

513. H. Limpricht: Ueber Nitrososulfonsäuren.

(Eingegangen am 29. November.)

In einer Notiz (diese Berichte XXV, 75) theilte ich mit, dass sich bei Einwirkung von Natriumsulfit auf das Chlorür der Nitrobenzolsulfonsäure eine Nitrosobenzolsulfonsäure bilden solle. Im Verfolg der Untersuchung hat sich herausgestellt, dass hier nicht eine Nitrosobenzolsulfonsäure, sondern eine Nitrobenzolsulfinsäure vorliegt. Veranlasst wurde der Irrthum durch das Verhalten dieser Verbindung gegen Phenol und Schwefelsäure, wobei eine schön blaue Färbung entsteht (Liebermann's Reaction), welche als charakteristisch für die Nitrosoverbindungen gilt. Ich habe mich von dem Eintreten dieser Reaction bei allen bis jetzt hier dargestellten Nitrosulfinsäuren überzeugt: Sie wurde erhalten bei der nach verschiedenen Methoden gewonnenen *m*-Nitrobenzolsulfinsäure, bei der *o*- und *p*-Nitrotoluolsulfinsäure und bei der Nitronaphtalinsulfinsäure. Auch das *m*-Nitrobenzolsulfonbromür, $C_6H_4(NO_2)SO_2Br$, färbt sich mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure schön blau, aber nicht das Nitrobenzolsulfonchlorür.

Endlich muss ich noch erwähnen, dass — wie ich erst jetzt gefunden habe — schon Blomstrand in einer Notiz (diese Berichte III, 965) die Bildung von Toluolsulfinsäure bei Behandlung von Toluolsulfonchlorür mit Natriumsulfit beobachtet hat.

Greifswald, den 28. November 1892.

514. J. Abel: Ueber Condensation zwischen Formaldehyd und Naphtolen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 1. December.)

Claus und Trainer¹⁾ studirten zuerst die Einwirkung von Acetaldehyd auf Naphtole in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Salzsäure und kamen zu dem Resultat, dass α -Naphtol ein wirkliches Condensationsproduct: Aethyliden-di- α -naphtol liefert, während β -Naphtol unter solchen Bedingungen eine acetalartige Verbindung erzeugt. — Es untersuchte dann Claisen²⁾ eingehend die Einwirkung

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3009..²⁾ Diese Berichte XIX, 3316. Ann. d. Chem. 237. 261.

der Aldehyde auf Naphtole, und es gelang ihm, je nach Leitung der Operation verschiedene Producte zu erhalten, und so zur Aufklärung des Verlaufs dieser Reaction beizutragen. Er zeigte, dass in manchen Fällen nicht gleich eigentliche Condensationsproducte, sondern zunächst acetalartige Verbindungen — allgemein genommen: $\text{RCH}(\text{OC}_{10}\text{H}_7)_2$ entstehen, die erst im weiteren Verlauf der Reaction durch Wanderung des Aldehydrestes in den Kern in die isomeren Verbindungen $\text{RCH}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})_2$ resp. unter Wasserabspaltung in deren Anhydride $\text{RCH} < \begin{smallmatrix} \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{smallmatrix} > \text{O}$ übergehen.

Auch eine Umwandlung der acetalartigen Körper in die wirklichen Condensationsproducte ist gelungen. Ein Unterschied äusserte sich in den beiden Naphtolen bei der Einwirkung von Benzaldehyd darin, dass α -Naphtol alkalilösliches Benzyliden-di- α -naphtol lieferte, während β -Naphtol, entsprechend den Operationsbedingungen, Acetal oder Anhydrid ergab.

Seit längerer Zeit beschäftige ich mich mit der Einwirkung des Formaldehyds auf Naphtole; es zeigte sich, dass hier keine derartigen Differenzen zu beobachten sind. Beide Naphtole liefern in Alkalien lösliche Dinaphtolmethane.

Während des Niederschreibens dieser Arbeit erschien eine Veröffentlichung von Hosaeus¹⁾ in welcher das Condensationsproduct von β -Naphtol und Formaldehyd bereits beschrieben wird. Die Darstellung geschah nach einem etwas abweichenden Verfahren.

Darstellung von β -Dinaphtolmethan: $\text{CH}_2(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})_2$.

