

unterziehen ist«. Diese Bedingung ist nämlich bei dem fraglichen Manuscript für mich nicht erfüllbar, da die darin enthaltenen Nachweisungen bereits auf das durchaus Nothwendige beschränkt waren und durch Streichungen in blosser Behauptungen und Versicherungen verwandelt werden müssten; eine derartige Form der Polemik muss ich aber als eine unzulängliche und als eine gegenüber dem Lese-publicum unbescheidene vermeiden. Es bleibt mir daher nur übrig, die Leser der »Berichte« darauf aufmerksam zu machen, dass die betreffende Discussion, obwohl sie an dieser Stelle nicht fortgesetzt werden darf, darum nicht für erledigt anzusehen ist.

Neuendorf bei Potsdam, 20. Februar 1895.

80. W. Will: Ueber Nitroverbindungen des Naphtalins.

(Eingeg. am 18. Februar.)

Bis jetzt ist aus dem α -Dinitronaphtalin (Schmp. 212°) nur ein vierfach nitrirtes Naphtalin erhalten worden. Es ist dies das zuerst von de Aguiar beschriebene α -Tetranitronaphtalin 259° , das durch Kochen mit Salpetersäure 1.45 s. G. aus α -Dinitronaphtalin neben α -Trinitronaphtalin in relativ geringer Menge entsteht.

Beilstein und Kuhlberg geben an (Lieb. Ann. 169, 99), dass man dieses Tetranitronaphtalin mit der grössten Leichtigkeit darstellen könne, wenn man ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure in grösserer Menge und lange andauernd auf das α -Dinitronaphtalin einwirken lasse.

Ich habe nach den Angaben der letzteren diesen Körper darzustellen versucht, bin aber dabei zu anderen Resultaten gekommen.

Wird α -Dinitronaphtalin (Schmp. 212°) (zweckmässig nach den Angaben von Beilstein und Kurbatow, Lieb. Ann. 202, 219, dargestellt) mit einem grossen Ueberschuss rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure, wie es Beilstein und Kuhlberg l. c. angeben, mehrere Stunden im Sieden erhalten, dann mit Wasser ausgefällt und das gefällte Product mit Eisessig behandelt, so erhält man allerdings in guter Ausbeute ein sehr schwer lösliches Product, das die Zusammensetzung eines Tetranitronaphtalins zeigt.

Eingehendere Untersuchung zeigt aber, dass hier nicht das bei 259° schmelzende Tetranitronaphtalin von de Aguiar vorliegt, sondern im Wesentlichen ein Gemenge zweier bis jetzt noch nicht bekannter Tetranitronaphtaline, welche ich vorläufig als γ - und δ -Verbindung bezeichnen will.

Die Isolirung beider Körper bot anfangs Schwierigkeiten. Das Gemenge ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether,

Benzol, Chloroform nur wenig löslich. Durch Auskochen mit diesen Flüssigkeiten wurde wohl ein Gehalt an leichter löslichen, gefärbten Verunreinigungen entfernt, aber eine Trennung des schwer löslichen Gemisches nicht erreicht. Eine solche lässt sich aber leicht mit Hilfe von Aceton durchführen, in welchem der eine Bestandtheil schon leicht in der Kälte, noch leichter beim Erwärmen löslich ist, während der andere, selbst bei Anwendung höherer Temperatur, sich hierin nur wenig löst.

Es hat sich bald gezeigt, dass die Herstellung der fraglichen Verbindungen nicht nur beim Kochen mit den höchst concentrirten Säuren gelingt. Man kann wenigstens die Concentration der Salpetersäure, innerhalb ziemlich weiter Grenzen spec. Gew. 1.45—1.52 abändern. Als Schwefelsäure diente bei meinen Versuchen eine solche vom spec. Gew. 1.88. Es ist zweckmässig, einen grossen Ueberschuss der Säuren zu nehmen. Die Reaction tritt nach meinen Erfahrungen schon bei gelindem Erwärmen ein und verläuft dann oft ziemlich stürmisch, sodass es nöthig ist, um Ueberschäumen zu vermeiden, in geräumigen Gefässen zu arbeiten. Die Reaction findet übrigens auch statt mit etwa gleicher Ausbeute, wenn man das α -Dinitronaphtalin mit dem Säuregemenge HNO_3 s. G. 1.52, H_2SO_4 s. G. 1.88 sehr lange (14 Tage) bei niederer Temperatur (sie kam bei einem Versuch nicht über 0°) stehen lässt.

