

78. M. Ilinski: II. Ueber das Dinitrosonaphtalin.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Januar¹⁾ von Hrn. Liebermann.)

In der vorstehenden Mittheilung habe ich gezeigt, dass das *o*-Naphtalin- α -oxim- β -imid in alkalischer Lösung durch Ferricyankalium oder Brom mit Leichtigkeit in das Anhydrid $C_{10}H_6N_2O$ übergeht. Um zu entscheiden, ob dabei eine intermediäre Bildung des entsprechenden Hydrats, $C_{10}H_6(NO_2)_2$, des *o*-Naphtalindioxims stattfindet, oder ob der Oxydationsprocess direct durch die Wegnahme zweier Wasserstoffatome vor sich geht ($C_{10}H_6 \left\{ \begin{smallmatrix} NO & H \\ & N \end{smallmatrix} + O = C_{10}H_6N_2O + H_2O$), habe ich das Verhalten des Dioxims selbst gegen alkalische Lösungen von Ferricyankalium oder Brom untersucht. Wenn die Verbindung dabei kein Anhydrid, sondern etwas anderes lieferte, so war der Beweis der directen Oxydation erbracht. Das ist in der That der Fall. Löst man das *o*-Naphtalindioxim in verdünnter Kalilauge und versetzt die klare Flüssigkeit mit einer alkalischen Ferricyankaliumlösung, so werden augenblicklich gelbe Flocken gefällt. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen krystallisirt man den Körper aus heissem Alkohol um, woraus er beim Erkalten in langen, blassgelben Nadeln herauskommt. Schmelzpunkt 127° . Die Analyse lieferte Zahlen, welche nicht auf das erwartete Dinitronaphtalin, sondern auf einen um zwei Sauerstoffatome ärmeren Körper stimmten.

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{10}H_6(NO_2)_2$	$C_{10}H_6(NO_2)_2$
C	64.81	64.51	55.05 pCt.
H	3.59	3.22	2.75 »
N	14.88	15.05	12.84 »

Das Dinitrosonaphtalin ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, heissem Lignoïn und Aether, leicht löslich in heissem Benzol, woraus es durch Lignoïn in feinen Nadeln abgeschieden wird. Aus Lignoïn krystallisirt der Körper beim Einengen der Lösung in farblosen Nadeln aus. Mit Wasserdämpfen ist die Verbindung leicht flüchtig und stellt dann ebenfalls farblose Nadeln dar. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit gelber Farbe auf.

Da, wie Goldschmidt gezeigt hat²⁾, das Dioxim in alkalischer Lösung sehr leicht in das Anhydrid übergeht, letzteres aber, wovon ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugt habe, selbst in der Siedehitze gegen alkalische Ferricyankaliumlösung beständig ist,

¹⁾ Vor dem Einlaufen der in Heft 2 dieses Jahrgangs abgedruckten, denselben Gegenstand behandelnden Arbeit von Koreff.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2066.

schien es mir nicht unmöglich zu sein, dass das Oxydationsproduct des Dioxims eventuell ein schwer zu trennendes Gemisch von Dinitronaphtalin und dem Anhydrid $C_{10}H_6N_2O$ sei. Das Anhydrid ist in kaltem Alkohol und Aether leicht löslich; daher wurde die analysirte Substanz nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und mit Aether gewaschen. Jedoch blieben die Eigenschaften des Rückstandes, wie auch seine Zusammensetzung, unverändert.

	Gefunden
C	65.02 pCt.
H	3.52 »

Die durch Oxydation von *o*-Naphtalindioxim mit alkalischer Bromlauge dargestellte Verbindung erwies sich als bromfrei und in allen Punkten mit der durch Ferricyankalium erhaltenen identisch.

