineswegs abgeschlossen.

Wir waren bei unsern Versuchen von der Ansicht ausgegangen, dass die Stellung der Wasserstoffsubstituenten im Molecul des  $\alpha$ -Dioxynaphtochinons und der Naphtopikrinsäure sowie ihrer Amidoderivate eine übereinstimmende sein. Nach den sonst vorliegenden Erfahrungen

(Diimidonaphtol, Amidodiimidonaphtol) hätte ein derartiges Amido-diimidonaphtol leicht in das  $\alpha$ -Dioxychinon übergehen sollen. Da eine solche Metamorphose nicht herbeizuführen war, so mussten wohl die Nitrogruppen im Molekül der Naphtopikrinsäure auf beide Hälften des Kohlenstoffskeletts vertheilt sein. Wirklich lieferte die Oxydation des trinitrirten Naphtols nicht Phtalsäure sondern Nitrophtalsäure.

Wir haben die Naphtopikrinsäure in alkalischer Lösung und auf dem Wasserbade durch Kaliumpermanganat oxydirt, das überschüssige Permanganat wurde durch Eisenvitriol zerstört und den Niederschlag, welcher auch harzige Produkte enthielt, abfiltrirt, worauf wir das gelbe Filtrat nach zuvoriger Uebersäuerung wiederholt bez. bis zur Erschöpfung mit Aether extrahirten. In der wässerigen Flüssigkeit befand sich reichlich Oxalsäure. Der Aether hinterliess einen gelben, honigartigen Rückstand, aus dem beim längern Stehen krystallinische Substanz sich abschied, welche aus Eisessig reinkrystallisirt und dabei in hübschen, schwach gelblichen Prismen erhalten wurde. Sie enthielt reichlich Stickstoff, wurde an der Luft feucht, löste sich leicht in Weingeist, ziemlich spärlich in kaltem Eisessig, blos spurweise in Chloroform auf und schmolz bei  $213^{\circ}$ . Es sind dies die Eigenschaften der zuerst von Faust<sup>1)</sup> dargestellten und später auch von A. de Aguiar<sup>2)</sup> untersuchten Nitrophtalsäure.

Um das Vorliegen dieser Säure noch mehr sicher zu stellen, wurde der syrupöse Aetherrückstand, welchen eine weitere Partie Naphtopikrinsäure geliefert hatte, in ammoniakalischem Wasser aufgenommen und mit Chlorbarium versetzt, dadurch fiel sehr reichlich gelbliches Pulver heraus, welches sich beim anhaltenden Kochen mit vielem Wasser grossentheils löste und aus der Lösung beim Erkalten in kleinen, gelblichen und lebhaft glänzenden Blättchen anschoss. Diese lieferten, scharf getrocknet, 40.04 pCt. Barium, berechnet für die Verbindung,  $C_8H_3(NO_2)_4Ba$ , 39.60 pCt. Aus dem Salz abgeschiedene Säure schmolz bei  $211^{\circ}$ , während A. de Aguiar den Schmelzpunkt der Faust'schen Nitrophtalsäure zu  $212^{\circ}$  angiebt.

Es ist somit das Vorliegen gerade dieser Substanz sicher dargethan und muss demgemäss für das Vertheilungsverhältniss der verschiedenen Gruppen im Molekül des Trinitronaphtols die folgende Formel:  $[H_3 \cdot NO_2]C_4 = C_2 = C_4[(NO_2)_2OH \cdot H]$  gesetzt werden.

Weitere Untersuchungen über Reactionsverhältnisse und Abkömmlinge der Naphtopikrinsäure sind im Universitätslaboratorium im Gange.

Zürich, Juli 1878.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 160, 56.

<sup>2)</sup> Diese Berichte V, 901.