Zweckmässig werden auf 1 Theil α -Dinitronaphtalin mindestens 10 Theile des Säuregemisches angewandt. Es wurden im 3 L-Kolben 100 g α -Dinitronaphtalin langsam zu dem Säuregemisch zugefügt, wobei, wenn die Reaction nicht sofort eintrat, vorsichtig bis zum Beginn der Reaction erwärmt und schliesslich mit der Weiterverarbeitung gewartet wurde, bis keine rothen Dämpfe mehr auftraten.

Anfangs löst sich beim Erwärmen das α -Dinitronaphtalin, später findet Abscheidung von farblosen Nadeln statt. Das Reactionsproduct wird in Eiswasser gegossen und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Nach dem Trocknen bei 100° wird der Niederschlag mit Aceton übergossen, das sich dabei rasch dunkel färbt, einige Zeit damit, am besten unter öfterem Umschütteln, in Berührung gelassen, abfiltrirt und mit Aceton ausgewaschen, bis die Lösung farblos abläuft. Auf dem Filter bleibt das als δ -Tetranitronaphtalin bezeichnete Product, während das γ -Tetranitronaphtalin in Lösung geht.

γ -Tetranitronaphtalin, Schmp. 194—195°.

Die wie oben beschrieben erhaltene Acetonlösung wird zweckmässig zuerst mit Thierkohle behandelt und dann nach dem Einengen langsam verdunstet. Es scheiden sich hellgelbe, glänzende, schön ausgebildete Tetraëder mit abgestumpften Ecken ab, welche bei 194—195° schmelzen.

Die Analyse zeigt, dass ein 4fach nitrirtes Naphtalin vorliegt.

Analyse: Ber. Proc.: C 38.96, H 1.30, N 18.18.

Gef. » » 38.98, » 1.46, » 18.13.

Die Substanz löst sich nur schwierig in Aethyl- und Methylalkohol, Chloroform und Eisessig, dagegen leicht in Aceton. Auch von concentrirter Salpetersäure wird sie leicht gelöst und aus dieser Lösung beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder ausgefällt. Auf diese Weise kann die Substanz bequem von etwaigen färbenden Verunreinigungen befreit werden. Auch in heisser concentrirter Schwefelsäure ist sie ohne Zersetzung löslich. Mit Alkalien färbt sich der Körper allmählich in der Kälte, rascher beim Erwärmen, offenbar unter Bildung von phenolartigen Producten, roth.

δ-Tetranitronaphtalin.

Der von Aceton nicht gelöste Antheil des Nitroproductes bildet eine weisse, sandartige, krystallinische Masse, welche in den genannten organischen Lösungsmitteln kaum löslich ist. Nur aus siedendem Aethylbenzoat und aus heisser concentrirter Salpetersäure 1.52 spec. Gew. liess sich die Verbindung umkrystallisiren. Man erhält sie dann aus ersterem Lösungsmittel in feinen Nadeln, aus letzterem in derben glasglänzenden Prismen, welche bei etwa 270° sich unter Bräunung zu zersetzen beginnen, aber selbst bei 310° noch nicht geschmolzen sind. Die Analyse stimmt auf ein Tetranitronaphtalin.

Analyse: Ber. Proc.: C 38.96, H 1.30, N 18.18.

Gef. » » 39.24, » 1.46, » 18.34 (aus HNO₃ kryst.).

» » » 39.23, » 1.47 (aus Aethylbenzoat kryst.).

Das in vorbeschriebener Weise erhaltene Gemenge der zwei neuen Tetranitronaphtaline beträgt etwa 70 pCt. des angewandten α-Dinitronaphtalins und besteht aus etwa gleichen Theilen des γ- und δ-Productes.

Ausser diesen Verbindungen (und einer Anzahl in Alkohol leicht löslicher naphtholartiger Verbindungen) bildet sich bei der Nitrirung eine beträchtliche Menge von Dinitrophtalsäure. Dieselbe scheidet sich nach dem Concentriren der sauren Mutterlaugen nach Eindampfen beim Erkalten in farblosen Nadeln ab, wobei oft die ganze Mutterlauge zu einem Krystallbrei erstarrt.

Die Säure, welche sich leicht in Wasser, Alkohol, Aceton und Aether löst, lässt sich durch Ausfällen mittels Ligroin aus der ätherischen Lösung reinigen.

Man erhält so glänzende, farblose Nadeln, welche beim Lagern an der Luft rasch den Glanz verlieren. Sie schmelzen bei 201—202°.

Analyse: Ber. für Dinitrophtalsäure:

Proc.: C 37.50, H 1.56, N 10.94.

Gef. » » 37.73, » 1.83, » 11.27.

