

das Propylparaoxaläthylin nichts Anderes als Wallach's Propyloxalin sein kann. Diesbezügliche Untersuchungen wurden schon in Angriff genommen. Die weiteren Studien in dieser Richtung wurden fortgeführt, und es gab mir Glyoxal, vermischt mit Propylaldehyd, unter Einwirkung von Ammoniak, eine schön krystallisirende, neue Base, deren Platinsalz 32.34 pCt. Platin enthält. (Berechnet für Paraoxaläthylin: 32.54 pCt. Platin.)

Näheres über Paraoxalmethylin, das ebenfalls wie Glyoxalin in die Reihe der in alkalischer Lösung leuchtenden Körper gehört, sammt der Beschreibung derjenigen Körper, die bei Einwirkung von Ammoniak auf Mischungen von Glyoxal mit anderen Aldehyden und Ketonen entstehen, werde ich schon in kürzester Frist veröffentlichen.

Schliesslich danke ich bei dieser Gelegenheit meinem Schüler, Hrn. L. Szul, für die Ausdauer, mit welcher er mir beim Durchführen obiger Untersuchungen beistand.

Lemberg in Galizien, 15. November 1882. Chemisches Universitätslaboratorium.

504. V. Merz und W. Weith: Ueber einige Nitroderivate des Naphtalins.

(Eingegangen am 11. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das bis jetzt bekannte höchste Nitroderivat des α -Naphtols ist das α -Trinitronaphtol, die sogenannte Naphtopikrinsäure, welche Hr. Dr. Eckstrand vor ein paar Jahren in unserem Laboratorium aus dem käuflichen Dinitronaphtol durch weitere Nitrirung dargestellt hat.

Da nun halogenirte und zugleich nitrirte aromatische Verbindungen ihr Halogen, wenigstens in manchen Fällen, leicht austauschen, so war von Interesse, zu ermitteln, ob sich aus einem Monohalogennaphtalin nicht eine Halogentrinitroverbindung und aus dieser ein Trinitronaphtol darstellen lasse.

Auf unsere Veranlassung hat Hr. Bourcart einige Versuche in dieser Richtung vorgenommen.

Als Ausgangsmaterial diente das leicht zugängliche Bromnaphtalin.

Zuvörderst war geplant, das Bromnaphtalin ohne Weiteres, d. h. durch nur einmaliges Nitriren in sein Trinitroderivat überzuführen.

Das Bromnaphtalin wurde vorerst mit überschüssiger rauchender Salpetersäure, später mit dieser plus concentrirter Schwefelsäure

erwärmt, endlich die Mischung in viel kaltes Wasser gegossen. Dabei ergab sich eine gelblichweisse, mitunter ziemlich feste und harte Masse, welche aber schon beim gelinden Erwärmen zähe und schmierig wurde und sogar unter vielfach abgeänderten Verhältnissen nicht krystallisiren wollte. Ihre Zusammensetzung stimmte nahezu auf ein Bromtrinitronaphtalin. Auch war die Verbindung sehr reaktionsfähig. Sie löste sich in warmer Kali- oder Natronlauge und sogar Soda- oder Pottaschelösung unter rothbrauner Farbe leicht auf. Ueberschüssige Mineralsäuren fällten aus den Lösungen ein nur wenig erquickliches, schmieriges Produkt und haben die Versuche, dasselbe als solches oder in Form einer Metallverbindung krystallisirt zu erhalten, im Ganzen keinen Erfolg gehabt.

Blos einmal krystallisirten aus der Lösung des Bromnitrokörpers in warmer Kalilauge glänzende, rothbraune Blättchen eines Salzes, aus dem überschüssige Salzsäure eine gleichfalls krystallisirende Säure abschied, deren Analyse am ehesten auf ein Trinitronaphtol stimmte. — Alle Bemühungen, wieder solche krystallisirte Substanz zu erhalten, sind erfolglos geblieben.

Unter diesen Umständen war angezeigt, die energische Nitrirung des Bromnaphtalins nicht auf einmal sondern abgestuft und unter Reinigung der zuerst gebildeten Produkte durchzuführen, um der sonst schmierigen Beschaffenheit der höhern Nitroverbindungen vielleicht so zu begegnen.

Wegen Abreise des Hrn. Bourcart sind diese Versuche von Hrn. Emil Labhardt ausgeführt worden. Später kamen einige Erweiterungen und Ergänzungen durch andere Herren hinzu, so namentlich durch Hrn. Dr. Wójcik.

Ueber die Nitroderivate des Bromnaphtalins lagen zu Beginn der Untersuchung nur wenige Angaben vor.

Laurent¹⁾ hat beim Kochen von Dibromnaphtalin mit Salpetersäure ein Bromdinitronaphtalin erhalten. Genaue Mittheilungen über dessen Eigenschaften fehlen.

Jolin²⁾ erlangte durch Einwirkung von Salpetersäure vom Volumgewicht 1.4 auf Bromnaphtalin ein in gelben Nadeln krystallisirendes Mononitroderivat vom Schmelzpunkt 85°.

Nach Guareschi³⁾ entstehen aus Nitronaphtalin durch Brom zwei isomere Bromnitronaphtaline. Schmelzpunkt 100 und 122°.

Wieder ein anderes Bromnitronaphtalin erhielten Liebermann und Scheiding⁴⁾ durch Diazotirung des Bromnitronaphtalins und

1) Gmelin IV, 1, 88.

2) Jahresbericht für Chem. 1877, 412.

3) Diese Berichte X, 294.

4) Ann. Chem. Pharm. 183, 262.

Verdrängung der Diazogruppe durch Wasserstoff. Dieser Bromnitro-körper bildet Nadeln, welche bei 131° schmelzen und giebt bei seiner Reduktion β -Naphthylamin.

Es sind verschiedene Nitroabkömmlinge der gechlorten Naphtaline bekannt geworden. Hier sei blos erwähnt, dass Atterberg ein einfach und zwei zweifach nitrierte Monochlornaphtaline dargestellt hat.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Brom-naphtalin.

Bromnaphtalin wurde aus einem Scheidetrichter langsam in die vierfache Menge an concentrirter Salpetersäure fließen gelassen, in der es sich unter Erwärmung sofort löste. Um einer zu lebhaften Reaktion vorzubeugen, wird der Säurebehälter zweckmässig in kaltes Wasser gestellt. Die Lösung, zunächst eine ganz klare dunkelrothe Flüssigkeit, setzte nach einiger Zeit nadelige Krystalle ab, später folgte dichtere Substanz und über Nacht war eine kuchenförmige, ziemlich cohärente, körnig krystallinische, mehr oder weniger gelbliche Masse entstanden.

Diese Masse wurde, nach dem Abgießen der überstehenden Flüssigkeit, auf einem Trichter gesammelt, gut abgesaugt, mit etwas concentrirter Salpetersäure, dann mit Wasser gewaschen, später, um färbende Stoffe zu entfernen, mit Sodalösung ausgezogen, wieder mit Wasser gewaschen, endlich getrocknet.

Das noch gelbliche Präparat löste sich leicht in kochendem Weingeist, aus dem beim Erkalten feine glasglänzende aber nicht selten etwas gefärbte Nadeln anschossen, welche indessen beim Umkrystallisiren so gut wie farblos wurden und bei constant 170.5° schmolzen.

Aus der Mutterlauge der ersten Ausscheidung setzte sich nach längerem Stehen, ungefähr vier bis acht Tagen, wieder eine reichliche Partie gelbe, krystallinische Substanz ab. Sie wurde gleichfalls abfiltrirt.

Die neue Mutterlauge lieferte meistens auch im Verlaufe längerer Zeit keine wesentliche Ausscheidung mehr. Dagegen entstand beim Eingießen der Flüssigkeit in Wasser ein reichlicher aber schmieriger Niederschlag. Doch erlangte derselbe beim längeren Digeriren mit etwas Weingeist äusserlich bessere Eigenschaften, ging beziehungsweise in ein gelbes bis gelbbraunes amorphes Pulver über.

Die drei Ausscheidungen wogen zusammen meistens etwas weniger als das angewandte Bromnaphtalin.

Derart ergab ein Versuch auf 100 g Bromnaphtalin 50 g erste, 20 g zweite und 18 g dritte Ausscheidung.

Bei einem andern Versuch mit 300 g Bromnaphtalin waren die Mengen 130, 80 und wieder 80 g.

