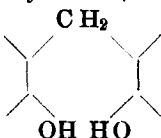


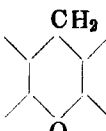
15. Willy Wolff: Ueber ein Dinaphtoxanthen (Methylen-dinaphtylenoxyd)¹⁾.

(Eingegangen am 9. Januar.)

Im Anschluss an die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über Xanthere und Oxyxanthere habe ich das Studium der Xanthere, $R \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{O} \end{array} R$, in Angriff genommen, die bisher nur in sehr geringer Anzahl dargestellt worden sind. Auf Grund der zahlreichen Arbeiten über die Einwirkungsproducte des Formaldehyds auf die Phenole ergab sich nun ein Weg, der zu den Xanthenen resp. Oxyxanthenen führen konnte. Der Formaldehyd greift nämlich bei einigen Phenolen in die Orthostellung zu den Hydroxylen ein, so

das Körper entstehen von der allgemeinen Formel: 

Würde es gelingen, aus den beiden Hydroxylen die Elemente eines Moleküls Wasser abzuspalten, so könnten unter Schliessung des

mittleren Ringes direct Xanthere, , resp. Oxyxanthere entstehen.

Ich habe zunächst die Einwirkung des Formaldehyds auf β -Naphtol studirt, da man aus der analogen Reaction zwischen Paraldehyd oder Benzaldehyd auf β -Naphtol die Bildung eines Dinaphtoxanthenens erwarten konnte. Dieselbe Reaction ist nun vor ganz Kurzem auch von Hosäus²⁾ und Abel³⁾ bearbeitet worden. Beide erhielten als Reactionsproduct das Dioxy- β -dinaphtylmethan. Die Versuche von Hosäus, durch Wasserabspaltung zu einem Dinaphtoxanthen zu gelangen, blieben erfolglos. Hr. Abel erwähnt keine Anhydrisirungsversuche, indem er der Ansicht ist, dass die Methylengruppe sich nicht in Orthostellung zu den Hydroxylen befindet, »da man wahrscheinlich unter diesen Umständen eine innere Anhydridbildung erhalten würde, wie sie Claisen⁴⁾ bei der Condensation von β -Naphtol mit Aldehyden nachgewiesen hat.« Wie weiter unten gezeigt werden

¹⁾ cf. die vorhergehende Mittheilung von E. Dreher und St. v. Kostanecki.

²⁾ Diese Berichte 15, 3214.

³⁾ Diese Berichte 25, 3478.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 237, 261.

soll, gelingt es sehr leicht, das Dioxy- β -dinaphtylmethan in sein Anhydrid, das Dinaphtoxanthen, überzuführen. Hierdurch ist die in Frage gestellte Orthostellung der genannten Gruppen bewiesen. Zugleich ersieht man, dass der Formaldehyd analog dem Paraldehyd auf das β -Naphtol einwirkt. Der einzige Unterschied zwischen beiden Reactionen ist nur der, dass beim Formaldehyd eine Dioxyverbindung, beim Paraldehyd aber das Anhydrid der entsprechenden Dioxyverbindung entsteht. Die beiden Hydroxyle sind durch den Einfluss der Aethylidengruppe offenbar mehr als durch die Methylengruppe prädisponirt, Wasser abzuspalten, denn unter ganz denselben Bedingungen habe ich aus dem Formaldehyd das Dioxydinaphtylmethan, aus Paraldehyd aber das Methylidinaphtoxanthen erhalten. Ich lasse nun kurz meine Darstellungsweise folgen, da sie etwas anders als die von Hosäus und Abel benutzte ist.

Dioxy- β -dinaphtylmethan, $\text{CH}_2(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})_2$.