Die Säure ist identisch mit der von Merz und Weith (diese Berichte 15, 2708) aus α -Bromtetranitronaphtalin gewonnenen *p*-Dinitrophthalsäure. Barytsalz und Bleisalz sind in Wasser unlöslich, letzteres explodirt heftig beim Erhitzen im Reagensglase.

Bei den sehr zahlreichen, zur Herstellung der beiden Tetranitronaphtaline unternommenen Versuchen wurde zuweilen eine Verbindung erhalten, welche aus Alkohol umkrystallisirt werden konnte und daraus in gelben Nadeln krystallisirt. Der Körper schmolz bei 200° , gab bei der Analyse 38.23 pCt. (38.08 pCt.) C, 1.96 pCt. H und 15.99 N. Die Verbindung ist in Alkali mit gelber Farbe löslich. Zur Aufklärung der Natur derselben bedarf es noch weiterer Untersuchung.

Die vorstehenden Resultate gaben Veranlassung, auch das β -Dinitronaphtalin nochmals höher zu nitriren.

De Aguiar hat durch 8 stündiges Kochen des β -Dinitronaphtalins mit der 15 fachen Menge rauchender HNO_3 spec. Gew. 1.45, das bei 200° schmelzende β -Tetranitronaphtalin als Nebenproduct bei der Darstellung von β -Trinitronaphtalin oder auch beim Erhitzen von Trinitronaphtalin mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr erhalten.

Bei einer Wiederholung dieser Versuche konnte ich diese Angabe bestätigen. Die Ausbeute war aber bei diesem Verfahren nur eine geringe. Dagegen wurde bei Anwendung concentrirter Salpetersäure s. G. 1.52 und Schwefelsäure s. G. 1.88 in der Kälte ein weit besseres Resultat erzielt. Aus 20 g β -Dinitronaphtalin wurden auf diese Weise 13 g rohen β -Tetranitronaphtalins erhalten, das 11–12 g reinen Products (Schmp. 203°) ergab.

Es entsteht also hier im Wesentlichen nur ein Tetranitroproduct neben einer beträchtlichen Menge von Dinitrophthalsäure, die sich in der von dem rohen Tetranitronaphtalin abfiltrirten sauren wässrigen Lösung findet und daraus leicht durch Eindampfen isolirt werden kann.

Die Untersuchung zeigte, dass hier reine *m*-Dinitrophthalsäure (Schmp. 226°) vorliegt.

Analyse: Ber. Proc.: N 10.94.

Gef. » » 11.06.

Die Säure wurde zur sicheren Identificirung durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung in den Aethyläther übergeführt. Dabei entsteht glatt der schon von Beilstein und Kurbatow (Lieb. Ann. 202, 227) beschriebene, bei 187° C. schmelzende Monoäthyläther.

Es wurde versucht, auch die obengenannte *p*-Dinitrophthalsäure in gleicher Weise zu ätherificiren, um sie besser zu charakterisiren, resp. in einem Gemenge beider Säuren erkennen zu können, aber trotz mannigfacher Abänderung der Versuche ohne Erfolg. Die Säure bleibt beim Einleiten von Salzsäure in ihre alkoholische Lösung un-

verändert, eine Thatsache, welche gestattet, sie leicht von der *m*-Säure zu trennen. Das beschriebene Verhalten beider Säuren steht im Einklang mit der von Victor Meyer und Sudborough (diese Berichte 27, 1580), betreffend Esterbildung aromatischer Säuren, angegebenen Hypothese.

Mit beiden Tetranitronaphtalinen aus dem α -Dinitronaphtalin sind einige Reductionsversuche ausgeführt worden.

Beide lassen sich leicht reduciren.

So lässt sich das Jodhydrat des γ -Naphtyltetramins leicht erhalten, wenn man das bei 194° schmelzende Tetranitronaphtalin fein zerrieben (1 g) mit Jodphosphor (ca. 20 g) zusammenbringt und mit Wasser (15 g) übergiesst. Es tritt heftige Reaction ein, nach deren Beendigung die Lösung durch Asbest abgesaugt wird. Aus dem Filtrat scheiden sich schwach gelb gefärbte Krystallblättchen eines jodwasserstoffsäuren Salzes ab, das, einmal trocken, sich an trockner Luft lange unverändert erhält, feucht sich aber rasch zersetzt und zumal beim Lösen in Wasser sofort oxydirt wird, indem die Lösung eine prächtig violette Färbung annimmt.

Auf Zusatz von Alkalien oder kohlen-säuren Alkalien zur Lösung werden gefärbte Niederschläge erhalten, aus denen es bis jetzt nicht gelang, eine einheitliche Substanz zu isoliren.

Ein ganz analoges Verhalten zeigt das δ -Tetranitronaphtalin.