Uebrigens tritt namentlich die erste Ausscheidung nicht immer gleich rasch ein, so dass das Mengenverhältniss zwischen ihr und der zweiten Ausscheidung auch bei eingehaltenen gleichen Zeiten bedeutend variiren kann.

Die dritte Ausscheidung oder genauer Fällung war wegen unerquicklicher Eigenschaften zu näherer Untersuchung wenig geeignet.

Dagegen krystallisirte die zweite Ausscheidung leicht. Auch sie schoss aus heissem Weingeist, wie die erste Ausscheidung, in glasglänzenden Nadeln an; aber die Krystalle schmolzen um Vieles niedriger und ganz unregelmässig, nämlich von ungefähr 120 bis gegen 140°. Ein ähnlicher Körper fand sich übrigens in der Regel auch in den letzten Mutterlaugen der bei 170.5° schmelzenden Verbindung.

Versuche, um durch fraktionirte Krystallisation aus Alkohol, anderseits aus Benzol, Eisessig oder aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol Substanz mit constantem Schmelzpunkt zu erhalten, misslangen. Die einzelnen Anschüsse unterschieden sich nur wenig in der Schmelztemperatur, und diese zeigte immer einen bedeutenden Verzug. Dagegen führte der Gebrauch von Aceton zum Ziel.

Die Substanz löste sich in warmem Aceton leicht auf. Aus der Lösung schossen beim Eindunsten wohl ausgebildete, tafelförmige Krystalle an — von etwa honiggelber Farbe und mit grossem Lichtbrechungsvermögen. Zu dieser Verbindung gesellten sich später auch weisse, glasglänzende, büschelförmig geordnete Nadeln. Die verschiedenen Krystalle liessen sich auf mechanischem Wege so mit der Pincette trennen. Aus den letzten Mutterlaugen wurden in der Hauptsache nur noch Nadeln erhalten. Die einmal umkrystallisirten Nadeln hatten den Schmelzpunkt 170.5°, waren hiernach identisch mit dem ganz überwiegenden Bestandtheil der ersten Ausscheidung. Die tafelförmigen Krystalle schmolzen bei constant 143°.

Uebrigens bleibe nicht unerwähnt, dass das Verhältniss der Nadeln und tafelförmigen Krystalle keineswegs immer gleich war, offenbar in Abhängigkeit vom Zeitpunkt bei der Nitrirung, in dem die Mutterlauge der ersten Ausscheidung von dieser getrennt wurde. Die zweite Ausscheidung lieferte in ein paar Fällen fast nur tafelförmige Krystalle, aber in anderen Fällen auch sehr viele Nadeln.

Die Analysen der verschiedenen Substanzen bewiesen, dass zwei isomere Bromdinitronaphtaline, $C_{10}H_5(NO_2)_2Br$, entstanden waren.

	Berechnet	Gefunden			
		Schmelzpunkt 170.5°		Schmelzpunkt 143°	
Kohlenstoff	40.40	40.44	40.21	40.15	40.20 pCt.
Wasserstoff	1.68	2.04	1.97	1.91	2.01 -
Stickstoff	9.43	9.82	—	—	— -
Brom	26.94	27.08	26.92	26.82	— -

Das Bromnaphthalin verhält sich also gegen rauchende Salpetersäure nicht anders wie das Chlornaphthalin, aus dem ja, nach Atterberg, gleichfalls zwei isomere Dinitroderivate entstehen.

Bequemerer Unterscheidung zuliebe, möge das höher schmelzende Bromdinitronaphthalin künftighin als α -, das niedriger schmelzende als β -Verbindung bezeichnet sein.

Die isomeren Bromdinitronaphthaline werden von den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol, Eisessig u. s. w., namentlich in der Wärme reichlich aufgenommen. Am leichtesten lösen sie sich in Benzol und Eisessig, bedeutend weniger in Weingeist.

Die α -Verbindung krystallisirt aus Benzol in feinen, warzig bis büschlig gestellten, auch aus Weingeist und Eisessig in meistens ähnlich gruppirtten aber längeren glasglänzenden Nadeln. Auffallender Weise werden diese Krystalle nach einiger Zeit in der Flüssigkeit selbst weiss und glanzlos. Aus Benzol erhält man die β -Verbindung in schwach gelblichen, tafelförmigen Krystallen — anders aus Weingeist, nämlich in feinen langen und so gut wie farblosen Nadeln, welche jedoch über Nacht in kompaktere prismatische Bildungen übergehen.

Durch Sodalösung und Natronlauge wurden die beiden Bromdinitronaphthaline selbst beim Kochen nicht angegriffen; auch beim Erhitzen unter Verschluss auf 130° fand eine erhebliche Einwirkung nicht statt.

Als weitere Aufgabe lag nun vor, die isomeren Bromdinitronaphthaline, wo möglich in Bromtrinitroverbindungen, diese in Trinitronaphthole überzuführen.

Höhere Nitrirung des α -Bromdinitronaphthalins.

Die erste Ausscheidung bei der Nitrirung des Bromnaphthalins besteht, wenigstens unter den besprochenen Verhältnissen, so gut wie nur aus α -Bromdinitronaphthalin. Daher war statthaft, dieselbe nach der früher erwähnten, oberflächlichen Reinigung ohne weiteres höher zu nitriren, überdies sei vorausschickt, dass die Trennung der höher nitrirten Bromnaphthaline keine Schwierigkeiten macht.

Das rohe α -Bromdinitronaphthalin wurde in das 16fache Gewicht eines Gemisches aus gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure eingetragen. Es löste sich darin unter schwacher Wärmeentwicklung auf. Die Lösung kam auf das Wasserbad. Wurde nun ein bis zwei Stunden zunächst nur auf $60-70^{\circ}$ erwärmt, so liess sich die Temperatur auf 80 und 90° erhöhen, ohne dass ein destruktiver Process eintrat. Doch scheint die weitere Temperatursteigerung keinen Vortheil zu haben. — Das Erhitzen dauerte im Ganzen etwa 3 bis 4 Stunden. Ueber diese Zeit blieb die Flüssig-

keit nahezu oder auch ganz klar, aber beim Erkalten oder längeren Stehen schied sie ölige, in anderen Fällen halb feste bis feste Substanz ab, jedoch nur wenig. Die ganze Masse kam in kaltes Wasser, wodurch eine starke, dickflockige, nahezu weisse Fällung stattfand. Näheres im Zusammenhange mit Späterem.

Wird das zuvor erwähnte Nitrirungsgemisch ohne Weiteres auf ungefähr 90° erhitzt, so erfolgt eine lebhaft Gasentwicklung und entweicht ausser Untersalpetersäure auch Kohlendioxyd. Die Gasentwicklung nahm nach 15—20 Minuten sehr ab und hörte nach etwa einer Stunde auf. Unterdessen war ein hellgelbes, dickes Oel ausgefallen, das beim Erkalten partiell erstarrte. Wiederum wurde das Reaktionsprodukt in überschüssiges, kaltes Wasser gegossen. Die halbölige Masse ging in einen gelblichen, festen Körper über, andererseits fiel noch gelöste Substanz in weissen Flocken nieder.

Durch das unverzögerte Erhitzen auf 90° wird wohl ein Theil brauchbare Nitroverbindung zerstört, aber jedenfalls auch manche Schmiere, wesshalb zwar weniger Reaktionsmasse, aber mit besseren Eigenschaften entsteht und in der Ausbeute an reiner, höherer Nitroverbindung keine erhebliche Abnahme stattfindet.

Das aus dem Nitrirgemisch durch Wasser abgeschiedene Produkt wurde in allen Fällen ungefähr gleich behandelt, beziehungsweise auf einem Filter gesammelt, gewaschen, dann mit etwas Eisessig zerrührt, 1—2 Stunden stehen gelassen und wieder abgesaugt. Durch den Eisessig beseitigt man schmierige Substanz, überdies das in der flockigen, nur schwer trocknenden Masse enthaltene Wasser, und löst dann den Rückstand in siedendem Benzol. Allenfalls nicht aufgenommene, weisse, pulverige Substanz (β -Bromtetranitronaphtalin, geringe Mengen) wird abfiltrirt. Beim Erkalten entstanden scheinbar blätterige Bildungen so reichlich, dass die ganze Flüssigkeit erstarrte. Näheres Zusehen liess Nadeln erkennen, welche eben so geordnet sind, dass die Masse ein blätteriges Aussehen erhält. Auch die Mutterlauge lieferten zunächst solche Substanz, später zudem Schmierer. Durch Umkrystallisiren aus Benzol wurde die reine Verbindung erhalten. Sie schoss aus verdünnten Lösungen in schönen, mehr oder weniger büschlig gestellten Nadeln an; dieselben waren zudem nicht selten dendritisch verzweigt. Schmelzpunkt constant $189—189.5^{\circ}$.