Fügt man zu 3.8 Theilen β -Naphtol 20 Theile verdünnte Salzsäure (5 : 1), so viel Alkohol, dass eben Lösung erfolgt, und endlich 1 Theil Formaldehydlösung (40 pCt.), so scheiden sich schon in der Kälte nach längerem Stehen grosse, weisse, seidenglänzende Nadeln ab, die sich aus Alkohol umkrystallisiren lassen. Dieselben besitzen alle von Hosäus und Abel geschilderten Eigenschaften, nur den Schmelzpunkt habe ich nicht bei 188° — 189° , sondern bei 194° gefunden.

Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2$ Proc.: C 84.00, H 5.33; gef. Proc.: C 83.88, H 5.03.

Das Diacetyldioxydinaphtylmethan habe ich durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Zur Analyse wurde es aus Eisessig umkrystallisirt.

Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_4$ Proc. C 78.1, H 5.2; gef. Proc.: C 77.85, H 5.34.

Es bildet weisse Nadeln, die bei 211° schmelzen.

Wenn man β -Naphtol in Alkohol löst, die berechnete Menge Paraldehyd und dann Salzsäure bis zur beginnenden Trübung zufügt, so erhält man nicht, wie erwartet werden könnte, das dem Dioxydinaphtylmethan entsprechende Dioxydinaphtyläthan, sondern sein Anhydrid, das Methylidinaphtoxanthen, welches Claisen dargestellt hat, indem er β -Naphtol, Paraldehyd und etwas Eisessig im Rohr auf 200° erhitzte. Das von mir erhaltene, aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol sehr schön krystallisirende Product wurde durch seinen Schmelzpunkt (173°) und die übrigen Eigenschaften, sowie auch durch die Analyse mit dem Claisen'schen Präparate identificirt. Die Reaction verläuft quantitativ.

Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}$ Proc.: C 89.18, H 5.40; gef. Proc.: C 88.80, H 5.43.

Dinaphtoxanthen, $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{matrix} > \text{O}$.

Um das Dinaphtoxanthen durch Wasserabspaltung aus dem Dioxy- β -dinaphtylmethan herzustellen, hielt ich eine Mischung von 20 g

der letzteren Substanz, 250 g Toluol und 5.4 g Phosphoroxychlorid im Oelbade so lange auf der Temperatur von 110° , bis ein Entweichen von Salzsäuredämpfen nicht mehr wahrzunehmen und vollständige Lösung eingetreten war. Die Toluollösung, welche dabei eine rothe Farbe annimmt, kann nun durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und etwas eingedampft werden, worauf beim Erkalten rein weisse, derbe Prismen, die meist zu Büscheln gruppirt sind, auskrystallisiren. Oder man giesst die gefärbte Toluollösung direct in starken Alkohol, wodurch das Reactionsproduct sofort krystallinisch in Form von feinen, weissen Nadeln ausgeschieden wird. Die Ausbeute ist sehr gut.

Das Dinaphtoxanthen ist sehr leicht löslich in Toluol, schwer löslich in heissem Alkohol und Eisessig, unlöslich in kaltem Alkohol, in Aether wie auch in Wasser und Alkalien. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelbgrüner Farbe und starker, prachtvoll hellgrüner Fluorescenz. Es schmilzt bei 199° .

Ber. für $C_{21}H_{14}O$ Proc.: C 89.36, H 4.96; gef. Proc.: C 89.02, H 4.99.

Tetraoxydinaphthylmethan, $CH_2(C_{10}H_5(OH)_2)_2$.

4.2 Theile (2.7)-Dioxynaphtalin werden in verdünnter Salzsäure (5 : 1) gelöst und zu der erkalteten Lösung wird 1 Theil Formaldehydlösung (40 pCt.) zugefügt. Der entstehende krystallinische, grauweisse Niederschlag, der sich nach einigen Stunden gut abgesetzt hat, wird auf dem Filter gesammelt, mit Wasser tüchtig ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so weisse Nadeln, die in Toluol und Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind und auch mit Alkalien eine farblose Lösung geben. Die Substanz bräunt sich bei 230° und schmilzt bei 252° unter stürmischer Zersetzung.