Auch hier gelingt es in vorbeschriebener Weise leicht, ein jodwasserstoffsäures Salz eines offenbar 4fach-amidirten Naphtalins zu erhalten.

Es war möglich, die Krystalle dieses Salzes aus wenig Wasser umzukrystallisiren und so dasselbe in gut ausgebildeten, stahlglänzenden Krystallen zu erhalten. Aber auch hier gelang es nicht, die entsprechende Base zu isoliren. Schon das Salz wird beim Lösen in Wasser rasch zersetzt, indem es letzterem eine prächtige, intensiv blaue Farbe ertheilt. Eisenchlorid befördert die Farbbildung, die auch in sehr grosser Verdünnung noch erscheint. Auf Zusatz von Alkalien oder Alkalicarbonaten entstehen unlösliche, gefärbte, bis jetzt nicht charakterisirebare Producte.

Es sind zahlreiche Versuche ausgeführt worden, eine partielle Reduction der Tetranitrokörper zu erreichen z. B. mit Hilfe von Schwefelammonium, berechneten Mengen von Zinnchlorür, alkoholischem Ammoniak unter den verschiedensten Bedingungen. Es wurden aber stets unerquickliche, durch Wasser in braunen Flocken fällbare Substanzen erhalten. Dagegen gelang eine theilweise Eliminirung der Nitrogruppen mit Hilfe von Natriumalkoholat.

Lobry de Bruyn hat in einer interessanten Arbeit (diese Berichte 26, 267; Rec. trav. chim. 2, 236, 9, 211) gezeigt, dass in Nitro-

verbindungen durch Einwirkung von Natriummethylat und -äthylat eine Nitrogruppe leicht durch Oxymethyl(äthyl) ersetzt werden kann. Dabei wurde festgestellt, dass sich *o*- und *p*-Dinitroverbindungen verhältnissmässig glatt umsetzen, während die Reaction bei den *Meta*-verbindungen meist versagt.

Ich habe zunächst bei den zwei neuen Tetranitronaphtalinen die Einwirkung der Alkoholate geprüft.

Fein zertheiltes, durch Wasser aus einer Lösung in concentrirter Salpetersäure gefälltes und gut ausgewaschenes γ -Tetranitronaphtalin (10 g), wurde mit Methylalkohol $\frac{1}{2}$ L. übergossen und allmählich mit 1 g Natrium in Methylalkohol versetzt. Es tritt Rothfärbung der Flüssigkeit und Lösung ein, aus der sich allmählich, zumal bei längerem Digeriren bei 50^o feine Nadeln absetzen. Diese bestehen aus fast reinem

γ -Trinitronaphtoläther, Schmp. 186^o.

Beim Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure scheidet sich noch eine grössere Menge des Körpers als flockiger, gelber Niederschlag ab, der zur Reinigung zunächst durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure gelöst wird und nach der Fällung mit Wasser aus Aceton unter Anwendung von etwas Thierkohle umkrystallisirt wird.

Im reinen Zustande bildet der Körper goldgelbe Nadeln, welche in Alkohol, Eisessig und namentlich Aceton leicht löslich sind und aus diesen Lösungen mit Ligroïn gefällt werden können.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_4(NO_2)_3OCH_3$.

Proc.: C 45.05, H 2.39.

Gef. » » 45.14, » 2.87.

Unter ähnlichen Bedingungen setzt sich die δ -Tetranitroverbindung mit Natriummethylat um.

Man erhält durch Ausfällen der entsprechenden Lösung in alkohol. Natriummethylat gelbe Flocken, welche aus Eisessig in gelben, bei 191^o schmelzenden Nadeln des δ -Trinitronaphtolmethyläthers krystallisiren..

Analyse: Ber. Proc.: C 45.05, H 2.39, N 14.33.

Gef. » » 45.28, » 2.65, » 14.70.

In Ansehen und Verhalten gleicht die Substanz dem vorbeschriebenen Product.

Versuche, aus dem durch die Untersuchungen von Lautemann und de Aguiar (Zeitschr. f. Chem. 1865, 365) bekannt gewordenen β -Tetranitronaphtalin einen analogen Aether mit Hülfe von Natriummethylat darzustellen, haben vorläufig zu keinem Resultat geführt.

Einigen Aufschluss über die Constitution der vorbeschriebenen Verbindungen haben einige Oxydationsversuche ergeben.

Ich gebe zunächst kurz das experimentelle Material.

Oxydation von γ -Tetranitronaphtalin (194° Schmp.)

a) Oxydation mit verdünnter Salpetersäure spec. Gew. 1.18.

