

In seinen Eigenschaften und Lösungsverhältnissen ist es dem von Graebe und Liebermann<sup>1)</sup> dargestellten analog und giebt mit Natron auch eine violette Schmelze. Doch werde ich noch genauer untersuchen, ob hierbei ein glatter Uebergang in Alizarin stattfindet, da dies für die Beurtheilung der Stellung der Chloratome in obigem Bichloranthrachinon von Wichtigkeit ist.

#### Octochloranthrachinon.

In der Absicht, Tetrachlorbenzol (1, 2, 3, 4) durch Destillation von tetrachlorphtalsaurem Kalk zu erhalten, erhitzte ich in einer Röhre im Verbrennungsofen das völlig trockene Kalksalz, es sublimirte in geringer Quantität ein gelber Körper, der in Alkalien unlöslich war, dagegen sich durch Benzol, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff leicht aufnehmen liess und aus der Lösung durch Alkohol in feinen, verfilzten Härchen gefällt wurde. Sein Schmelzpunkt ist nicht exakt, er beginnt bei 210° zu erweichen und wird bei 235 zuerst ganz flüssig. Die sehr geringe Menge Substanz, die ich besass, gab mir bei der Analyse Zahlen, die nur auf Octochloranthrachinon stimmen können:

|   |            |
|---|------------|
| Ber. für C <sub>14</sub> Cl <sub>8</sub> O <sub>2</sub> | Gefunden   |
| Cl 58.63  | 57.30 pCt. |

Dies Resultat stimmt mit der kürzlich von Panocotovits<sup>2)</sup> veröffentlichten Bildung von Anthrachinon überein, nur konnte ich die Bildung von anderen Produkten neben dem Octochloranthrachinon nicht bemerken, während O. Miller bei der Destillation des gewöhnlichen phtalsauren Kalkes eine Reihe anderer Körper erhalten hat.

Genf. Universitätslaboratorium.

#### 292. C. Graebe und Ad. Drews: Ueber Dinitro- $\beta$ -naphtol.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Wallach und Wichelhaus haben  $\beta$ -Naphtol in alkoholischer Lösung nitrirt und ein Binitroderivat erhalten. Die Darstellungsweise ist aber eine umständliche und wenig ergiebige. Diesem Umstand ist es wohl auch zuzuschreiben, dass dieser Körper noch wenig studirt ist. Wir haben nun gefunden, dass ein Dinitro- $\beta$ -naphtol von demselben Schmelzpunkt leicht aus  $\beta$ -Naphtylamin erhalten werden kann.

<sup>1)</sup> Ann. Supp. VII, 283.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 312.

50 g  $\beta$ -Naphtylamin wurden unter Zusatz von 30—35 ccm Salzsäure (1.19) in 1 L heissem Wasser gelöst und nach dem Abkühlen auf 30—40° mit einem Gemisch von 100 g concentrirter Schwefelsäure und 1 L Wasser versetzt und dann die Flüssigkeit, in der das schwefelsaure Salz suspendirt ist, bis auf 3 L mit Wasser verdünnt. Nach dem Abkühlen auf etwa 15° wurden 25 g Natriumnitrit in Wasser gelöst zugegeben. Es tritt in kürzester Zeit vollständige Lösung ein. Die Flüssigkeit wird dann mit 400 ccm Salpetersäure (1.35) gekocht. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung scheidet sich aus der heissen Lösung sofort das Dinitronaphtol aus.

Dasselbe wurde zur Reinigung in verdünnter Kalilauge gelöst. Aus dem krystallisirten Salz erhält man durch Zersetzen mit Salzsäure das Dinitronaphtol sofort rein. Es besitzt die von Wallach und Wichelhaus angegebenen Eigenschaften. Wir fanden den Schmelzpunkt bei 194°.

| Ber. für $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$ |       | Gefunden   |
|--------------------------------|-------|------------|
| C                              | 51.24 | 51.52 pCt. |
| H                              | 2.55  | 2.84 »     |

Das Kaliumsalz,  $C_{10}H_5(NO_2)_2OK + 2H_2O$ , krystallisirt in gelben Nadeln. Es verliert das Krystallwasser schon nach und nach im Exsiccator rasch bei 100° und nimmt dann eine zinnberrothe Farbe an.

|   | Berechnet | Gefunden |            |
|---|-----------|----------|------------|
|   |           | I.       | II.        |
| K | 14.34     | 14.44    | 14.52 pCt. |

Das Natriumsalz gleicht dem Kalisalz und ist etwas löslicher. Beide Salze färben Wolle und liefern denselben gelben Farbenton wie Naphtalingelb.

