

Dehydrobenzyloxanthranol,  $C_{21}H_{14}O$ .

In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich Benzyloxanthranol mit violettrother Farbe; beim Erhitzen wird die Farbe intensiver.

Das Benzyloxanthranol erleidet dabei eine Wasserabspaltung. Die Umwandlungstemperatur liegt bei circa  $70^{\circ}$ . Am besten erhitzt man 1 Theil Benzyloxanthranol mit 3 Theilen Schwefelsäure bei eingetauchtem Thermometer so lange, etwa 10 Minuten, auf diese Temperatur, als die Intensität der Färbung noch zunimmt, ohne dass Missfärbung eintritt. Nach beendeter Reaction lässt man erkalten, giesst die Mischung in wenig Alkohol und fällt mit Wasser. Dadurch erhält man einen gelben krystallinischen Niederschlag, welcher mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, in prachtvollen langen, gelben Nadeln erhalten wird. Die Substanz schmilzt bei  $127^{\circ}$  und ist leicht in Alkohol und Eisessig löslich. Zur Analyse wurde sie bei  $105^{\circ}$  getrocknet.

	Gefunden		Berechnet für $C_{21}H_{14}O$
	I.	II.	
C	89.33	89.08	89.36 pCt.
H	5.31	5.38	4.96 »

Diese Substanz schliesst sich also dem von Liebermann beim Amyloxanthranol beschriebenen Dehydroproduct an. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig liefert sie glatt Anthrachinon; mit Jodwasserstoffsäure giebt sie ein krystallisirtes Reductionsproduct.

Ich beabsichtige diese Substanz nach den Ferien genauer zu studiren.

Org. Laborat. der Techn. Hochschule zu Berlin.

#### 427. H. W. Salomonson: Ueber die Nitrophenyl- paraconsäuren.

(Eingegangen am 5. August.)

Die Nitronaphtole, deren Constitution mit Sicherheit festgestellt ist, enthalten beide Substitutionen in demselben Kern, nämlich das von Andreoni und Biedermann<sup>1)</sup> aus dem Nitroacetnaphtalid dargestellte, vom Schmelzpunkt  $164^{\circ}$ , nach den Untersuchungen von Liebermann und Dittler<sup>2)</sup> in der  $\alpha$ - $\alpha$ -Stellung, das bei  $128^{\circ}$  schmelzende der letztgenannten Autoren in der  $(OH:NO_2)$   $\alpha$ - $\beta$ -Stel-

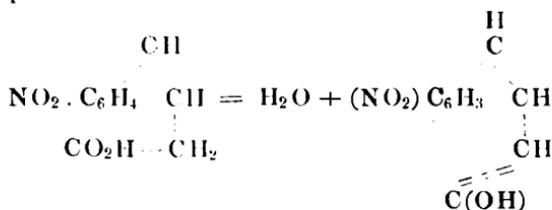
<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 342.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 183, 230.

lung und das von Stenhouse und Groves<sup>1)</sup> gewonnene nach Liebermann und Jacobson's<sup>2)</sup> Versuchen in der  $\beta$ - $\alpha$ -Stellung.

Ein viertes, von Lellmann<sup>3)</sup> dargestelltes Nitronaphtol vom Schmelzpunkt 116° ist in Bezug auf seine Stellung noch unbekannt.

Um nun zu solchen Nitronaphtolen zu gelangen, welche beide Substituenten in getrennten Kernen enthalten, veranlasste mich Herr Prof. Liebermann zu versuchen, ob die schöne Synthese des  $\alpha$ -Naphtols von Fittig und Erdmann<sup>4)</sup> sich nicht zur Darstellung von Nitronaphtol, sowie allgemein solcher substituierter Naphtole verwenden liesse, welche das Hydroxyl in einem anderen Kern als die übrigen Substituenten hätten. Hierbei konnte die Nitrophenylparaconsäure resp. die Nitrophenylisocrotonsäure in folgender Weise zu einem Nitro- $\alpha$ -naphtol führen:



Als erste Aufgabe ergab sich die Darstellung der Nitrophenylparaconsäure. Zunächst führte ich daher die Perkin'sche Reaction, wie sie von Jayne<sup>5)</sup> umgeändert ist, mit Metanitrobenzaldehyd aus. Derselbe wurde mit gleichen Molekülen bernsteinsäurem Natron und Essigsäureanhydrid auf dem Oelbade bei 125° 4 Stunden lang erhitzt.

Die Masse bräunt sich unter Kohlensäureentwicklung und die Reaction verläuft ähnlich wie bei dem nicht nitrirten Aldehyde. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser gekocht, wobei nur wenig Harz zurückblieb, und die filtrirte wässrige Lösung zur Entfernung eines bisher nicht näher untersuchten Nebenproducts mit Aether ausgeschüttelt.

