

Von den vier theoretisch möglichen eigentlichen Chinonen des Anthracens bleibt schliesslich noch das 1.4-Anthrachinon unerforscht.

Bei der Ausführung dieser Untersuchung wurde ich von Hrn. cand. G. Lorétan auf's Beste unterstützt. Ich spreche demselben auch an dieser Stelle meinen Dank aus.

Genf, Universitätslaboratorium.

316. P. Friedlaender: Ueber eine Reaction der
 α -Nitronaphtalin-3.8-disulfosäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 27. Juni.)

Die oxydirende Wirkung der Nitrogruppe in aromatischen Verbindungen ist bekannt und wird in einer grossen Anzahl von Fällen praktisch angewandt, wie beispielsweise beim Nitrobenzolfuchsinprocess, bei der Skraup'schen Chinolinsynthese u. a. m. Weniger zahlreich sind die Reactionen, bei welchen die Nitrogruppe ihren Sauerstoff ganz oder theilweise auf Atome desselben Moleküls überträgt, wie es der Fall ist bei der Bildung von Dibromanthranilsäure aus *o*-Nitrotoluol und Brom, von Stilbenderivaten aus *p*-Nitrotoluol und *p*-Nitrotoluolsulfosäure bei Einwirkung von Alkalien, bei einigen Derivaten der *o*-Nitrozimmtsäure (z. B. Isatin aus *o*-Nitrophenylpropionsäure u. a.).

Eine ähnliche Reaction, die wegen ihres eigenthümlichen Verlaufes Beachtung verdient, zeigt die α -Nitro-3.8-naphtalindisulfosäure, welche beim Kochen mit conc. Natronlauge glatt in α -Nitroso- α -naphtol-3.8-disulfosäure übergeht, eine Erscheinung, die an die Umlagerung der Phenylhydroxylaminderivate erinnert. Bei den bisher untersuchten isomeren Nitronaphtalinsulfosäuren konnte eine analoge Umlagerung nicht beobachtet werden.

α -Nitronaphtalin-3.8-disulfosäure entsteht beim Nitriren von 1.6-Naphtalindisulfosäure und kann in Folge der Schwerlöslichkeit ihrer Salze in Alkalien oder Kochsalzlösungen leicht isolirt werden. Sie bildet das Ausgangsproduct für die technisch gewonnene α -Naphtol-3.8-disulfosäure (sogen. *s*-Säure).

Ihr neutrales Kaliumsalz ist in Wasser ziemlich leicht, in verdünnter Kalilauge fast unlöslich und krystallisirt wasserfrei in kurzen gelben Nadeln von der Zusammensetzung $C_{10}H_5(NO_2)(SO_3K)_2$.

Analyse: Ber. Procente: K 19.07.

Gef. » » 18.78, 18.80.

Das Calciumsalz bildet schwach gelb gefärbte, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Das noch löslichere Baryumsalz krystallisirt in flachen radialen Nadeln, das Zinksalz in langen dünnen, fast farblosen Krystallen. Blei- und Kupfersalze sind sehr leicht löslich.

Versetzt man eine heisse conc. wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit überschüssiger, sehr conc. Natronlauge, so fällt dasselbe zunächst aus, geht aber beim Kochen mit rothbrauner Farbe wieder in Lösung.

Unterbricht man jetzt das Erwärmen (bei zu langem Erhitzen tritt völliger Zerfall des Moleküls unter Ammoniakentwicklung ein), so erstarrt die Flüssigkeit zu einem gelatinösen Brei haarfeiner grün-schimmernder Nadelchen, die sich über Asbest absaugen lassen. Sie stellen das basische Natronsalz einer Säure dar, das sich in Wasser ausserordentlich leicht mit gelbbrauner Farbe löst und durch Zusatz von wenig Salzsäure und Chlorkaliumlösung in das etwas schwerer lösliche neutrale Kaliumsalz übergeführt werden kann. Letzteres bildet kleine gelbe, radial gelagerte Nadeln von der Zusammensetzung $C_{10}H_5NO_2(SO_3K)_2 + 1.5 H_2O$.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 6.19, K 19.07.
Gef. » » 6.47, » 19.02.

Aus demselben erhält man das in grünen Nadelchen krystallisirende basische Kaliumsalz, das aus seiner gelbbraunen wässrigen Lösung durch Alkohol, nicht durch Kalilauge abgeschieden werden kann. Die entsprechenden basischen und neutralen Calcium- und Baryumsalze sind ebenfalls sehr leicht in Wasser löslich und krystallisiren in Nadeln.