8 g β -Naphtol wurden unter Erwärmen in gleichen Volumtheilen Eisessig und Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit 5 ccm rauchender Salzsäure sowie 3 g Methylal versetzt. Nach einigen Stunden trat beim Stehen unter gewöhnlicher Temperatur Ausscheidung weisser seidenglänzender Nadeln ein. Nach dem Abfiltriren konnten aus dem Filtrat bei längerem Stehen weitere Mengen der neuen Verbindung erhalten werden.

Beschleunigt wurde die Ausscheidung durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad. Sorgte man hierbei dafür, dass die Temperatur nicht zu hoch stieg, so trat keine Röthung und theilweise Zersetzung des Körpers ein, eine Erscheinung, welche bei hoher Temperatur sowie bei Anwendung namentlich concentrirter Essigsäure zu beobachten war. Ausbeute ist annähernd quantitativ. 8 g β -Naphtol ergaben stets 8—8.2 g des Condensationsproductes.

An Stelle des Methylals kann man auch Formaldehyd anwenden. Man verfährt am besten folgendermaassen: 8 g β -Naphtol werden in

¹⁾ Diese Berichte XXV, 3213.

200 ccm 50procentiger Essigsäure unter Erwärmen gelöst und zu der warmen Lösung 5 ccm rauchender Salzsäure und die berechnete Menge einer titrirten Formaldehydlösung ¹⁾ hinzugefügt. Nach wenigen Minuten erstarrt der ganze Gefässinhalt zu einem Brei eng verfilzter farbloser Nadeln.

Nach dem Absaugen und zweimaligen Umkrystallisiren ist das Condensationsproduct vollkommen rein. Es ist leicht löslich in verdünnter Lauge und wird auf Zusatz von Säuren in unveränderter Form abgeschieden. Es liegt also kein Acetal oder Anhydrid vor.

Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{21}H_{16}O_2$		Gefunden	
C	84	83.8	83.64 pCt.
H	5.33	5.55	5.48 »

Das β -Dinaphtolmethan stellt lange seidenglänzende Nadeln dar, welche vollkommen geruchlos sind und sich mit Wasserdämpfen nicht destilliren lassen. Heisses Wasser löst es in nur ausserordentlich geringer Menge, und scheidet es beim Erkalten wieder vollkommen aus. In absolutem Alkohol, Methylalkohol und Aceton ist es leicht löslich. Von Benzol und Toluol wird es in der Wärme leicht aufgenommen, scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Löslich ist es in Aether und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Das β -Dinaphtolmethan schmilzt nicht glatt. Bei 180° tritt Röthung und Zusammensintern ein. Bei 188—189° ist es geschmolzen.

Mit Pikrinsäure bildet es eine in braunrothen Krystalldrusen auftretende Doppelverbindung, deren Schmelzpunkt bei 178—179° liegt.

Die bekannten Farbenreactionen der Naphtole mit Eisenchlorid und Chlorkalklösung treten nicht ein, mit ersterem entsteht nur eine geringe Missfärbung. Auch die Fichtenspanreaction versagt bei diesem Condensationsproduct.

Der Körper scheint ungiftig zu sein. Bei einer Anzahl von Versuchen, welche ich sowohl mit Hunden wie mit Kaninchen anstellte, wurden diesen Thieren täglich mehrere Gramm β -Dinaphtolmethan in den Magen eingeführt, um zu untersuchen, ob dasselbe ähnlich, wie es von Nencki²⁾ für Naphtol angegeben ist in Verbindung mit Glycuronsäure den Organismus verlässt. Die Substanz wurde von den Thieren gut vertragen, Glycuronsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1333.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1534.

Es ist schwer, die Constitution des β -Dinaphtolmethans genau zu ermitteln, nur soviel scheint sicher zu sein, dass der Aldehydrest nicht in Orthostellung zu den Hydroxylgruppen steht, da man wahrscheinlich unter diesen Umständen eine innere Anhydridbildung erhalten würde, wie sie Claisen bei der Condensation von β -Naphtol mit Aldehyden nachwies und welche doch wohl jedenfalls auf eine Orthostellung genannter Gruppen zurückzuführen ist.

Essigester des β -Dinaphtolmethans, $\text{CH}_2(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OCOCH}_3)_2$.

