

mechanisches Mischen für die möglichst gleichmäßige Vertheilung eines Moleküls Diazobenzolchlorids auf ein Molekül Resorcin Sorge zu tragen. Dies darf man umso mehr nicht aus dem Auge verlieren, wenn man in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung arbeitet, wo die Farbstoffbildung langsam erfolgt und wo man das Gemisch der Diazolösung und des Resorcins längere Zeit stehen lässt.

Folgendes Darstellungsverfahren des Phenylazoresorcins wäre also dem in der Literatur so häufig empfohlenen Arbeiten in neutraler Lösung vorzuziehen.

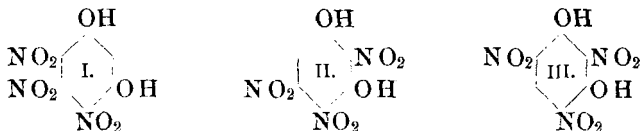
1 Molekül salzsaures Anilin wird diazotirt und zu der fertig diazotirten Lösung 1 Molekül Resorcin hinzugesetzt. Dieses Gemisch trägt man in verdünntes überschüssiges Alkali in dünnem Strahle unter gutem Umrühren ein. Sobald alles eingetragen ist, wird das Phenylazoresorcin mit einer Säure ausgefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man kann auf diese Weise leicht die theoretische Ausbeute an Monophenylazoresorcin erhalten.

Mülhausen i/E. École de chimie.

### 572. St. v. Kostanecki und Boleslaw Feinstein: Zur Constitution der Styphninsäure.

(Eingegangen am 20. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Alle drei für ein Trinitroresorcin theoretisch möglichen Formeln



hat man bereits nacheinander für die Styphninsäure vorgeschlagen.

Die Formel I. wurde von Bantlin<sup>1)</sup>, alsdann von Benedikt<sup>2)</sup> der Styphninsäure zuertheilt, die Formel II. hat Henriques<sup>3)</sup> in Vorschlag gebracht und endlich wurde die dritte Formel von Nölting und Collin<sup>4)</sup> aufgestellt. Die beiden letztgenannten Forscher sind zu dieser Formel durch die Anwendung der Laubenheimer'schen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 2104.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 668.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 215, 342.

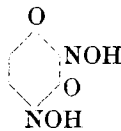
<sup>4)</sup> Diese Berichte XVII, 260.

Reaction auf den Styphninsäureäther gekommen. Beim Erhitzen mit Ammoniak wurde keine Nitrogruppe als Nitrit abgespalten, sondern glatt Trinitro-*m*-phenylendiamin<sup>1)</sup> erhalten; es konnten also in der Styphninsäure keine benachbarten Nitrogruppen vorhanden sein.

Obleich nun bisher Ausnahmen für das Eintreten der Laubenheimerschen Reaction nicht bekannt sind, wurde dennoch der Nölting-Collin'sche Beweis nicht genügend beachtet. So wird z. B. in der neuen Auflage des Handbuchs von Beilstein die in der ersten Auflage bereits vermuthete symmetrische Formel wieder verlassen und die Formel II. für die Styphninsäure angegeben.

Die vorstehenden Arbeiten des Einen von uns über Resorcin-derivate boten uns Gelegenheit, die für die Styphninsäure möglichen Formeln noch einmal zu discutiren und einen Beweis für die Richtigkeit der Formel III. beizubringen.

Was zunächst die Formel I. anbetrifft, so kann dieselbe schon deshalb nicht in Betracht kommen, da sie das Entstehen der Styphninsäure aus dem Dinitrosoresorcin resp. aus dem entsprechenden Dinitroresorcin jetzt nicht mehr demonstirt. Das Dinitrosoresorcin geht nämlich nach Fitz<sup>2)</sup> beim Erwärmen selbst mit sehr verdünnter Salpetersäure mit der grössten Leichtigkeit in Styphninsäure über, so dass Benedikt und Hübl<sup>3)</sup> diese Reaction als eine sehr bequeme Darstellungsweise der Styphninsäure bezeichnen. Die Styphninsäure muss also zwei Nitrogruppen an denselben Stellen des Resorcinmoleküls besitzen, an welchen die beiden Isonitrosogruppen im Dinitrosoresorcin sich befinden. Da nun dem Dinitrosoresorcin die

benachbarte<sup>4)</sup> Stellung der Substituenten  zukommt, so

muss auch die Styphninsäure eine Nitrogruppe zwischen den beiden Hydroxylen besitzen. Die Formel I. hat aber diese Stelle unbesetzt, mithin kann die Styphninsäure ihr nicht entsprechen.