Wird die Verbindung mit der 10fachen Menge verdünnter Salpetersäure spec. Gew. 1.18 im zugeschmolzenen Rohre etwa 8 Stunden auf 150° erhitzt, so erhält man eine klare Lösung, welche auch beim Verdünnen mit Wasser nur geringe Mengen des unveränderten Ausgangsproductes abscheidet. Man verdunstet das Filtrat zur Trockne, kocht den Rückstand zur Entfernung von etwas Pikrinsäure mit Benzol aus, nimmt in Aether auf und fällt mit Ligroïn.

Eine Wiederholung dieser Operation liefert die entstandene Säure in farblosen, bei 201° schmelzenden Nadeln. Sie ist identisch mit der *p*-Dinitroptalsäure.

Analyse: Ber. Proc.: N 10.94.

Gef. » • 11.43.

Abgesehen von der erwähnten Bildung geringer Mengen von Pikrinsäure verläuft die Oxydation in glatter Weise, ohne sonstige Nebenproducte.

In analoger Weise wurde der aus dem γ -Tetranitronaphtalin erhaltene γ -Trinitronaphtoläther mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Zur vollständigen Zersetzung war ein 8stündiges Erhitzen auf mindestens 160° nothwendig. Das entstandene Product wurde in gleicher Weise wie vorher beschrieben verarbeitet. Man erhielt neben wenig Pikrinsäure, die durch Benzol ausgezogen und als Kaliumsalz identificirt wurde, eine wasserlösliche Säure, welche zunächst in das Baryumsalz übergeführt wurde. Nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure wurde in Aether aufgenommen und mit Ligroïn gefällt.

Die so rein erhaltene Säure schmilzt bei 226° und ist identisch mit der *m*-Dinitroptalsäure.

Sie lässt sich leicht und glatt in den oben beschriebenen Monoäthyläther, Schmelzpunkt 187°, überführen.

Analyse: Ber. für das Barytsalz Proc. Ba 35.

Gef. » » 34.5.

Es war erwünscht, vorstehende Oxydationsresultate unter Anwendung eines Oxydationsmittels zu controliren, bei welchem jede gleichzeitige Nitrirwirkung, wie sie etwa einer selbst verdünnten Salpetersäure zugeschrieben werden kann, ausgeschlossen ist.

Nach zahlreichen Versuchen mit Kaliumpermanganat und mit Chromsäure, welche kein günstiges Resultat ergaben, gelang

b) die Oxydation des γ -Tetranitronaphtalins mit Hülfe von Natriumsuperoxyd. 5 g des fein zertheilten Nitroproductes wurden in 1 L Wasser suspendirt und unter Umrühren 10 g gepulvertes Natriumsuperoxyd zugesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelroth. Man kocht, bis Alles in Lösung gegangen ist, lässt er-

kalten und säuert mit Salzsäure an, filtrirt von etwas unzersetztem Product ab und dampft zur Trockne ein. Nachdem der Rückstand mit Benzol ausgekocht ist, wird mit Aether extrahirt, der Rückstand der ätherischen Lösung in Wasser gelöst und mit Baryumacetat erhitzt. Aus dem Barytsalz wurde wiederum die Säure isolirt.

Beim Behandeln der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäure gelang es nicht, ein ätherificirtes Product zu erhalten.

Nach nochmaliger Ueberführung in das Barytsalz, Auskochen desselben mit Wasser, nochmaliger Abscheidung der Säure, Lösung derselben in Aether und Fällung mit Ligroïn wurde die Säure rein erhalten.

Glänzende, beim Liegen an der Luft matt werdende farblose Nadeln vom Schmp. 202°. Sie ist identisch mit der *p*-Dinitrophthalsäure, welche auch bei der Oxydation des Tetranitrokörpers mit verdünnter Salpetersäure gebildet wurde.

Der entsprechende γ -Trinitronaphtoläther wurde durch Natrium-superoxyd unter den angegebenen Bedingungen nicht merklich oxydirt. Weder in der Kälte, noch beim Erhitzen mit wässrigen Lösungen von Natrium-superoxyd gelang es bis jetzt, die Substanz in eine Säure überzuführen. Der Aether wurde in der Kälte durch die alkalische Flüssigkeit nicht aufgenommen, in der Wärme theilweise gelöst, aber beim Ansäuern der Lösung grösstentheils unverändert wieder abgeschieden. Es wurde indess auch bei dieser Substanz eine Oxydation schliesslich erreicht durch Anwendung von Chromsäure und Essigsäure (90 pCt.).