Das Silbersalz,  $C_{10}H_5(NO_2)_2OAg$ , wurde aus dem Kaliumsalz erhalten; es ist noch schwerer löslich wie letzteres. Es ist intensiv gelblich roth gefärbt.

|    | Berechnet | Gefunden   |
|----|-----------|------------|
| Ag | 31.67     | 31.59 pCt. |

#### Oxydation des Dinitro- $\beta$ -naphtols.

Während Naphtalingelb durch Oxydation in Phtalsäure verwandelt wird, liefert das Binitroderivat des  $\beta$ -Naphtols die  $\beta$ -Nitroptalsäure (1, 2, 4), und zwar erhält man dieselbe sowohl bei Oxydation mit Kaliumpermanganat als bei Anwendung von Salpetersäure. Die erhaltene Nitroptalsäure schmilzt gegen 160°, ihr Anhydrid bei 114° und der Aethyläther bei 33°. Die Eigenschaften stimmen mit denen, die O. Miller für  $\beta$ -Nitroptalsäure angiebt. Der Aether wurde analysirt.

|   | Berechnet<br>für $C_6H_3(N O_2)C O_2 C_2H_5)_2$ | Gefunden |            |
|---|---|----------|------------|
|   |   | I.       | II.        |
| C | 53.93   | 53.76    | 53.13 pCt. |
| H | 4.86  | 5.20     | 4.86 »     |

Beim Nitriren des  $\beta$ -Naphthols tritt daher in jeden der beiden Ringe des Naphthalins eine Nitrogruppe und nimmt diejenige, welche in den Ring eintritt, der kein Hydroxyl enthält, die  $\beta$ -Stellung ein. Ob die andere Nitrogruppe der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Reihe angehört, bleibt noch zu ermitteln.

### Dinitro- $\beta$ -naphthylamin.

Da obige Säure die eine Nitrogruppe in der  $\beta$ -Stellung enthält, so erschien es möglich, durch Elimination des Hydroxyls und des zweiten Radikals,  $NO_2$ , zu dem bisher noch unbekanntem  $\beta$ -Nitronaphtalin zu gelangen. Wir haben bisher die Versuche bis zur Darstellung des Dinitro- $\beta$ -naphthylamins und eines neuen Dinitronaphtalins durchgeführt und hoffen aus letzterem das  $\beta$ -Nitronaphtalin zu erhalten.

Aus dem Dinitronaphtol stellten wir zuerst durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodäthyl den Aethyläther,  $C_{10}H_5(N O_2)_2O C_2H_5$ , dar, welcher bei  $138^\circ$  schmilzt, sich in Alkohol leicht löst und in hellgelben Nadeln krystallisirt. In zugeschmolzenen Röhren bei  $100^\circ$  war die Ausbeute besser als beim Erhitzen am Rückflusskühler. Durch Erhitzen mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak auf  $140^\circ$  entsteht ein Dinitro- $\beta$ -naphthylamin, welches in Wasser, Alkohol und Benzol sehr schwer löslich ist und bei  $238^\circ$  schmilzt.

|   | Ber. für $C_{10}H_5(N O_2)_2NH_2$ | Gefunden   |
|---|-----------------------------------|------------|
| N | 18.03                             | 17.94 pCt. |

Dieses Dinitro- $\beta$ -naphthylamin wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst, und der auf Wasserzusatz entstehende Brei mit einer Lösung von Natriumnitrit behandelt und dann mit Alkohol erwärmt. Die Reaktion verlief glatt und gab eine ziemlich gute Ausbeute, während Liebermann und Hammerschlag angeben, dass Dinitro- $\alpha$ -naphthylamin schwierig in Dinitronaphtalin überzuführen ist.

Das neue Dinitronaphtalin ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in hellgelben Nadeln. Es schmilzt bei  $161.5^\circ$ . Da es die beiden Nitrogruppen in beiden Kernen enthält und die eine die  $\beta$ -Stellung einnimmt, so entspricht es, wie zu erwarten, keinem der bekannten Dinitronaphtaline.

|   | Berechnet | Gefunden |            |
|---|-----------|----------|------------|
| C | 55.03     | 55.09    | 55.47 pCt. |
| H | 2.75      | 2.92     | 2.91 »     |
| N | 12.84     | 12.67    | — »        |

Genf, Universitätslaboratorium.