Die Darstellung gelingt unter Erzielung fast quantitativer Ausbeute, wenn man 2 Theile β -Dinaphtolmethan mit 12 Theilen Essigsäureanhydrid ungefähr 8 Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Erei weisser Krystalle. Nach dem Waschen mit Wasser, Natronlauge und Wasser wurden dieselben aus absolutem Alkohol, in welchem sie selbst in der Siedehitze ausserordentlich schwer löslich sind, umkrystallisirt. Der Ester bildet feine glänzende Nadeln, welche bei $212\text{--}213^\circ$ schmelzen. Analyse:

Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_4$		Gefunden
C	78.12	78.06 pCt.
H	5.21	5.35 »

In Aceton und Chloroform ist er schon in der Kälte löslich, ziemlich schnell wird er von kaltem Benzol aufgenommen, weniger leicht von Aether; aus Eisessig lässt er sich umkrystallisiren.

Benzoësäureester des β -Dinaphtolmethans,



2 g β -Dinaphtolmethan werden in 100 ccm 10procentiger Natronlauge gelöst und mit 6 ccm Benzoylchlorid solange geschüttelt, bis kein Geruch nach Benzoylchlorid mehr wahrnehmbar ist. Es scheidet sich nach kurzer Zeit der Ester in Form einer weissen scheinbar amorphen Masse aus. Dieselbe wird mit Wasser gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Es krystallisirt die Benzoylverbindung beim Erkalten in feinen Nadeln aus. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet für $\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{O}_4$		Gefunden
C	82.66	82.48 pCt.
H	4.72	4.97 »

Die Verbindung ist in Benzol, Aceton und Chloroform schon in der Kälte ziemlich leicht löslich.

Von Aether wird sie nur schwierig in Lösung gebracht. Von Eisessig wird der Ester namentlich in der Wärme gelöst. Der Schmelzpunkt wurde bei $158\text{--}159^\circ$ gefunden.

Phenylsulfonsäureester des β -Dinaphtolmethans,
 $\text{CH}_2(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Dieser aromatische Ester der schwefligen Säure kann in folgender Weise leicht gewonnen werden: 2 g β -Dinaphtolmethan werden in 60 ccm 10procentiger Natronlauge gelöst und nach Zusatz von 6 g Phenylsulfochlorid kräftig durchgeschüttelt. Es scheidet sich ein Oel aus, das aus einem Gemisch des Esters und des Phenylsulfochlorids besteht. Nach längerem Schütteln erstarrt dasselbe zu einer weissen Masse, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne farblose, stark lichtbrechende Prismen liefert. Der Schmelzpunkt des reinen Körpers liegt bei 175° . — Der Ester ist sehr beständig; durch Kochen mit wässrigem Kali wird er nicht in seine Bestandtheile zerlegt. In Aceton, Chloroform und Benzol ist er in der Kälte leicht löslich; von Aether wird er nicht leicht gelöst. Aus Eisessig lässt er sich umkrystallisiren.

Dibenzolazo- β -dinaphtolmethan,
 $\text{CH}_2(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{OH.N:N.C}_6\text{H}_5)_2$.

Man löst 12 g β -Dinaphtolmethan und 4 g Natron in 800 ccm Wasser und fällt das Naphtolmethan durch Zusatz von Salzsäure feinflockig aus. Hierauf wird eine concentrirte Lösung von 10.4 g salzsaurem Anilin hinzugefügt und dann, nachdem das Gemenge durch Eisstückchen gekühlt ist, eine Lösung von 8 g Natriumnitrit in wenig Wasser zugesetzt. Die Mischung bleibt so gut wie farblos. Erst nach längerer Zeit und unter öfterem Umrühren tritt Bildung des Azokörpers ein. Setzt man gleich reichlich Alkali hinzu, so tritt unmittelbar Röthung ein, welche die Bildung des Farbstoffes anzeigt.