1 g des Aethers wurde in 30 ccm Essigsäure heiss gelöst und allmählich Chromsäureanhydrid zugesetzt. Nach längerem Erhitzen, bis auf Verdünnen mit Wasser keine Flocken des Ausgangsmaterials mehr gefällt werden, wird die verdünnte und erkaltete Lösung mit Aether ausgeschüttelt, die Rückstände der ätherischen Lösung bis zur Entfernung der Essigsäure bei 100° erhitzt, mit Wasser aufgenommen, nochmals mit Aether ausgeschüttelt und mit Ligroïn gefällt. Man erhielt ein bei 224° schmelzendes Produkt, das durch Ueberführung in den Monoäthyläther Schmelzpunkt 187° leicht als *m*-Dinitrophthalsäure erkannt wurde.

Für die Natur des wesentlichsten Oxydationsproductes ist es also gleichgültig, welches der zur Oxydation tauglichen Oxydationsmittel angewandt wird. Das γ -Tetranitronaphtalin liefert bei der Oxydation die *p*-Dinitrophthalsäure, der γ -Trinitronaphtoläther die *m*-Dinitrophthalsäure.

Oxydation des δ -Tetranitronaphtalins.

Die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure geht selbst bei sehr hoher Temperatur nur sehr langsam vor sich. Es wurde aus salpetersaurer Lösung ausgefällt, also fein vertheilte Substanz (2 g) in

zugeschmolzener Röhre mit 20 g Salpetersäure 1.18 spec. Gew. 12 Stunden bei 170—180° erhitzt. Dadurch wird etwa die Hälfte der angewandten Menge in eine wasserlösliche Substanz umgewandelt. Diese wurde nach dem Trocknen mit Benzol extrahirt. In Lösung geht ausser Pikrinsäure eine sehr geringe Quantität einer bei 202° schmelzenden Substanz (*p*-Dinitroptalsäure?) und eine bei 178—179° schmelzende Säure, deren Analyse auf eine Dinitrobenzoesäure stimmt.

Analyse: Ber. für $C_7H_4N_2O_6$.

Proc.: C 39.61, H 1.89, N 13.21.

Gef. » » 39.94, » 2.05, » 13.35

In der Litteratur sind zwei bei dieser Temperatur schmelzende Dinitrobenzoesäuren verzeichnet; 1. *m*-Dinitrobenzoesäure Schmelzpunkt 179° und 2. *p*-Dinitrobenzoesäure Schmelzpunkt 177°. Es wurde bei den Versuchen so wenig des Körpers erhalten, dass eine bestimmte Identificirung mit einer dieser so nahe verwandten Säuren nicht wohl möglich war, aber die folgenden Versuche machen es sehr wahrscheinlich, dass die *p*-Säure vorliegt.

Das δ -Tetranitronaphtalin lässt sich auch mit Natriumsuperoxyd in der für die *p*-Verbindung vorstehend angegebenen Weise oxydiren.

Die dabei gebildete wasserlösliche Säure wird durch Ueberführung in das Barytsalz und darauf nach Abscheidung der Säure durch Lösen derselben in Aether und Fällen mit Ligroin gereinigt. Dabei entsteht *p*-Dinitroptalsäure (Schmp. 202°) und zwar, wie es scheint, als alleiniges Oxydationsproduct, sodass die Reindarstellung sehr leicht gelingt.

Der entsprechende δ -Trinitronaphtolmethyläther (Schmp. 191°) lässt sich leichter, wie das δ -Tetranitronaphtalin, mit verdünnter Salpetersäure oxydiren. Dabei wird ebenfalls diese *p*-Dinitroptalsäure (Schmp. 202°) erhalten.

Analyse: Ber. für $C_8H_4N_2O_6$.

Proc.: N 10.94.

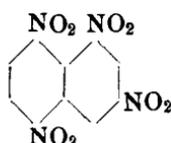
Gef. » » 11.55.

Die Oxydation des β -Tetranitronaphtalins mit verdünnter Salpetersäure in einer der vorbeschriebenen analogen Weise ergab leicht zu isolirende *m*-Dinitroptalsäure als wesentlichstes Product neben geringen Mengen von Pikrinsäure.