Ber. für $C_{21}H_{16}O_4$ Proc.: C 75.89, H 4.82; gef. Proc.: C 75.71, H 4.75.

Eine sehr schöne Reaction giebt das Tetraoxydinaphthylmethan mit concentrirter Schwefelsäure, welche dasselbe zunächst mit gelber Farbe löst. Die Lösung röthet sich aber sehr bald durch Sauerstoffaufnahme und nimmt bei fortschreitender Oxydation eine tiefrothe Nüance an. Die veränderte Substanz wird durch Wasserzusatz aus dieser Lösung in blauen Flocken ausgeschieden.

Tetraacetyltetraoxydinaphthylmethan, $(C_{10}H_5(OCOCH_3)_2)_2$.

Nach den bekannten Methoden erhielt ich aus dem Tetraoxydinaphthylmethan eine Acetylverbindung, die aus Eisessig in glänzend weissen, festen Nadeln krystallisirte und durch die Analyse als das Tetraacetylderivat charakterisirt wurde. Es ist in Alkohol unlöslich und schmilzt bei 249.5° .

Ber. für $C_{29}H_{24}O_8$ Proc.: C 69.60, H 4.8; gef. Proc.: C 69.76, H 4.79.

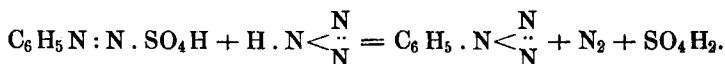
Durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf das Tetraoxydinaphtylmethan oder von Salzsäure in alkoholischer Lösung entsteht ein blauer amorpher Körper. Mit weiteren Versuchen, ein Dioxyxanthen zu erhalten, bin ich beschäftigt.

Bern, Universitätslaboratorium.

16. E. Noelting und O. Michel: Direkte Ueberführung von Aminen in Diazoimide mittels Stickstoffwasserstoffsäure.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen i. E.]
(Eingangen am 9. Januar.)

Fügt man zur schwefelsauren Lösung einer Diazoverbindung, welche überschüssige Schwefelsäure enthält, eine Lösung von Stickstoffnatrium oder Stickstoffwasserstoffsäure, so findet momentan Stickstoffentwicklung statt und das der angewandten Base entsprechende Azomid scheidet sich aus. Wir haben gefunden, dass die Reaction glatt nach folgender Gleichung verläuft: z. B. im Falle des Anilins:



Wir haben diese Reaction auf folgende Amine angewandt:

1. Anilin. 6.2 g Anilin wurden in ca. 50 ccm Wasser suspendirt, 25 g concentrirte Schwefelsäure zugesetzt und bis zur Lösung des Anilinsulfats erwärmt; die Lösung wird dann unter Umrühren abgekühlt, wobei sich ein Theil des Anilinsulfats fein vertheilt ausscheidet, die durch Eisstücke abgekühlte Flüssigkeit diazotirt und zu der Diazolösung alsdann die Lösung von 4.4 g Stickstoffnatrium in Wasser tropfenweise zugesetzt. Sofort nach Zugabe der ersten Tropfen der Stickstoffnatriumlösung entwickelt sich Stickstoff und die Flüssigkeit nimmt den für das Diazobenzolimid charakteristischen Geruch an. Ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde nachdem alles zugegeben, hörte die Entwicklung auf und in der Flüssigkeit schwimmt das gebildete Diazobenzolimid als hellgelbes Oel. Dasselbe wurde mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge ausgewaschen, zur Entfernung etwa gebildeter Spuren von Phenol. Die Ausbeute an Diazobenzolimid war befriedigend. — Bei den ersten Versuchen hatten wir, nach Gattermann, Kupferpulver zugesetzt; es ist aber unnöthig.

2. Orthonitroanilin. Dasselbe verhält sich ganz analog wie Anilin.

Versetzt man die saure Lösung von *o*-Nitrodiazobenzolsulfat mit einer Lösung von Stickstoffnatrium, so findet Stickstoffentwicklung