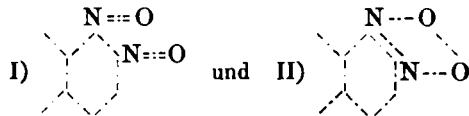
	Gefunden
C	64.63 pCt.
H	3.58 »
N	14.92 »

Die Kenntniss eines Dinitronaphtalins von bestimmt sicherer Ortho- α - β -Stellung würde diestellungsfrage der bekannten Dinitronaphtaline resp. Naphtylendiamine wesentlich aufklären. Es ist mir bis jetzt weder gelungen, das *o*-Naphtalindioxim, noch das Dinitronaphtalin zu Nitrokörpern zu oxydiren. Gegen alkalisches Ferricyankalium ist das Dinitronaphtalin auch in der Siedehitze beständig; verdünnte Salpetersäure oxydirt, so weit ich bis jetzt untersucht habe, das Dioxim ebenfalls zu Dinitronaphtalin.

	Gefunden
C	64.87 pCt.
H	3.65 »

Ich gedenke jedoch neue Versuche in dieser Richtung anzustellen.

Dem Körper $C_{10}H_6(NO)_2$ könnten zwei Constitutionsformeln zukommen:



Besässe die Verbindung die Formel I, so wäre sie dem Nitronaphtalin von Baeyer ¹⁾ analog constituirte. Darnach dürfte man eine gewisse Aehnlichkeit beider Verbindungen erwarten, die jedoch nicht vorhanden zu sein scheint. Das Nitronaphtalin ist wenig, der Körper $C_{10}H_6(NO)_2$ dagegen sehr beständig. Die erste Verbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, reagirt in bekannter

¹⁾ Diese Berichte VII, 1639 und VIII, 615.

Weise gegen Anilin und giebt die blaue Liebermann'sche Reaction; das Dinitrosonaphtalin wird mit concentrirter Schwefelsäure mit blassgelber Farbe gelöst und scheint weder gegen essigsäures Anilin noch Phenol und Schwefelsäure in erwünschter Weise zu reagiren. Es scheint demnach, dass die durch die Formel II ausgedrückte Constitution des neuen Körpers mehr Wahrscheinlichkeit habe. Die Verbindung stände dann zwischen den Nitro- und Azoxykörpern.

Ich gedenke auch andere Dioxime in ihrem Verhalten gegen verschiedene Oxydationsmittel zu untersuchen.

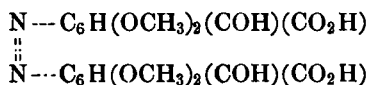
Berlin, Organisches Laboratorium der techn. Hochschule.

79. C. Liebermann: Ueber Azooptionsäure und einen neuen Indigoabkömmling.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

[Vorläufige Mittheilung.]

Von der Nitroptionsäure hat ihr Entdecker Prinz ¹⁾ gezeigt, dass sie bei der Reduction mit Zinnchlorür nicht die erwartete Amidoptionsäure, sondern eine $C_{20}H_{18}N_2O_{10}$ zusammengesetzte Säure giebt, die er als Azooptionsäure bezeichnet und nach der Formel:



zusammengesetzt betrachtet. Allerdings stehen dieser Auffassung der Säure mehrfache Schwierigkeiten, auf welche auch Prinz aufmerksam macht, darin entgegen, dass die vermeintliche Azooptionsäure farblos ist, sich mit Zinnchlorür nicht weiter reduciren lässt, und beim Kochen mit Barytwasser in ein Baryumsalz übergeht, welches nach der annähernd stimmenden Analyse von Prinz als amidohemipiansaures Baryum anzusehen ist ²⁾.

Die hervorgehobenen Schwierigkeiten lassen sich nun aber sämmtlich leicht beheben, wenn man der sog. Azooptionsäure statt der von Prinz angenommenen die folgende Deutung giebt.

¹⁾ Journ. pr. Ch. [2], Bd. 24, S. 362.

²⁾ Die Angaben von Prinz kann ich bis auf kleine Differenzen in den Schmelzpunkten der Nitro- und Azooptionsäure als correct bestätigen.