Es können also nur die Formel II. und III. für die Styphninsäure in Betracht kommen. Folgende Thatsachen sprechen nun für die symmetrische Formel.

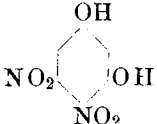
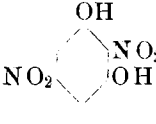
<sup>1)</sup> Dieselbe Ueberführung des Styphninsäureäthers in Trinitrophenylendiamin ist neuerdings wieder von Baar (diese Berichte XXI, 1546) veröffentlicht worden, welcher die Versuche von Nölting und Collin wohl überschauen hatte.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 631.

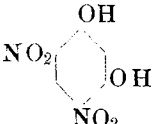
<sup>3)</sup> Monatsh. für Chemie 2, 326.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XX, 3138.

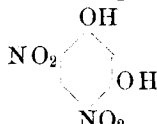
Benedikt und v. Hübl haben aus der Styphninsäure durch Elimination einer Nitrogruppe ein Isodinitroresorcin erhalten, welches verschieden von dem durch Oxydation des Dinitroresorcins erhaltenen (also benachbarten) Dinitroresorcin ist. Nimmt man für die Styphninsäure die Formel II. an, so müsste dieses Isodinitroresorcin entweder

die Formel  oder die Formel  haben. Hat

die Styphninsäure dagegen die von Nölting und Collin angegebene

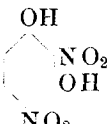
Formel III., so würde dem Isodinitroresorcin die Formel  entsprechen.

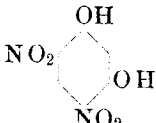
Nun hält aber Benedikt <sup>1)</sup> das Isodinitroresorcin für identisch mit dem von Typke <sup>2)</sup> erhaltenen Dinitroresorcin, welchem, wie in der vorstehenden Arbeit gezeigt worden ist, die symmetrische Con-

stitutionsformel  zukommt. Diese Thatsache lässt sich

also nur mit der Formel III. für die Styphninsäure in Einklang bringen.

Um aber diese Ansicht ausser jeden Zweifel zu stellen, haben

wir es unternommen, sowohl das benachbarte  als auch das

symmetrische Dinitroresorcin  in Styphninsäure über-

zuführen.

Der erste Theil dieser Aufgabe war nur eine Wiederholung der in der Litteratur bereits beschriebenen<sup>3)</sup> Umwandlung des benachbarten Dinitroresorcins in Styphninsäure. Wir wollen also hier nur erwähnen, dass wir bei dieser Gelegenheit eine ergiebige und bequeme Darstellungsmethode des benachbarten Dinitroresorcins kennen gelernt haben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 668.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 551.

<sup>3)</sup> Monatsh. für Chemie 2, 326 und 6, 316.

Fitz hat sich vergeblich bemüht, das Dinitrosoresorcin zu Dinitrosoresorcin durch Salpetersäure zu oxydiren; er erhielt stets die Styphninsäure. Die Oxydation zu Dinitrosoresorcin gelang später Benedikt und Hübl durch Anwendung der gasförmigen salpetrigen Säure auf in Aether aufgeschlämmtes Dinitrosoresorcin. Es erschien uns aber wahrscheinlich, dass die Salpetersäure sich hier dennoch als Oxydationsmittel anwenden lassen würde, wenn man sie in der Kälte einwirken liesse, wie es Stenhouse und Groves<sup>1)</sup> beim Orcin und der Eine<sup>2)</sup> von uns beim Cresorcin mit Erfolg gethan haben. Der Versuch hat in der That gezeigt, dass sich die Stenhouse-Groves'sche Methode sehr gut zur Darstellung des Dinitrosoresorcins eignet. Es wurde genau nach der von diesen Forschern angegebenen Vorschrift gearbeitet und das erhaltene Rohprodukt aus heissem Wasser umkrystallisirt. Eine Stickstoffbestimmung ergab Zahlen, die sehr gut für ein Dinitrosoresorcin stimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$
N	14.04	14.00 pCt.