Die vorstehenden Versuchsergebnisse geben Anhaltspunkte für die Ermittlung der Constitution der genannten Verbindungen. Die Oxydation des γ -Tetranitronaphtalins (Schmp. 194°) zu einer *p*-Dinitroptalsäure lehrt zunächst, dass in dieser Verbindung die Nitrogruppen gleichmässig auf beide Hälften des Naphtalinrings vertheilt sind und dass zwei derselben in der *p*-Stellung zu einander stehen. Wird eine der 4 Nitrogruppen durch Oxymethyl ersetzt und wieder oxy-

dirt, so bildet sich nunmehr die *m*-Dinitroptalsäure, d. h. im Einklang mit den Angaben von Lobry de Bruyn wird eine der in *p*-Stellung zu einander befindlichen Nitrogruppen zunächst durch Oxy-methyl substituiert. Dadurch wird die vorher beständigere Hälfte durch die Oxydation leichter angreifbar und es wird nunmehr der vorher intakt gebliebene Ring aboxydirt. Das Resultat ist jetzt eine *m*-Dinitroptalsäure d. h. in dem bei der Oxydation des γ -Tetranitronaphtalins wegoxydirten Ring befinden sich die Nitrogruppen in der *m*-Stellung.

Hiernach kann diesem Tetranitronaphtalin nur die Constitution 1:3:5:8



zukommen.

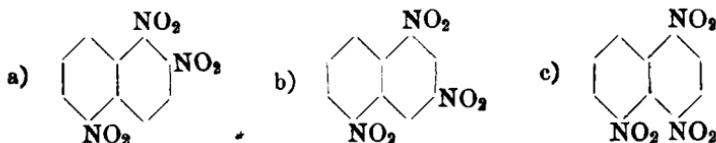
Das δ -Tetranitronaphtalin lässt sich zu einer *p*-Dinitroptalsäure oxydiren. Dieselbe Säure entsteht, wenn der durch Ersatz einer Nitrogruppe entstehende δ -Trinitrooxymethyläther des Naphtalins oxydirt wird, wenigstens, wenn bei der Oxydation der die beiden Nitrogruppen enthaltende Kern intakt bleibt. Die Verbindung ist wie die vorgenannte erhalten durch Nitriren des α -Dinitronaphtalins, dem nach Atterberg (diese Berichte 9, 1188) die Constitution ($\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:5$) zukommt. Danach ist zunächst die Stellung von 3 Nitrogruppen (als 1:4:5) bekannt. Bezüglich der Stellung der 4ten Nitrogruppe geben die folgenden Resultate Aufschluss.

Die Untersuchung ist auf die aus dem α -Dinitronaphtalin sich ableitenden Trinitronaphtaline ausgedehnt worden.

Der Theorie nach lässt sich erwarten, dass durch Nitrirung von α -Dinitronaphtalin (1:5) drei verschiedene Trinitronaphtaline entstehen, wie ein Blick auf die nachstehenden Formelbilder lehrt. Aus



können sich bilden:



Bis jetzt sind nur zwei derselben in reinem Zustand bekannt geworden, von denen das α -Product (Schmp. 122°) zuerst von de Aguiar¹⁾, das γ -Product (Schmp. 154°) von Beilstein und Kuhlberg²⁾ dargestellt worden ist.

De Aguiar erwähnt (l. c. S. 902), dass das erstere in verschiedenen Krystallformen und von wechselndem Schmelzpunkt erhalten wird. Beilstein und Kuhlberg sprechen l. c. schon von einem δ -Trinitronaphtalin Schmp. 101°, das aber in reinem Zustand nicht isolirt werden konnte. Ich habe diese Arbeiten wiederholt. Es ist mir gelungen, das dritte noch nicht genauer charakterisirte Trinitronaphtalin in etwas grösserer Menge zu erhalten.

Dieses δ -Trinitronaphtalin entsteht neben dem α -Trinitronaphtalin, von welchem es nur schwer zu trennen ist. Erst durch Anwendung von sehr verdünntem Alkohol (70procentig), in welchem der neue Körper leichter löslich ist, als das α -Product, gelang es, ihn zu isoliren.

Er bildet sich in etwa gleicher Menge neben dem α -Körper, wenn man das α -Dinitronaphtalin mit der 40fachen Menge einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1.42 solange auf 110° erhitzt, bis sich aus der Säure unverändertes α -Dinitronaphtalin nicht mehr abscheidet.

Im reinen Zustand schmilzt er bei 112–113° C. Er krystallisirt aus Alkohol in feinen farblosen, meist baumförmig verästelten Krystallnadeln.

Ueber das Resultat eines näheren Studiums der Verbindung soll später berichtet werden.

Hier sollen vorläufig nur die Erfahrungen mitgetheilt werden, welche einstweilen über die Constitution der genannten Verbindungen Aufschluss geben. Zunächst ist das γ -Trinitronaphtalin Schmp. 154° C der Oxydation unterworfen worden. 1) durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure im Rohr, wobei ziemlich glatt die *p*-Dinitrophthalsäure ($\text{NO}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{NO}_2$ 1. 2. 3. 4) entsteht und 2) durch Behandeln mit Natriumsuperoxyd. Im letzteren Falle entsteht eine Mononitrophthalsäure, Schmp. 218°, welche identisch ist mit der *o*-Nitrophthalsäure ($\text{NO}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CO}_2$ 1. 2. 3) von Marignac (Lieb. Ann. 38, 7).