Auch durch Umkrystallisiren des rohen Nitroprodukts aus Eisessig wurde Substanz vom obigen Schmelzpunkt erhalten. Aber schon die erste Mutterlauge gab keine Krystalle mehr. Dagegen liess sich durch Ausfällen der in ihr gelösten Substanz mit Wasser, Trocknen, dann Lösen in warmem Benzol eine weitere Krystallisation herbeiführen. — Zweifelsohne ist das Benzol als Krystallisationsmittel dem Eisessig vorzuziehen.

Die Analyse der vollständig reinen Verbindung (Schmelzpunkt 189—189.5°) stimmte nicht, wie erwartet wurde, auf die Formel eines trinitrirten, sondern eines tetranitrirten Bromnaphthalins, $C_{10}H_3(NO_2)_4Br$.

	Berechnet		Gefunden	
Kohlenstoff	31.01	31.28	31.06	31.28 pCt.
Wasserstoff	0.78	1.19	1.27	1.12 »
Stickstoff	14.47	14.17	—	— »
Brom	20.67	20.63	20.62	20.57 »

Der wesentlichsten Eigenschaften des α -Bromtetranitronaphthalins ist schon gedacht worden.

Erwähnt sei noch, dass sich ein Theil dieses Körpers bei 18° in 27 Theilen Benzol löst.

Das α -Bromtetranitronaphthalin gehört, offenbar wegen der vielen Nitrogruppen im Molekül, zu den sehr reaktionsfähigen Substanzen.

Während das Bromdinitronaphthalin von Natronlauge beim Kochen kaum angegriffen wird, löst sich das höhere Nitroprodukt allmählich schon in kalter Lauge zu einer braunrothen Flüssigkeit, aus der überschüssige Mineralsäuren ein Tetranitronaphtol in gelben Flocken fällen. Gleich leicht reagirt die Bromtetranitroverbindung mit Anilin und Ammoniak.

α -Tetranitronaphtol.

Das aus der Lösung des Bromtetranitronaphthalins in Lauge durch Säuren abgeschiedene Naphtol ist nicht völlig rein und will daher nicht krystallisiren. Ueberhaupt zeigte sich bei allen hier besprochenen höheren Nitroverbindungen, dass ihr Krystallisationsvermögen schon durch geringe Einnengungen vollständig aufgehoben werden kann.

Glatter wie mit den Aetzalkalien reagirt das α -Bromtetranitronaphthalin mit den Alkalimetallcarbonaten.

Die Bromtetranitroverbindung wurde mit überschüssiger Sodaauslösung, der vier- bis fünffachen theoretischen Menge, übergossen, später auf dem Wasserbade erwärmt. In der Kälte fand kaum eine Einwirkung statt, aber sobald das Wasser zu kochen anfängt, färbt sich die Sodaauslösung braunroth. Kohlendioxyd entweicht, und im Verlauf von ein paar Stunden wird alles Nitroprodukt gelöst. Aus der erkaltenden Lösung krystallisirte ein Natriumsalz in braunen, metallisch glänzenden Blättchen, welche beim wiederholten Umkrystallisiren eine mehr rothgelbe Farbe annahmen. Das Salz wurde schliesslich neuerdings in warmem Wasser gelöst, dann mit Salzsäure versetzt, worauf schwach gelbliche, bald feinnadelig krystallinisch werdende Flocken sich ausschieden. Diese Verbindung, zuerst gehörig ausgewaschen, liess sich aus warmem Eisessig umkrystallisiren und so rein erhalten.

Die Analyse des Präparats selbst, sowie diejenige seiner Salze, bestätigte, dass ein Tetranitronaphtol, $C_{10}H_3(NO_2)_4OH$, entstanden war.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	37.04	37.30	37.25 pCt.
Wasserstoff	1.23	1.42	1.49 »
Stickstoff	17.29	17.61	— »

Das α -Tetranitronaphtol wird von kaltem Eisessig spärlich, aber von siedendem sehr reichlich gelöst, und krystallisirt daraus in gelblichen, glänzenden Flittern bis verflachten Nadeln. Aehnliche Krystalle erhält man gleichfalls aus Benzol. Die Löslichkeit ist übrigens selbst in siedendem Benzol nicht gerade gross.

Bei 18° bedarf ein Theil des α -Tetranitronaphtols 220 Theile Benzol zur Aufnahme.

Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung war constant 180°.

Bei längerem Liegen an der Luft bedecken sich die Krystalle an der Oberfläche mit röthlichem Staub.

Das α -Tetranitronaphtol hat in ausgesprochener Weise den Charakter einer Säure. Dasselbe bildet mit Metallen eine Reihe von gelben, gelbrothen bis braunrothen, mehrentheils gut krystallisirenden Salzen. Die Salze lösen sich in Wasser mässig oder nur wenig, aber reichlich in Weingeist.

Auf Platinblech erhitzt, verbrennen das α -Tetranitronaphtol und seine Salze, namentlich aber das erstere, unter nur schwacher Verpuffung. Um Vieles heftiger, besonders für die Salze, ist die Verpuffung beim Erhitzen im Glasrohr.

Natriumsalz, $C_{10}H_3(NO_2)_4ONa + 2H_2O$.

Gefunden in der bei 120—130° getrockneten Verbindung 6.23 6.31 pCt. Natrium, berechnet 6.65 pCt. Lufttrockene Substanz enthielt 9.24 pCt. Wasser, berechnet 9.42 pCt.

Der Darstellung des Tetranitronaphtol-Natriums ist schon früher gedacht worden. Dasselbe wird von heissem Wasser leicht gelöst und krystallisirt daraus in metallischglänzenden, rothgelben Schüppchen bis Blättchen.

Ein Theil des Salzes löste sich bei 19° in ca. 94 Theilen Wasser.

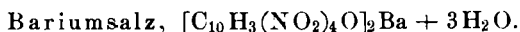
Kaliumsalz, $C_{10}H_3(NO_2)_4OK + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Wasserfreies Salz (bei 120° getrocknet): gefunden 10.24, 10.58 pCt. Kalium, berechnet 10.77 pCt. Lufttrockene Verbindung: gefunden 7.09, berechnet 6.94 pCt. Krystallwasser.

Die Kaliumverbindung wurde direkt aus dem α -Bromtetranitronaphtalin durch Erwärmen mit Pottaschelösung dargestellt. Sie schied sich zum grösseren Theile noch während des Erwärmens als ein

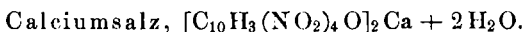
nahezu schwarzes, mehr oder weniger grobkörniges, krystallinisches Pulver aus. Das Pulver ging beim mehrmaligen Umkrystallisiren in schöne, dunkelrothe Prismen über, welche zu warzigen bis halbkugelförmigen Aggregaten vereinigt waren und lebhaften, metallähnlichen Glanz hatten.

In Wasser löst sich das Kaliumsalz weit weniger auf als die Natriumverbindung, so bei 19^o erst in 340 Theilen. Weit grösser ist die Löslichkeit in kochendem Wasser.



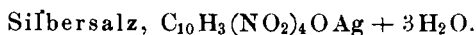
Scharf getrocknetes Präparat gab 17.59, 17.24, 17.67 pCt. Barium, berechnet 17.49 pCt. Lufttrockenes Präparat: gefunden 6.40, 6.35 pCt., berechnet 6.45 pCt. Wasser.

Wird zu einer Lösung des Tetranitronaphtol-Natriums Chlorbarium zugefügt, so fällt das obige Bariumsalz in gelbrothen, krystallinischen Flocken nieder. Dasselbe löst sich nur spärlich in siedendem Wasser, leichter in wässrigem Weingeist (gleiche Gewichtstheile Wasser und Weingeist). Aus der ersteren Lösung krystallisirt es in gelbrothen bis braunrothen, feinen, central gestellten Nadeln, aus der letzteren in derberen Nadeln bis Prismen.



Wasserfreie Verbindung, bei etwa 115^o getrocknet, lieferte 5.69 pCt. Calcium, berechnet 5.83 pCt. Lufttrockenes (gelbrothes) Salz: gefunden 9.67 pCt., berechnet 9.5 pCt. Wasser.