Sein Schmelzpunkt lag bei  $142^{\circ}$ ; beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure ging es glatt in Styphninsäure über.

Ehe wir das symmetrische Dinitrosoresorcin in Styphninsäure überführten, analysirten wir die dazu bestimmten Präparate der Dinitroverbindung, wobei die erwarteten Zahlen gefunden wurden.

	Gefunden		Ber. für $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$
	I.	II.	
N	14.08	13.99	14.00 pCt.

Da nach Benedikt und Hübl concentrirte kochende Salpetersäure symmetrisches Dinitrosoresorcin nicht in das Trinitroderivat überführt, wurde die fein gepulverte Dinitroverbindung mit Salpeterschwefelsäure im Ueberschusse übergossen, und entweder gelinde erwärmt (Analyse I), oder auch bei Anwendung sehr concentrirter Säuren in der Kälte stehen gelassen (Analyse II). Das mit Wasser ausgefällte Nitroproduct wurde einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt und analysirt. Es gab Zahlen, welche beweisen, dass sich ein Trinitrosoresorcin gebildet hat.

	Gefunden		Ber. für $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$
	I.	II.	
N	17.33	17.00	17.14 pCt.

Der Schmelzpunkt der analysirten Präparate lag richtig bei  $175^{\circ}$ . Mit Silberoxyd gekocht, lieferte die so erhaltene Styphninsäure das charakteristische Silbersalz, welches sich von dem leicht zersetzbaren

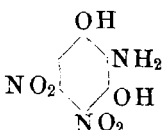
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 188, 358.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3138.

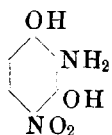
bräunlich-rothen Silbersalz des symmetrischen Dinitroresorcins deutlich unterscheidet

Den beiden eben beschriebenen Entstehungsweisen der Styphninsäure nach muss für dieselbe die Nöltling-Collin'sche Formel angenommen werden.

Der von Benedikt und Hübl erhaltenen Styphnaminsäure würde

alsdann die Formel  zukommen, da jene beim Eliminiren

der Amidogruppe das symmetrische Dinitroresorcinn liefert. Dem gleichfalls von diesen Forschern durch partielle Reduction des benachbarten Dinitroresorcins erhaltenen Nitroamidoresorcinn, muss die Formel

 zuertheilt werden, denn beim Eliminiren der Amidogruppe

und gleichzeitigem Nitriren wird ebenfalls das symmetrische Dinitroresorcinn gebildet.

Mülhausen i./E. École de chimie.

### 573. Paul Friedländer und P. Welmans: Zur Kenntniss des Dimethyl- und Diäthyl- $\alpha$ -naphtylamins.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe.)

[Eingegangen am 2. November.]

Die dem Dimethyl- und Diäthylanilin entsprechenden Verbindungen der Naphtalinreihe, das Dimethyl- und Diäthyl- $\alpha$ -naphtylamin sind bisher nur sehr flüchtig untersucht. Landshoff<sup>1)</sup> erhielt das Dimethyl- $\alpha$ -naphtylamin bei der Einwirkung von Jodmethyl auf  $\alpha$ -Naphtylamin, Hantzsch<sup>2)</sup> durch Erhitzen von salzsaurem Naphtylamin mit Methylalkohol. B. Smith<sup>3)</sup> stellte Diäthylnaphtylamin aus Naphtylamin, Bromäthyl und Alkohol dar und beschrieb die Reactions-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 638.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 4348.

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. 41, 180.