Hieraus ergibt sich, dass in dem bei 154° schmelzenden Trinitronaphtalin die Nitrogruppen die Stellung 1:4:5 einnehmen. Wird diese Verbindung mittels eines Gemenges von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure weiter nitirt, so entsteht ein Gemenge von γ - und δ -Tetranitronaphtalin und zwar bilden sich diese beiden Körper stets zu etwa gleichen Theilen, auch wenn die Mengen der angewandten Nitrirsäure verschieden gewählt werden. Es werden dabei etwa 60 pCt. des angewandten Trinitronaphtalins in Form der Tetranitroverbindungen erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 5, 373. ²⁾ Diese Berichte 6, 647 u. Lieb. Ann. 169, 94. 4

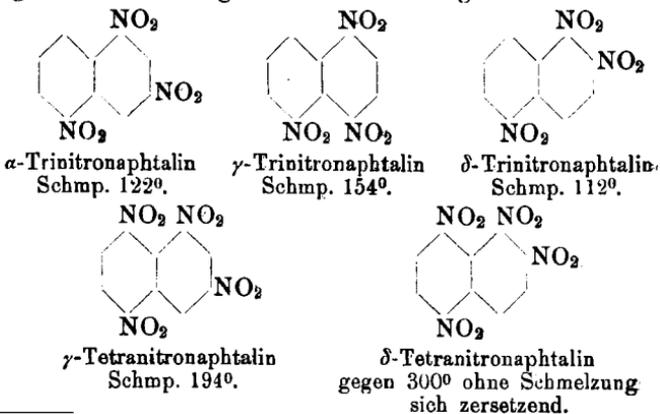
Der Rest wird zu nitrierten Phtalsäuren oxydiert. Das bei 123° schmelzende Trinitronaphtalin liefert, in gleicher Weise nitriert, das γ -Tetranitronaphtalin, Schmp. 194°. Es entsteht dabei keine Spur des δ -Tetranitronaphtalins. Dies ist allerdings nur der Fall wenn das Trinitroproduct sehr sorgfältig gereinigt, zumal von dem leicht einem auch richtig schmelzenden Product noch beigemengten δ -Trinitronaphtalin befreit ist ¹⁾.

Bei der Oxydation entsteht aus dem α -Trinitronaphtalin bei Anwendung von Natriumsuperoxyd nur *o*-Mononitrophthalsäure Schmp. 218°. Die Oxydation mit Salpetersäure ist noch nicht genügend studirt.

Das neue Trinitronaphtalin (Schmp. 112°) endlich liefert bei der Nitrierung in erster Linie das δ -Tetranitronaphtalin und, wie es scheint, noch ein weiteres noch nicht in reinem Zustand isolirtes Product, wahrscheinlich ein neues Tetranitronaphtalin.

Die vorstehenden Resultate genügen zur Aufklärung der Constitution der fraglichen Verbindungen.

Das γ -Tetranitronaphtalin (Schmp. 194°) von der Constitution (1.3.5.8 s. oben) kann nur aus den Trinitronaphtalinen 1.3.5 und 1.5.8 = 1.4.5 entstehen. Da das γ -Trinitronaphtalin, wie vorstehend gezeigt, die Constitution 1.4.5 besitzt, so muss also dem α -Trinitroproduct (Schmp. 122°) die Stellung 1.3.5 zukommen. Hiernach bleibt für das neue δ -Trinitronaphtalin (Schmp. 112°) nur die Annahme der Stellung 1.2.5 für die Nitrogruppen übrig. Dies ist auch die einzige Annahme, aus welcher sich die Thatsache erklärt, dass sowohl aus dem bei 154° schmelzenden, als auch dem bei 112° schmelzenden Trinitronaphtalin das δ -Tetranitronaphtalin entsteht, für welches sonach die Stellung der Nitrogruppe gleich 1.2.5.8 = 1.4.5.6 nachgewiesen ist, nachdem schon oben gezeigt war, dass 3 Nitrogruppen die Stellung 1.4.5 = 1.5.8 einnehmen. Die Formeln für die fraglichen Verbindungen sind also die folgenden:



¹⁾ Aus 3 g wurden erhalten ca. 1 g nitrierter Phtalsäuren und 1.6 g γ -Tetranitronaphtalin 194° und kleine Mengen nicht definirter leicht löslicher Verunreinigungen.