#### Metanitrophenylparaconsäure.

Die mit Aether ausgeschüttelte wässrige Lösung wurde nun mit Salzsäure versetzt, wobei ein dicker flockiger, hellgelblicher Niederschlag entstand. Dieser bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle eine völlig farblose, krystalli-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 189, 153.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 211, 136.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 109.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 227, 242.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. 216, 113.

nische Verbindung, welche sich als eine Säure vom Schmelzpunkt  $171^{\circ}$  erweist, die den Analysen zufolge Metanitrophenylparaconsäure ist.

	Ber. für $C_{11}H_9NO_6$	Gefunden
C	52.58	52.70 pCt.
H	3.58	3.89 »
N	5.57	5.91 »

#### Paranitrophenylparaconsäure.

Mit dem Paranitrobenzaldehyd wurde derselbe Versuch angestellt. Die Reaction verläuft ebenso, nur scheint der Paranitrobenzaldehyd schwerer angreifbar, denn selbst bei fünfstündigem Erhitzen auf  $150^{\circ}$  scheidet sich aus dem heissen wässerigen Auszug des Reactionproductes noch eine beträchtliche Menge unveränderten Aldehyds aus.

Diese wurde abfiltrirt und die blaue wässerige Lösung wie vorher behandelt. Ich erhielt so eine Säure, welche aus Wasser umkrystallirt constant bei  $161^{\circ}$  schmolz, zur weiteren Reinigung aber noch mit Schwefelkohlenstoff extrahirt wurde, wobei der Schmelzpunkt sich um  $2^{\circ}$  erhöhte. Diese Säure (Schmelzpunkt  $163^{\circ}$ ) hat die Zusammensetzung der Paranitrophenylparaconsäure.

	Ber. für $C_{11}H_9NO_6$	Gefunden
C	52.58	52.86 pCt.
H	3.58	3.87 »
N	5.57	5.55 »

Ich versuchte nun, diese Nitrophenylparaconsäuren in Nitronaphtol überzuführen, jedoch stellten sich bis jetzt dieser Condensation Schwierigkeiten entgegen.

Die Säuren verkohlen bei der Destillation vollständig und nur einige Tropfen eines harzigen Oeles, welches nicht zu einer weiteren Untersuchung einlud, gingen über. Gegen Mineralsäuren sind die nitrirten Säuren viel widerstandsfähiger als die Phenylparaconsäure selbst.

Erdmann<sup>1)</sup> hat gefunden, dass verdünnte Schwefelsäure aus Phenylparaconsäure das Butyrolacton bildet, indem Kohlensäure abgespalten wird, während concentrirte Schwefelsäure sie in eine gelbe Säure umwandelt, die bisher noch nicht weiter untersucht ist.

Die Para- und die Metanitrophenylparaconsäure lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe und können damit sogar erwärmt werden, ohne dass eine Einwirkung stattfindet. Wasser fällt die Säuren unverändert wieder aus. Beim stärkeren Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wurde lediglich Verkohlungs beobachtet.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 238, 177.

Ich versuchte daher ferner, die Condensation mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre auf  $200^{\circ}$  zu bewerkstelligen, erhielt aber auch dabei die Säuren unverändert zurück. Ich beabsichtige, diese Versuche nach den Ferien in der Hoffnung weiterzuführen, dass die Condensation vielleicht leichter bei anderen Substituenten als der Nitrogruppe und bei Anwendung der substituirten Phenylisocrotonsäure gelingen wird.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

#### 428. C. Heydrich: Ueber Triphenylamin.

(Eingegangen am 5. August.)

Im diesseitigen Laboratorium hat Hr. Clemens Kleber<sup>1)</sup> die Beobachtung gemacht, dass das von Merz und Weith<sup>2)</sup> aus Diphenylamin, Kalium und Brombenzol dargestellte Triphenylamin sich auch ebenso gut unter Anwendung von Natrium darstellen und daher leicht auch in etwas grösserer Menge gewinnen lässt. Für das Natrium liegt die Reactionstemperatur etwas höher wie für das Kalium, im Allgemeinen fanden Kleber und ich folgendes Darstellungsverfahren zweckmässig:

40 g Diphenylamin werden in einem Kolben im Sandbade zum Sieden gebracht und 3 g Natrium sehr allmählich in die kochende Flüssigkeit eingetragen, in der es sich unter Wasserstoffentwicklung löst. Obwohl zur Umwandlung des gesammten Diphenylamins in Diphenylaminnatrium die doppelte Menge Natrium erforderlich wäre, darf man die angegebene Quantität doch nicht überschreiten, da sonst Verkohlung der Masse eintritt. Nachdem das Natrium gelöst ist, lässt man zu der etwa  $300^{\circ}$  heissen Mischung langsam 21 g Brombenzol hinzulaufen und kocht zur Vollendung der Reaction noch etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde lang. Die flüssige, fast schwarze Masse wird nun von dem Bodensatz von Bromnatrium in eine tubulirte Retorte abgegossen und fractionirt destillirt. Es geht zuerst viel unverändertes Diphenylamin und dann ein über  $360^{\circ}$  siedendes Destillat über, welches für sich aufgefangen wird und beim Erkalten erstarrt. Durch zweimaliges Um-

<sup>1)</sup> Gefällige Privatmittheilung.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 1514.