Das Calciumsalz ist in Wasser bedeutend löslicher wie die Bariumverbindung. Verdünnte Lösungen des Tetranitronaphtol-Natriums werden durch Chlorcalcium erst nach einiger Zeit flockig krystallinisch gefällt. Auch die Calciumverbindung ist in Weingeist viel löslicher als in Wasser. Sie krystallisirte aus warmem Wasser in feinen, central geordneten, gelben, nur wenig in's Orangefarbene spielenden (wie es scheint, namentlich bei niedrigerer Temperatur), sonst in gelbrothen Nadeln; in gleich farbigen, jedoch derbern Krystallen erhält man sie aus wässrigem Weingeist.



Bei 140^o getrocknetes Präparat gab 24.46, 24.69 pCt. Silber, berechnet 25.06 pCt. Abweichend von den meisten Silbersalzen enthält das α -Tetranitronaphtol-Silber Krystallwasser, 2 Moleküle. Gefunden 7.46 pCt., berechnet 7.70 pCt. Wasser.

Durch Silbersolution entsteht in nicht zu verdünnten Lösungen des Tetranitronaphtol-Natriums eine gelbrothe bis rothe, nadelig krystallinische Fällung. Der Niederschlag, Tetranitronaphtol-Silber, löst sich wenig in kaltem, erheblich in warmem Wasser, sehr reichlich in

warmem Weingeist. Aus der weingeistigen, concentrirten, dunkelrothen Lösung krystallisirte die Silberverbindung beim Erkalten in gleichfalls dunkeln Nadeln mit metallischem Glanz.

Wird Tetranitronaphtol-Natrium zur Lösung eines Bleisalzes gesetzt, so entsteht ein gelber, schwach in's Orangefarbene ziehender Niederschlag, welcher allmählich krystallinisch und rothbraun wird; warme Kupfervitriollösung erfährt keine sofortige Fällung, aber beim Erkalten schiessen hellgelbe Nadeln bis Flitter an. Auch Chromalaunlösung bleibt zunächst klar, und erst nach einiger Zeit krystallisiren zu Büscheln gestellte, scharfe, braunrothe Nadeln.

α -Tetranitronaphtylphenylamin.

Wird zu einer Lösung des α -Bromtetranitronaphtalins in Benzol das berechnete Quantum Anilin gesetzt, so färbt sie sich sofort roth und bald fällt Bromwasserstoff-Anilin nieder. Das Filtrat davon setzte orangegelbe Nadeln ab; auch ihre Mutterlauge lieferte wieder solche Krystalle. Die Verbindung schmolz so und nach dem Umkrystallisiren aus Benzol, woraus büschelförmig gruppirte Nadeln erhalten wurden, bei 105° .

Doch enthielt das Präparat noch Krystallbenzol, welches beim Erwärmen nur schwierig ganz vollständig entweicht, so dass ein Paar Elementaranalysen keine brauchbaren Werthe lieferten.

Uebergiesst man die orangefarbenen Nadeln mit Weingeist, so tritt dunkelrothe Färbung ein, und aus der Lösung in warmem Weingeist schossen ebenfalls dunkelrothe, glänzende Nadeln an. Der Schmelzpunkt war nun bei 162.5° ; auch ergab jetzt eine Verbrennung auf das Tetranitronaphtylphenylamin, $C_{10}H_3(NO_2)_4 \cdot NH C_6H_5$, stimmende Werthe.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	48.12	48.10 pCt.
Wasserstoff	2.26	2.62 »

Das vierfach nitrirte Naphtylphenylamin löst sich auch in warmem Alkohol oder Aether nur spärlich auf, reichlicher in Benzol. Beim Kochen mit Lauge spaltet es sich in Anilin und Alkalimetallsalz des Tetranitronaphtols, welches mit der charakteristisch braunrothen Farbe in Lösung geht. Das Anilin destillirte mit den Wasserdämpfen über und konnte, mittelst der üblichen Proben, leicht als solches erkannt werden.

α -Tetranitronaphtylamin.

α -Bromtetranitronaphtalin und Ammoniak reagiren leicht in benzolischer Lösung, wobei durch fremde Stoffe schwarzes Bromammonium sich abscheidet. Aus dem Filtrat krystallisirten, obschon nicht gerade

sehr reichlich, gelbe Nadeln. Die Krystalle wurden mit Alkohol gewaschen, hierauf unter Erwärmen daraus umkrystallisirt.

Ihre Analyse stimmte auf ein Tetranitronaphtylamin,



	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	37.15	37.17	37.29 pCt.
Wasserstoff	1.55	1.79	1.94 »
Stickstoff	21.67	21.79	— »

Das α -Tetranitronaphtylamin ist auch in warmem Alkohol und Benzol nur spärlich löslich. Aus beiden Lösungen krystallisirt es in hellgelben, glänzenden Nadeln, die bei 194° schmelzen.

Durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf das α -Bromtetranitronaphtalin war die α -Amidoverbindung nicht zu erhalten, sondern es bildete sich beim Erwärmen eine dunkelrothe Lösung und scheint im Wesentlichen das Ammoniumsalz des Tetranitronaphtols zu entstehen.

Nitrirung der Mischung von α - und β -Bromdinitronaphtalin.

Bei dieser Nitrirung wurde ganz ebenso verfahren, wie bei derjenigen des rohen α -Bromdinitronaphtalins.

Erhitzt man das Gemisch der verschiedenen Ingredienzien zuerst einige Zeit auf 60 — 70° , so kann später auf 90° gegangen werden, ohne dass eine erhebliche Gasentwicklung stattfindet. Andernfalls wird ein Theil der organischen Substanz auch hier unter Entwicklung von Kohlendioxyd zerstört.

Wie man nun auch verfährt, auf dem Boden des Gefässes sammelt sich allmählich ein weisser, pulveriger Körper. Die ganze Reaktionsmasse kam schliesslich, für gewöhnlich nach 3—4 stündigem Erwärmen, in überschüssiges kaltes Wasser; sie lieferte sehr reichlich weisse Flocken. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen, alsdann mit Eisessig erwärmt, wobei ein Theil sich löste, ein anderer Theil als weisses Pulver zurückblieb.

Die Lösung krystallisirte nicht immer, aber durch Ausfällen der gelösten Substanz mit Wasser, Trocknen, dann Lösen in warmem Benzol, liessen sich stets Krystalle erhalten. Dieselben waren nach ihrem ganzen Habitus — weisse glänzende Nadeln vom Schmelzp. 189° — offenbar α -Bromtetranitronaphtalin.

Auch so kann verfahren werden, dass man das aus dem Nitrirgemisch gefällte, gewaschene Produkt mit etwas Eisessig extrahirt, hierauf mit nicht zu viel Benzol kocht. Zurück bleibt ein weisses Pulver. Aus dem Filtrate davon krystallisirte beim Erkalten α -Bromtetranitronaphtalin.

Der pulverige Rückstand, ob wie vor dem oder hier erhalten, löste sich in siedendem Benzol nur äusserst wenig, dagegen in siedendem Eisessig wohl auch spärlich aber doch etwas mehr auf.

Unter solchen Verhältnissen wurde das weisse Pulver mit sehr vielem Eisessig anhaltend gekocht, dann Ungelöstes absitzen gelassen, die überstehende Flüssigkeit abgegossen, weiter das Auskochen mit Eisessig mehrfach wiederholt, bis endlich Alles gelöst war. Dazu bedarf es allerdings einer ganz unverhältnissmässig grossen Menge Eisessig. Aus den Fraktionen der Lösung krystallisirten gleichartige, weisse, glänzende Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 245° zeigten. Auch die Mutterlaugen lieferten eine kleine Menge des gleichen Körpers.

Die Analyse dieser Verbindung bewies, dass ein Bromtetranitronaphtalin, $C_{10}H_3(NO_2)_4Br$, also die β -Modification entstanden war.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	31.01	31.42	31.43 pCt.
Wasserstoff	0.78	1.12	1.19 »
Stickstoff	14.47	14.94	— »
Brom	20.67	20.81	20.47 »

Der Krystallisationsverhältnisse und des Schmelzpunktes vom β -Bromtetranitronaphtalin ist schon gedacht worden. In Alkohol, Benzol und Toluol ist es selbst beim Kochen fast unlöslich, ebenso in kaltem Eisessig.