Reductionsmitel führen die Salze in eine Amidosäure über, die in heissem Wasser leicht löslich ist und daraus in farblosen Nadeln krystallisirt. Sie lässt sich weder diazotiren noch mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen combiniren. Ihre alkalische Lösung färbt sich an der Luft schnell grün. Das Silbersalz bildet einen gelblich-weißen, in Wasser unlöslichen Niederschlag; Kalium-, Baryum- und Kupfersalze sind in Wasser sehr leicht löslich.

Bei Einwirkung von Natriumamalgam in schwach saurer oder neutraler Lösung wird eine Sulfogruppe (jedenfalls die in α -Stellung¹⁾) ausserordentlich leicht eliminirt unter Bildung einer in Wasser schwer löslichen, in silberglänzenden Blättchen krystallisirenden Monosulfosäure. Bei anhaltender Reduction in der Wärme verschwindet dieselbe und der mit Natriumcarbonat neutralisirten Flüssigkeit kann durch Benzol eine Substanz entzogen werden, die sich auf Zusatz von Ligroin in schwach gefärbten, leicht oxydablen Nadelchen abscheidet und sich durch Analyse und Reactionen als 1.4-Amidonaphtol erwies.

¹⁾ vergl. P. Friedländer und Ph. Lucht, diese Berichte 26, 3028.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8NH_2OH$.

Procente: C 75.47, H 5.66.

Gef. » • 75.55, » 6.20.

Bei der Oxydation entstand α -Naphthochinon, bei Einwirkung von Chlorkalk auf die salzsaure Lösung Naphthochinonchlorimid¹⁾ etc.

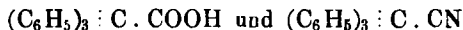
Die Amidosäure ist daher als 1.4-Amidonaphtol-3.8-disulfosäure, das Reactionsproduct von Natronlauge auf Nitronaphtalin-3.8-disulfosäure als 1.4-Nitrosonaphtol-3.8-disulfosäure anzusprechen.

Hrn. Dr. Herzfeld sage ich für seine eifrige Unterstützung meinen besten Dank.

317. Karl Weisse: Ueber Triphenylthienylmethan.

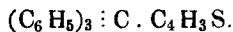
(Eingegangen am 28. Juni.)

Bekanntlich haben bisher alle Versuche, zum Tetraphenylmethan zu gelangen, nur zum Triphenylmethan oder zu anderen Spaltungsproducten geführt²⁾. Da die Verbindungen:



darstellbar sind, so ist von maassgebender Seite die Vermuthung ausgesprochen worden, dass die Raumerfüllung des Phenyls eine zu grosse sei, um die Anlagerung eines vierten Phenyls an dasselbe centrale Kohlenstoffatom noch zu gestatten, während die Einführung von Cyan und Carboxyl wegen ihrer geringeren Raumerfüllung möglich sei.

Bei dem grossen stereochemischen Interesse dieser Frage habe ich auf Veranlassung von Hrn. Professor Victor Meyer zunächst versucht, in das Triphenylmethan einen Thiophenrest einzuführen, welcher Versuch bei der grossen Reactionsfähigkeit des Thiophens aussichtsreicher erschien. — Das Ergebniss war ein überraschend günstiges. Durch blosses Kochen von Thiophen mit Triphenylcarbinol und Phosphorsäureanhydrid am Rückflusskühler erhält man mit der grössten Leichtigkeit den gesuchten Körper:



Derselbe krystallisirt aus einer Mischung gleicher Theile von Benzol und Ligroin in schönen Nadeln oder grösseren Prismen. Er löst sich schwer in Alkohol und Eisessig. Sein Schmelzpunkt liegt bei 239° , der Siedepunkt — unter geringfügiger Zersetzung — bei $433\text{—}438^\circ$ [corr.].

¹⁾ P. Friedländer und O. Reinhardt, diese Berichte 27, 238.

²⁾ Hemilian, diese Berichte 7, 1204. E. u. O. Fischer, Ann. d. Chem. 194, 254. Friedel u. Crafts, Annales de Chim. et de Phys. 1884, I, 497. Magatti, diese Berichte 12, 1468. Schwarz, diese Berichte 14, 1523.