Es verhält sich das β -Dinaphtolmethan in dieser Beziehung vollkommen wie das β -Naphtol, welches auch in saurer Lösung schwer zur Bildung eines Farbstoffes neigt. — Nach dem Waschen mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction und Umkrystallisiren aus Alkohol bildet der Azokörper schöne grünschillernde Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei $127 - 128^\circ$. Die Resultate der Analysen sind folgende:

Ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4$	Gefunden
C 77.95	77.62 pCt.
H 4.72	5.19 „
N 11.02	11.07 „

Das Dibenzolazo- β -dinaphtolmethan ist in heissem Alkohol leicht löslich, schwerer in kaltem; löslich ist es in den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Aether, Benzol, Ligroin, Aceton, Schwefelkohlenstoff. In wässrigem Alkali ist die Verbindung unlöslich. Auch hierin

verhält sie sich wie das analoge Derivat des β -Naphthols. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit fuchsinrother Farbe; auf Zusatz von Wasser scheidet sich der ursprüngliche Körper aus. Auch concentrirte Salzsäure löst die Verbindung zu einer prachtvoll rothen Flüssigkeit.

Dinitroso- β -dinaphtolmethan, $\text{CH}_2(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{ONOH})_2$.

Die Darstellung dieser Nitrosoverbindung gelingt leicht nach den für die Gewinnung der Nitrosonaphtole ausgearbeiteten Methoden. Zweckmässig setzt man zu einer kochenden alkoholischen Lösung von 10 Theilen β -Dinaphtolmethan und 10 Theilen Chlorzink eine concentrirte wässrige Lösung von 6 Theilen Natriumnitrit. Das ausgeschiedene Zinksalz wird durch Digeriren mit Natronlauge in das grün gefärbte Natronsalz übergeführt, und letzteres in der Kälte durch Salzsäure in die freie Nitrosoverbindung umgewandelt. Zur weiteren Reinigung löst man das so erhaltene Product in Soda und fällt von neuem mit Säure. Aus seinen Salzen wird der Nitrosokörper durch Säuren in Form kleiner gelber Nadeln gefällt, welche Krystallwasser enthalten. Man erhält die wasserfreie Verbindung beim Umkrystallisiren aus Alkohol in Form brauner glänzender Blättchen. Das Verhalten ist sehr ähnlich dem des Nitrosonaphtols.

Zur Analyse wurde die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$	Gefunden		
C	70.39	69.94	70.58	— pCt.
H	3.91	4.30	4.33	— „
N	7.82	—	—	7.82 „

Die Stickstoffbestimmung wurde nach Kjeldahl's Verfahren ausgeführt, da nach der Methode von Dumas mehrfach zu geringe und wechselnde Zahlenwerthe erhalten wurden (vergl. diese Berichte XXV, S. 2357).

Das Dinitroso- β -dinaphtolmethan schmilzt und zersetzt sich bei 106° ; es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und Eisessig. Von Alkalien wird es mit grüner Farbe aufgenommen.

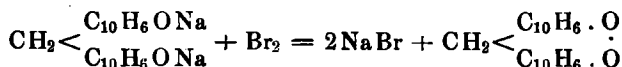
Einwirkung von Cl. Br. J auf β -Dinaphtolmethan.

Versetzt man eine Lösung von β -Dinaphtolmethan in Alkali mit Bromwasser, Chlorwasser oder Jodjodkaliumlösung, so scheidet sich momentan ein hellgelber krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltrirt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction mit Wasser gewaschen. Die Verbindung ist frei von Halogen. Dieselbe bildet nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol schön glänzende, schwefelgelbe Blättchen, welche bei $168-169^\circ$ schmelzen.

Sie sind leicht löslich in heissem Alkohol, weniger in kaltem; ähnliche Lösungsverhältnisse gelten für Eisessig, aus dem sie ebenfalls umkrystallisirt werden können. Aether und Ligroin lösen den Körper wenig, während er von Aceton, Chloroform und Benzol schon in der Kälte aufgenommen wird. In Alkali ist er selbst in der Wärme vollkommen unlöslich. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Ber. für $C_{21}H_{14}O_2$	Gefunden		
C	84.56	84.79	84.33	84.46 pCt.
H	4.7	5.16	4.83	4.78 »

Der Körper scheint in nachstehender Weise gebildet zu sein:



Er würde demnach eine ähnliche Constitution haben wie die Chinone. Durch die beiden Sauerstoffatome der Naphtole, indem diese je eine Valenz umtauschen, wird noch eine zweite Bindung zwischen den schon durch CH_2 zusammengehaltenen Kernen bewirkt, während bei den Anhydriden Claisen's der Ring durch ein Atom Sauerstoff geschlossen ist.