Durch die Nitrirung einer kleineren Partie von reinem β -Bromdinitronaphtalin wurde dasselbe Bromtetranitronaphtalin wie oben erhalten.

Auch zeigten spätere Versuche, dass das letzte Mutterlaugenprodukt bei der Dinitrirung des Bromnaphtalins (III. Ausscheidung beziehungsweise Fällung), obschon es für sich kaum krystallisiren will, doch bei weiterer Nitrirung brauchbare α - und β -Bromtetranitroverbindung liefert — und kann dasselbe so wie die II. Ausscheidung, am besten unter Anwendung von noch mehr Salpeter-Schwefelsäure, verarbeitet werden.

Die Ueberführung des β -Bromtetranitronaphtalins in ein gut charakterisirtes Tetranitronaphtol ist nicht gelungen.

Durch Sodalösung wird die β -Bromtetranitroverbindung schwieriger angegriffen, wie das α -Isomere. Derart fanden sich bei einem Versuche mit 10 g Substanz nach vierstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade noch 6 g ungelöst. Die Lösung (Natriumsalz) wollte nicht krystallisiren und ebensowenig das aus derselben durch überschüssige Säure in braunen Flocken gefällte Reaktionsprodukt.

Durch Natriumacetat in Gegenwart von verdünnter Essigsäure erfuhr das β -Bromtetranitronaphtalin gegen 150—170° eine durchgreifende Zersetzung, jedoch unter Bildung von schmieriger Substanz.

Am relativ glattesten reagierte der Bromnitrokörper mit einer Lösung von metallischem Natrium in absolutem Alkohol. Schon beim gelinden Erwärmen ergab sich eine dunkelrothe klare Flüssigkeit. Sie wurde in salzsäurehaltiges Wasser gegossen, schied dabei gelbe Flocken ab, welche aber leicht verschmierten und trotz der Anwendung von verschiedenen Lösungsmitteln nicht krystallisiren wollten. Auch lieferten ohne Weiteres mit der ausgefallenen Substanz vorgenommene Analysen keine brauchbaren Werthe.

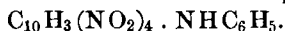
β -Tetranitronaphtylamin.

β -Bromtetranitronaphtalin und Anilin reagiren leicht.

Wird erstere Verbindung in Benzol suspendirt, mit der berechneten Menge Anilin versetzt und erwärmt, so scheidet sich bald Bromwasserstoff-Anilin ab und entsteht eine rothe Flüssigkeit. Aus der filtrirten Lösung krystallisirten beim Erkalten orangefarbene Nadeln, welche, wie die starke Gewichtsabnahme der lufttrocknen Verbindung bei 100° ergab, noch Krystallbenzol enthielten. Auch färbten sich die Krystalle mit Alkohol intensiv roth.

Das aus vielem, siedendem Alkohol umkrystallisirte Präparat bildete dunkelrothe, lebhaft glänzende Nadeln, welche bei 253° schmolzen.

Ihre Analyse stimmte auf ein Tetranitronaphtylphenylamin,



	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	48.12	48.28	48.24 pCt.
Wasserstoff	2.26	2.27	2.45 »
Stickstoff	17.54	18.01	— »

Das obige Amin ist auch in warmem Alkohol und Benzol nur spärlich löslich. Durch verdünnte kochende Lauge wurde es langsam zersetzt.

β -Tetranitronaphtylamin.

Das in Benzol vertheilte β -Bromtetranitronaphtalin wird durch Ammoniak schon beim mässigen Erwärmen angegriffen — unter Abscheidung von dunkel gefärbtem Bromammonium und Bildung einer gelben Lösung. Aus dieser krystallisirten beim Erkalten gelbe Nadeln, welche in gleicher Form auch aus Alkohol anschossen und den Schmelzpunkt 202° zeigten.

Die Analyse bestätigte, dass ein Tetranitronaphtylamin,



entstanden war.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	37.15	37.26 pCt.
Wasserstoff	1.55	1.77 »

In den Löslichkeitsverhältnissen gleicht das obige Amin dem α -Tetranitronaphthylamin.

Durch die löslichen Salze des α -Tetranitronaphtols werden Wolle und Seide intensiv und vorzüglich schön citronengelb gefärbt. Daher war anzunehmen, dass diese Salze und zwar besonders die Natriumverbindung eine technische Verwerthung würden finden können und sind auch sowohl in den Farbwerken zu Höchst bei Frankfurt a./M. als in der Fabrik der HH. Bindschedler und Busch in Basel Versuche vorgenommen worden, um das Tetranitronaphtol in lohnender Ausbeute zu erhalten. Zwar hat sich das angestrebte Ziel nicht erreichen lassen, aber einige der Erfahrungen, welche uns g. mitgetheilt worden sind, möchten doch Interesse haben.

Das als Ausgangsmaterial benutzte Bromnaphthalin wurde nur zum Theil in der gewöhnlichen Weise durch Einwirkung von Brom auf Naphthalin in Schwefelkohlenstofflösung dargestellt.

Manipulationen im Grossen mit Schwefelkohlenstoff werden eben gerne vermieden und lässt sich auch das Bromnaphthalin, wie Professor Gnehm in Basel gefunden hat, ungemein leicht so erhalten, dass man Brom in der berechneten Menge von kalter verdünnter Natronlauge löst, zur Lösung das fein gepulverte Naphthalin setzt und nun in die lebhaft umgerührte Mischung durch eine bis auf den Boden des Behälters reichende Röhre verdünnte Salzsäure fliessen lässt. Sehr bald entsteht öliges, farbloses oder doch nur schwach gelbliches Bromnaphthalin. Dasselbe wurde mit Wasser, dann mit Sodalösung gewaschen, später getrocknet, endlich im emaillirten Gefässe auf 200° erhitzt — so lange bis kein Bromwasserstoff (von Additionsprodukten herrührend) mehr entwich. Bei der Destillation von derartigem Präparate gieng unter 270° nur wenig über, von da an bis 280° versiedete die Hauptmenge und blieb nur noch etwas braunes, dickes Oel zurück, das in der Kälte allmählig erstarrte. Ausbeute an Bromnaphthalin 70—80 pCt. der theoretischen Menge.

Das Bromnaphthalin muss durch ganz starke, rauchende Salpetersäure nitriert werden; andernfalls, so mit einer Säure vom Volumgewicht 1.46, entstehen ölige Produkte. Auch soll man das Bromnaphthalin in die Säure fliessen lassen und nicht umgekehrt. Auf gute Kühlung bei der Nitriertung ist Werth zu legen.

Die Reaktionsmasse wurde über Nacht sich selbst überlassen, hierauf (krystallinischer Absatz und Lösung) in viel Wasser gegossen, die ausgeschiedene Nitrossubstanz abgewaschen, mit etwas Weingeist extrahirt und endlich getrocknet.

Derart ergaben sich auf 100 Theile Bromnaphthalin 110—120 Theile rohes Bromdinitronaphthalin.

Die höhere Nitrirung der Bromdinitronaphthaline gelingt am relativ besten, wenn man sowohl die concentrirte Salpetersäure als auch concentrirte Schwefelsäure in einem sehr grossen Ueberschusse (wenigstens 8 Theile von jeder Säure auf einen Theil Bromdinitroverbindung) anwendet. Durch eine Heruntersetzung des Betrags an concentrirter Salpetersäure und zwar ohne Aenderung der Schwefelsäuremenge nahm die Ausbeute namentlich an reinem Bromtetranitronaphthalin erheblich ab. — Auch ist zu erwähnen, dass Versuche mit farbloser rauchender Salpetersäure ganz erheblich bessere Resultate gegeben haben wie die Versuche mit rother respective noch Untersalpetersäure führender Säure.

Uebrigens erwies sich als zweckmässig das Nitrirgemisch auf nur 60° und zwar etwa 2½ bis 3 Stunden lang zu erwärmen, weil nämlich dann das Gemisch und das Wasserbad in ihrer Temperatur übereinstimmen und die Reaktion hiernach aufgehört hat.

Die Ausbeute an roher d. h. aus der Lösung in Salpeter-Schwefelsäure durch Wasser gefällter, ausgewaschener, später mit etwas Eisessig extrahirter und schliesslich getrockneter Bromtetranitroverbindung betrug 70—80 pCt. vom Gewicht des Bromnaphthalins und also auch nahezu von demjenigen der Bromdinitronaphthaline.

Das α -Bromtetranitronaphthalin musste vor seiner Ueberführung in Tetranitronaphthol stets umkrystallisirt werden, da die Reindarstellung des letztern Körpers und seiner Salze nur so gelang. Als Lösungsmittel diente immer warmes Benzol. Ungelöst blieb ein weisses Pulver (β -Bromtetranitronaphthalin). Aus dem Filtrat davon krystallisirte beim Erkalten α -Bromtetranitronaphthalin, aber die Mutterlaugen lieferten in der Regel keine Krystalle mehr oder doch nur wenig; sie hinterliessen beim Eindampfen viel klebrige, zähflüssige Substanz und bewirken wohl Schmierer, dass ein grosser Theil der Bromtetranitroverbindung nicht krystallisiren will.

Häufig betrug die Ausbeute an reinem Bromtetranitronaphthalin nicht mehr wie 20 pCt. vom Gewicht des Rohprodukts. Am relativ grössten war sie, wenn bei der II. Nitrirung farblose rauchende Salpetersäure gedient hatte. Auf das Bromnaphthalin bezogen, ergaben sich 15—20, anderseits (bei Anwendung von farbloser Salpetersäure) gegen 28 pCt. reine Bromtetranitroverbindung.

Uebrigens bleibe nicht unerwähnt, dass auch beim Nitriren des Bromnaphthalins ohne Weiteres durch Salpeter-Schwefelsäure (sehr grosser Ueberschuss) ein Produkt entstand, aus dem sich krystallisirtes Bromtetranitronaphthalin erhalten liess. Doch war die Ausbeute an dieser Verbindung noch weit geringer wie oben.

Das reine Bromtetranitronaphthalin wurde immer durch Sodalösung zersetzt.

Ausbeute an umkrystallisirtem, ganz reinem Tetranitronaphtol-Natrium circa 43 pCt. vom Gewicht des angewandten α -Bromtetranitronaphtalins oder 8—12 pCt. vom Gewichte des Bromnaphtalins.

Da grössere Ausbeuten an Tetranitronaphtol-Natrium, trotz vielfacher Versuche, nicht zu erzielen waren, so musste auf dessen Verwerthung als gelber Farbstoff Verzicht geleistet werden.

Um zu erfahren, in welchem Verhältnisse die Nitrogruppen der hier besprochenen Abkömmlinge des Naphtalins auf dessen beide Benzolkerne vertheilt sind, wurde durch Oxydation dieser Abkömmlinge versucht, Nitroptalsäuren zu erhalten.

Die meisten der bezüglichen Versuche sind von Herrn Labhardt, einige Ergänzungen dazu von Herrn Dr. Wójcik vorgenommen worden.

Als Oxydationsmittel diente verdünnte Salpetersäure vom Volumgewicht 1.15 oder 1.2 und kam in der Hauptsache das von Beilstein und Kurbatow benutzte Verfahren¹⁾ zur Anwendung.

Oxydation des α -Bromdinitronaphtalins.

Je 2 g der obigen Verbindung wurden mit 20 ccm verdünnter Salpetersäure erhitzt. Die Säure vom Volumgewicht 1.15 wirkte bei 150° nur sehr langsam; auch bei 175—180° währte es 20—30 Stunden, ehe alle feste Substanz verschwunden war. Rascher beziehungsweise bei der letzten Temperatur in etwa 10 Stunden verlief die Reaktion mit Säure vom Volumgewicht 1.2.

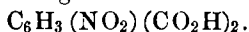
Im Versuchsrohr fand sich eine klare, grünlichgelbe Flüssigkeit. Dasselbe öffnete sich unter sehr starkem Druck, wobei unter anderem mit in Betracht kommt, dass ein Theil des organischen Körpers bei der hohen Temperatur vollständig zerstört wird.

Die saure Lösung wurde auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, hierauf das Eindampfen und Lösen wiederholt. Durch Bariumacetat entstand eine weisse, scheinbar amorphe Fällung. Sie wurde und zwar in Siedehitze in drei Fraktionen durchgeföhrt. Der Bariumgehalt der successiven Nieder schlägestimmte ungefähr auf denjenigen des Salzes einer Dinitroptalsäure. Aber die aus der Bariumverbindung durch Salzsäure abgeschiedene Säure schmolz ganz unregelmässig (160—180°), auch enthielt sie etwas Brom. Gefunden 6.7 pCt. Brom. Offenbar waren nicht nur ein sondern mehrere Körper entstanden. Doch lässt sich aus der Mischung eine einheitliche Substanz darstellen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 220.

Das Oxydationsprodukt wurde mit kaltem Wasser angerührt, einige Zeit stehen gelassen, dann die Flüssigkeit von ungelöster Verbindung abgossen, diese wieder wie vorhin ausgelaugt u. s. w., bis Alles gelöst war. Die verschiedenen Auszüge wurden jeder für sich bis zur Trockne verdampft und die Rückstände abermals wie oben mit Wasser behandelt. Derart ist es schliesslich gelungen, aus den schwerer löslichen Partien eine Verbindung darzustellen, welche aus ihrer warmen, wässerigen Lösung in hübschen, weissen Nadeln anschoss und bei 212° schmolz. Dies ist nun der gewöhnlich für die α -Nitrophtalsäure angegebene Schmelzpunkt. Nach neueren Untersuchungen schmilzt die reine Säure allerdings höher, erst bei 218 bis 219°. Wahrscheinlich liegt hier ein Fall von sogenannter physikalischer Isomerie vor, wie deren in den letzten Jahren manche beobachtet worden sind.

Die Verbrennung bestätigte die erwartete Formel:



	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	45.50	45.32 pCt.
Wasserstoff	2.37	2.59 »

Die in den Mutterlaugen der α -Nitrophtalsäure gebliebene bromhaltige Substanz liess sich nicht rein genug erhalten, um ihre Zusammensetzung sicher festzustellen. Auch war die Menge für umständliche Krystallisationsversuche zu gering.

Oxydation des β -Bromdinitronaphtalins.

Diese Verbindung wird noch schwieriger oxydirt als der α -Körper. Am besten dient Salpetersäure vom Volumgewicht 1.2. Auch hier fand schliesslich eine vollständige Lösung statt — zu einer dunkelgelben Flüssigkeit und öffneten sich die Röhren unter hohem Druck. Das Verfahren bei der Verarbeitung des Röhreninhalts blieb un geändert. Durch eine abgestufte Fällung mit Bariumacetat wurden drei weisse, scheinbar amorphe Niederschläge erhalten. Ihr Bariumgehalt entsprach angenähert demjenigen des Salzes einer Nitrophtalsäure.

	Berechnet	Gefunden	
Baryum	39.59	38.2	38.8 39.2 pCt.

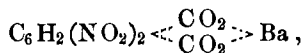
Das Bariumsalz wurde mit Salzsäure versetzt, die frei gewordene organische Säure mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Abdunsten des Aethers durch Krystallisiren aus Wasser gereinigt. Sie schmolz ebenfalls bei 212° und zeigte sich in der Krystallform identisch mit der aus dem α -Bromdinitronaphtalin erhaltenen Verbindung.

Die Ausbeute an Nitrophtalsäure war übrigens in beiden Fällen nur gering.

Oxydation des α -Bromtetranitronaphtalins und des
 α -Tetranitronaphtols.

Bei der Bromtetranitroverbindung genügt ein fünf- bis sechsstündiges Erhitzen mit Salpetersäure vom Volumgewicht 1.15 auf 150°, um die Oxydation zu vollenden. Der Röhreninhalt bestand in einer grünlichgelben, klaren Flüssigkeit. Bedeutender Druck durch Kohlendioxyd.

Die im Verlaufe des üblichen Verfahrens mit Bariumacetat in der Hitze ausgeführte successive Fällung lieferte vier weisse oder nur wenig gelbliche, blättrig krystallinische Niederschläge, welche sehr ange- nähert den Bariumgehalt des Salzes einer Dinitroptalsäure,



zeigten.

	Berechnet	Gefunden		
Barium	35.04	34.32	34.78	34.62
				34.69 pCt.