Um Belege für die Constitution des Körpers, welchen man Diketodinaptylmethan nennen kann, zu erbringen, wurde sein Verhalten gegen Reductionsmittel geprüft. Löst man die Verbindung in wenig Eisessig in der Wärme, so tritt nach Zusatz geringer Mengen Zinkstaub direct Entfärbung der anfangs gelb aussehenden Lösung ein. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein weisser, flockiger Niederschlag aus, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, reines β -Dinaphtolmethan darstellt.

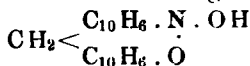
Weiterhin wurde die Einwirkung von Hydroxylamin studirt. Wird ein Molekül der Diketoverbindung in siedendem Alkohol gelöst und nach Hinzufügen von einigen Tropfen concentrirter Salzsäure mit 2 Molekülen salzsaurem Hydroxylamin, welches in wenigen ccm Wasser gelöst ist, versetzt, so röthet sich die Flüssigkeit nach wenigen Augenblicken und bald findet Ausscheidung kleiner gelber Nadelchen statt, deren Menge bei weiterem Kochen zunimmt.

Analysenresultate:

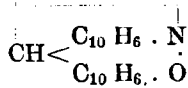
	Ber. für $C_{21}H_{13}NO$	Gefunden			
C	85.42	85.50	85.48	—	— pCt.
H	4.41	4.65	4.47	—	— »
N	4.75	—	—	4.29	4.47 »

Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl.

Die Analyse ergibt, dass sich trotz Anwendung eines Ueberschusses von Hydroxylamin ein Monoxim gebildet hat,



dass aber aus diesem noch ein Molekül Wasser ausgetreten ist. Dem entstandenen Körper kommt also, unter der naheliegenden Annahme, dass das Hydroxyl mit einem Wasserstoff der Methylengruppe ausgetreten ist, folgende Constitution zu:



Die Verbindung ist in Kalilauge selbst beim Erwärmen vollkommen unlöslich. In den organischen Lösungsmitteln ist der Körper sehr schwer löslich. So wird er von Aceton, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroin entweder garnicht oder in ausserordentlich geringer Menge aufgenommen. In siedendem Eisessig ist er noch am leichtesten löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet die Verbindung eine schöne rothe Lösung. In concentrirter Salzsäure ist sie vollkommen unlöslich, selbst beim Erwärmen, doch nehmen die Krystalle eine zinnoberrothe Farbe an; beim Neutralisiren der Säure durch Alkali erhalten sie die ursprüngliche gelbe Färbung zurück. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt sehr hoch.

α -Dinaphtolmethan.

Löst man 16 g α -Naphtol in 300 ccm 50 procentiger Essigsäure und fügt hierzu 100 ccm rauchender Salzsäure und 4 g 42 procentiger Formaldehydlösung, so trübt sich die Flüssigkeit nach wenigen Stunden; allmählich scheidet sich ein helles Oel aus, dessen Menge zunimmt. Beschleunigen kann man die Ausscheidung durch Erwärmen. Das Oel nimmt sehr schnell eine braune Farbe an. Nach dem Abgiessen der Essigsäure und mehrfachem Auskochen mit Wasser stellt die Verbindung eine braune spröde Masse dar, welche ziemlich reines α -Dinaphtolmethan ist.

Dasselbe löst sich leicht in verdünnter Natronlauge mit schöner blauer Farbe und wird auf Zusatz von Säuren in braunen Flocken ausgefällt. Fügt man zu der alkalischen Lösung Bromwasser, so tritt auch hier Fällung eines braungefärbten Körpers ein. Die Verbindung ist nicht so leicht rein zu erhalten wie das Analogon des β -Naphtols, und sind die Versuche noch nicht abgeschlossen.

Auch andere Phenole geben in ähnlicher Weise mit Formaldehyd behandelt Condensationsproducte. So liefert Thymol mit Formaldehyd eine sehr schön krystallisirende Verbindung, während das Guajakol, dem α -Naphtol ähnlich, ein Oel ergiebt, welches nach dem Entfernen unveränderten Guajakols eine spröde, hellgelb gefärbte alkalilösliche Masse darstellt.

Die Untersuchungen hierüber sind im Gange.