Das Bariumsalz wurde unter Anwendung von Salzsäure, dann Ausschütteln mit Aether auf freie Säure verarbeitet. Beim Abdunsten der Aetherlösung blieb eine feste, krystallinische Substanz zurück. Dieselbe wurde neuerdings in Aether aufgenommen, zur Lösung Ligroin gesetzt, bis eine starke Trübung eintrat. Bald sammelte sich auf dem Boden des Gefässes etwas gelbe Schmiere. (Dieselbe giebt, wenn sie abermals in Aether gelöst, dann mit Ligroin versetzt wird, eine weitere kleine Menge der in Folgendem beschriebenen Substanz.) Aus der abgessenen Flüssigkeit krystallisirten in der Regel sternförmig gestellte Nadeln bis Spiesse — nicht selten von bedeutender Länge, aber über Nacht wuchsen sie in grosse flache, farblose Prismen um, welche beim Liegen an der Luft in kurzer Zeit weiss und undurchsichtig wurden. Dieses Verhalten zeigt die Dinitroptalsäure, welche Beilstein und Kurbatow ¹⁾ bei der Oxydation des β -Dinitronaphtalins erhalten haben. Auch wurde der Schmelzpunkt ungefähr gleich, nämlich 227° statt 226° (Beilstein und Kurbatow) gefunden.

Ueberdies bestätigte die Analyse des Bromnitronaphtalinderivats, dass eine Dinitroptalsäure entstanden war.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	37.50	37.41 pCt.
Wasserstoff	1.56	1.86 »

In den Mutterlaugen von den Niederschlägen durch Bariumacetat liess sich, obschon keineswegs in jedem Falle, Pikrinsäure nachweisen. Auf Zusatz von Potaschelösung krystallisirte ihr Kaliumsalz in langen, gelben Nadeln. Die aus dem umkrystallisirten Salze dargestellte

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 226.

Säure schmolz bei 122° und hatte überhaupt alle Eigenschaften der Pikrinsäure.

Unter den Oxydationsprodukten der andern drei hier beschriebenen Bromnitronaphtaline war diese Säure nicht aufzufinden.

Um Vieles leichter als das α -Bromtetranitronaphtalin, und zwar noch unter 100°, wird das α -Tetranitronaphtol oxydirt.

Salpetersäure vom Volumgewicht 1.15 wirkte auf dieses Naphtol bezüglich dessen Natriumsalz auf dem Wasserbade nur langsam ein; auch nach viermaligem Abdampfen mit sehr überschüssiger Säure war ein Theil des Rückstandes in Wasser noch unlöslich. Dagegen reagierte die Säure vom Volumgewicht 1.2 in durchgreifender Weise. Der Verdampfungsrückstand bildete nach dem dritten Eindampfen mit solcher Säure eine gleichmässig gelbliche, krystallinische Masse, welche sich in Wasser so gut wie vollständig löste.

Die Lösung wurde mit überschüssigem Bariumacetat versetzt und erwärmt, wobei ein leicht gelblicher, krystallinischer Niederschlag entstand, aus dem sich in der oben beschriebenen Weise eine krystallisierende Säure erhalten liess. Diese Verbindung stimmte durchaus überein mit der Säure aus dem α -Bromtetranitronaphtalin, schmolz gleichfalls bei 227° und ist an der Identität der beiden Präparate nicht zu zweifeln.

Die Ausbeute an Dinitrophtalsäure aus dem α -Bromtetranitronaphtalin war nicht gerade bedeutend, aus dem α -Tetranitronaphtol dagegen sehr gross. Derart wurden z. B. auf 16 g Tetranitronaphtol-Natrium 7.8 g reine Dinitrophtalsäure erhalten.

Ihre Darstellung bietet daher, sobald α -Tetranitronaphtol zur Verfügung steht, gar keine Schwierigkeiten.

Oxydation des β -Bromtetranahtalins.

Diese Verbindung ist widerstandsfähiger wie der isomere α -Körper. Am besten verwendet man Salpetersäure vom Volumgewicht 1.2 und erhitzt 5—6 Stunden auf 165°. Die Versuchsröhren enthielten dann eine klare Flüssigkeit. Druck sehr bedeutend.

Durch eine abgestufte Fällung des wie üblich vorbereiteten Oxydationsproduktes in heisser, wässriger Lösung mit Baryumacetat wurden drei weisse, nadelig krystallinische Niederschläge erhalten. Auch hier entsprach der Metallgehalt demjenigen eines Dinitrophtalsäure-Bariums.

	Berechnet	Gefunden	
Barium	35.04	35.06	35.0 35.09 pCt.

Das Bariumsalz lieferte bei der üblichen Verarbeitung eine krystallisierende Säure. Sie löste sich leicht in Aether, Weingeist und

auch in Wasser. Wurde zur ätherischen Lösung Ligroïn bis zur beginnenden Trübung gesetzt, so krystallisirten lange, feine, farblose und meistens zu Büscheln gestellte Nadeln. Dagegen entstanden, wenn eine nur wenig Ligroïn enthaltende Lösung in Aether langsam abdunstete, derbere Krystalle — Spiesse bis Prismen. Schmelzpunkt constant 200°.

Die Analyse bestätigte, dass eine neue, bis jetzt noch unbekannte Dinitroptalsäure, $C_6H_2(NO_2)_2(CO_2H)_2$, entstanden war.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	37.50	37.25	37.25 pCt.
Wasserstoff	1.56	1.89	1.78 »
Stickstoff	10.93	10.94	— »

Der Umstand, dass bei der Oxydation sowohl der beiden dinitrirten als auch tetranitrirten Bromnaphthaline die eine Hälfte der Nitrogruppen austritt, während die andere Hälfte in Form einer Mononitro- bezüglich von Dinitroptalsäuren zurückbleibt, ist wohl Beweis genug, dass die Nitrogruppen auf die zwei Benzolkerne im Molekül genannter Naphthalinkörper gleichmässig vertheilt sind.

Das Brommononitronaphthalin aus Bromnaphthalin enthält nun, wie schon bekannt, beide Substituenten (für Wasserstoff) in α -Stellung und zwar in demselben Kern.

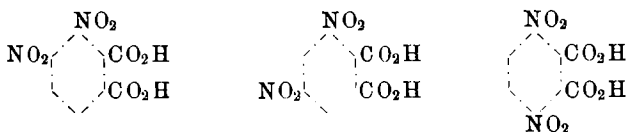
Wohl sehr wahrscheinlich entsteht der obige Brommonitrokörper als Durchgangsprodukt auch bei der besprochenen Dinitrirung des Bromnaphthalins und würde daraus im Zusammenhang mit Früherem (α -Mononitroptalsäure aus beiden Bromdinitronaphthalinen) folgen, dass sämtliche Substituenten im Molekül der beiden isomeren Bromdinitronaphthaline α -Stellung inne haben.

Das eben Gesagte gilt natürlich auch für diejenigen Substituenten im Molekül der Bromtetranitronaphthaline, welche in demjenigen der Bromdinitroverbindungen schon enthalten waren.

Die Substituenten im bromhaltigen Kern der beiden isomeren Bromtetranitrokörper müssen wohl übereinstimmend an einem β - und zwei α -Orten vorkommen; auch wäre möglich, dass die zwei Nitrogruppen zu einander (also auch zum Bromatom) die gleiche Stellung hätten. Das Letztere trifft natürlich nicht zu für die Nitrogruppen im bromfreien Kern der Bromtetranitronaphthaline, da ja diese, wenn oxydirt, zwei verschiedene Dinitroptalsäuren liefern.

Um über die Strukturverhältnisse der Dinitroptalsäuren und also auch über die Stellung der Nitrogruppen zu einander Aufschluss zu erhalten, wurde versucht aus jenen Säuren durch Reduktion Diamidosäuren, aus diesen durch Destillation mit Natronkalk Phenylendiamine zu erhalten.

Da nun das Para- und ebenso das Metaphenylendiamin nur aus je einer Diamidophthalsäure entstehen kann, so wäre die Constitution der Dinitrophthalsäuren bei Erlangung der obigen Diamine ohne Weiteres festgestellt; aber auch die Gewinnung von *o*-Phenylendiamin würde einen sichern Schluss gestatten, so bald man sich erinnert, dass sicher die eine der zwei Nitrogruppen in Orthostellung vorkommt (α -Nitrophthalsäure aus beiden Bromdinitronaphtalinen).



An Hand schon bekannter Thatsachen war übrigens keineswegs unwahrscheinlich, dass bei der Reduktion der Dinitrosäuren nur vorübergehend Diamidophthalsäuren, weiter aber unter Entwicklung von Kohlendioxyd Diamidbenzoësäuren entstehen würden.

Vorläufige Reduktionsversuche an den isomeren Dinitrophthalsäuren mit Zinn und Salzsäure, welche bei vorgelegtem Barytwasser in einem Wasserstoffstrom ausgeführt wurden, ergaben in der That, dass Kohlendioxyd in reichlicher Menge entsteht.

Reduktion der Dinitrophthalsäure vom Schmelzpunkt 227°.

Die Dinitrosäure wurde mit dem doppelten Gewicht Zinngranalien und überschüssiger, concentrirter Salzsäure erwärmt. Bald erfolgte eine heftige, rasch verlaufende Reaction. Aus der filtrirten nur wenig gelblichen Lösung fällte eingeleiteter Chlorwasserstoff in reichlicher Menge feine Nadeln einer zinnhaltigen Verbindung, welche abgesogen, dann in Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff entzinnnet wurde. Das nahezu farblose und vorerst stark concentrirte Filtrat schied auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak, dann Essigsäure einen krystallinischen Körper ab. Derselbe löste sich in kochendem Wasser und krystallisirte daraus beim Erkalten in langen, fast weissen Nadeln.

Schmelzpunkt der Nadeln circa 239°, während Griess¹⁾ für die Diamidbenzoësäure aus der gewöhnlichen oder symmetrischen Dinitrobenzoësäure ($\text{CO}_2 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 5$) ungefähr 240° angiebt.

Auch die übrigen Eigenschaften des Naphtalinderivats stimmten zu dieser Säure, so wurde die sehr verdünnte wässrige Lösung durch etwas salpetrige Säure (Kaliumnitrit und verdünnte Schwefelsäure) intensiv gelb gefärbt.

Die Destillation des Präparats mit Natronkalk lieferte ein nahezu farbloses Oel, welches aber an der Luft rasch dunkelte, in Säuren

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 154, 325.

leicht sich löste und mit salpetriger Säure auch bei ausserordentlicher Verdünnung unter intensiver Gelbfärbung reagierte.

Auf weitere Versuche musste aus Mangel an Material verzichtet werden. Doch ist wohl unzweifelhaft, dass *m*-Phenylendiamin entstanden war.

Reduktion der Dinitroptalsäure vom Schmelzpunkt 200°.

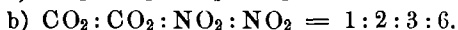
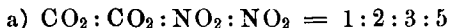
Die Reduktion wurde ganz so ausgeführt wie bei der isomeren Dinitroptalsäure, auch das Reduktionsprodukt in ähnlicher Weise isoliert.

Dasselbe erinnerte durchaus an die *p*-Diamidobenzoësäure ($\text{CO}_2 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4$). Aus einer Mischung von Weingeist und Wasser umkrystallisiert, bildete es kurze, etwas bräunlich gefärbte Nadeln bis Prismen, welche gegen 200° sich stark schwärzten, so dass ein Erkennen des Schmelzpunkts nicht möglich war.

Bei der Destillation des Produkts mit Natronkalk wurde eine schwach röthliche, feste Verbindung erhalten, welche den Schmelzpunkt des *p*-Phenylendiamin 140° zeigte. Auch entwickelte sie beim Erwärmen mit Eisenchloridlösung in hohem Grade den Geruch nach Chinon. Der ätherische Auszug hinterliess einige wie Chinon riechende Nadelchen. Beim Schütteln der Aetherlösung mit Lauge färbte sich diese braun, aber durch Säure wurde sie wieder farblos (Reaktion auf Chinon).

Hiernach war Chinon und also zuvor *p*-Phenylendiamin gebildet worden.

Da nun, wie bereits hervorgehoben wurde, aus nur einer Dinitroptalsäure *m*- oder *p*-Phenylendiamin zu erhalten ist, so ergeben sich für die Strukturverhältnisse a) der bei 227° b) bei 200° schmelzenden Dinitroptalsäure folgende Ausdrücke:



Damit sind natürlich auch die Stellungen der Nitrogruppen im bromfreien Kern der beiden Bromtetranitronaphtaline durchaus bestimmt.

Zusammenfassung.

1. Bromdinitronaphtalin liefert, mit rauchender Salpetersäure in der Kälte behandelt, zwei Bromdinitronaphtaline. Die α -Verbindung schmilzt bei 170.5°, die β -Verbindung bei 143°.

2. α - und β -Bromdinitronaphtalin gehen beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure in je eine Bromtetranitroverbindung über. Das α -Bromtetranitronaphtalin schmilzt bei 189°, die β -Verbindung bei 243°.

3. α -Bromtetranitronaphtalin wird von warmer Soda- oder Pottaschelösung unter Hervorgehen der Natrium- beziehungsweise Kaliumverbindung eines Tetranitronaphtols gelöst. Das Naphtol kann durch Salzsäure abgeschieden, aus Eisessig oder Benzol umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt 180° . Dasselbe bildet mit Metallen schön gefärbte und meistentheils gut krystallisierende Salze.

Durch Ammoniak und Anilin geht das α -Bromtetranitronaphtalin leicht in das α -Tetranitronaphtylamin beziehungsweise α -Tetranitronaphtylphenylamin über.

4. Die Darstellung von reinem β -Tetranitronaphtol aus dem β -Bromtetranitronaphtalin ist nicht gelungen, aber mit Ammoniak und Anilin reagirt der Bromnitrokörper nicht anders wie die isomere α -Verbindung.

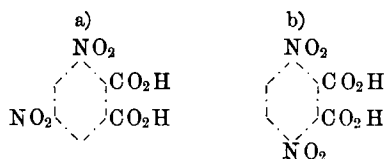
5. Das α - und ebenso das β -Bromdinitronaphtalin wird beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure im zugeschmolzenen Glasrohre unter Hervorgehen der gewöhnlichen oder α -Mononitrophthalsäure oxydirt.

6. Das α -Bromtetranitronaphtalin giebt unter solchen Verhältnissen eine Dinitrophthalsäure vom Schmelzpunkt 227° , welche durch Zinn und Salzsäure in die gewöhnliche Diamidobenzoësäure übergeht. Diese lieferte, mit Natronkalk destillirt, Metaphenylendiamin.

Besonders leicht und ausgiebig entsteht die obige Dinitrophthalsäure aus dem α -Tetranitronaphtol — schon beim Erwärmen desselben mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade.

Durch Oxydation des β -Bromtetranitronaphtalins erhält man eine neue Dinitrophthalsäure mit dem Schmelzpunkt 200° . Aus ihr entsteht durch Reduktion eine Diamidobenzoësäure, welche bei der Destillation mit Natronkalk Paraphenylendiamin liefert.

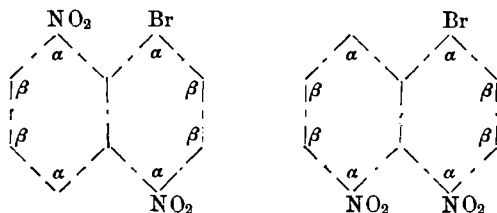
Der a) bei 227° b) bei 200° schmelzenden Dinitrophthalsäure kommen offenbar folgende aufgelöste Formeln zu:



7. Die Nitrogruppen der beiden Bromdinitro- und ebenso Bromtetranitronaphtaline sind, wie erwähnte Oxydationsergebnisse zeigen, auf die zwei Benzolkerne im Molekül dieser Körper gleichmässig vertheilt.

Die Nitrogruppe im bromfreien Kern wie des α - so des β -Bromdinitronaphtalins findet sich in α -Stellung (Oxydationsprodukt α -Mononitrophthalsäure). Auch die Wasserstoffsubstituenten im bromhaltigen Kern obiger Verbindungen haben sehr wahrscheinlich α -Stellungen,

weil nämlich die Substituenten im Molekül des Brommonitronaphtalins aus Bromnaphtalin, wie schon bekannt, an zwei α -Orten und zwar innerhalb desselben Kerns vorkommen. Hiernach würde die Isomerie der beiden Bromdinitronaphtaline auf einer abweichenden Gruppierung ihrer drei Substituenten an den α -Orten beruhen.



Das α -Bromtetranitronaphtalin enthält die zwei Nitrogruppen seines bromfreien Kerns zu einander in der Meta-, das β -Bromtetranitronaphtalin in der Parastellung (s. Dinitrophtalsäuren). Ausserdem müssen die Substituenten im bromhaltigen Kern der isomeren Bromtetranitrokörper, wie aus den Beziehungen dieser zu den Bromdinitronaphtalinen folgt, auf einen β - und zwei α -Orte vertheilt sein. Die Gruppierung kann vollständig übereinstimmen oder aber ein weiterer Grund der Isomerie sein.

Universität Zürich, 1882.