

445. W. Will: Naphtazarin aus δ -Tetranitronaphtalin (1.2.5.8).

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. März vom Verf.)

In einer Arbeit über die Nitroverbindungen des Naphtalins¹⁾ habe ich ein 4fach nitrirtes Naphtalin beschrieben, in welchem die Nitrogruppen die Stellung 1.2.5.8 einnehmen. Dort habe ich gezeigt, dass sich diese Verbindung leicht zu einem 4fach amidirten Naphtalin reduciren lässt und dass sich die Salze dieser Base schon beim Lösen in Wasser rasch unter Oxydation zersetzen, indem die Lösung eine intensiv blaue Farbe annimmt. Eine nähere Untersuchung dieser Zersetzung führte zu folgenden Resultaten:

Die Reduction des δ -Tetranitronaphtalins lässt sich statt mit Jod und Phosphor auch leicht mit Zinn und rauchender Salzsäure ausführen, wenn man die gefällte, also fein vertheilte, Nitroverbindung mit gekörntem Zinn (4—5fache Menge) mischt und mit rauchender Salzsäure (ca. 20fache Menge) übergiesst. Die Temperatur steigt allmählich auf etwa 90° und es scheidet sich das Zinndoppelsalz krystallinisch ab²⁾. Man kann es aus Salzsäure umkrystallisiren. Zur Weiterbearbeitung wurde anfangs die mit Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung, später die Lösung des Zinnsalzes direct mit gleichem Erfolg verwandt. Werden 2 g des Zinnsalzes in ca. 40 ccm Wasser gelöst, die gleiche Menge 10procentige Natronlauge, zugegeben und einige Zeit gekocht, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung bronceglänzende Krystalltafeln aus, die sich in Alkohol und Wasser mit röthlich violetter Farbe lösen. Durch Salzsäure wird die alkoholische Lösung unter Abscheidung eines blauen, feinkörnigen Niederschlags gefällt. Derselbe ist chlorhaltig und löst sich mit kornblumenblauer Farbe in Wasser. Wahrscheinlich liegt hier ein Amidodiimidonaphtol resp. dessen salzsaures Salz vor³⁾. Eine Analyse stimmt annähernd auf eine solche Verbindung.

Die blaue wässrige Lösung des Salzes lässt sich ohne Veränderung kochen, wird aber diese Lösung mit Salzsäure angesäuert, so schlägt beim Erhitzen die Farbe allmählich in Violet und Roth um und lässt dann bei genügender Concentration während des Erkalten rothbraune Flocken ausfallen, welche sich als reines Naphtazarin erwiesen. Die Ausbeuten sind gut und betragen gewöhnlich 50—60 pCt. der theoretischen Menge. Die Naphtazarinbildung scheint durch Zusatz einiger Tropfen Eisenchlorid zu der sauren Lösung beschleunigt zu werden.

¹⁾ Diese Berichte 28, 369.

²⁾ Auch die übrigen 4fach nitrirten Naphtaline geben auf diesem Wege leicht isolirbare Zinndoppelsalze, deren Umsetzung näher untersucht wird.

³⁾ s. a. Diehl und Merz, diese Berichte 11, 1661.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8O_4$.

Procente: C 63.16, H 3.16.

Gef. » » 63.61, » 3.44.

Die beschriebene Umsetzung liefert den einfachsten Beweis für die Stellung der Sauerstoffatome im Naphtazarin. Ich berichte vorläufig über diese Versuche, da Hr. Prof. Liebermann das Resultat derselben diese Berichte 28, 1456 schon erwähnt hat. Derselbe hat meine Arbeit durch freundliche Ueberlassung einer Probe reinen Naphtazarins wesentlich gefördert. Die fraglichen Versuche waren indess schon vor unserer diesbezüglichen Rücksprache eingeleitet und es war mir schon vor derselben durch Färbeproben bekannt, dass das δ -Tetranitronaphtalin zum Unterschied von dem γ -Product bei Behandlung nach dem üblichen Naphtazarinprozess einen diesem mindestens sehr nahe verwandten Farbstoff liefere.

446. C. Liebermann und H. Finkenbeiner: Ueber ein Isomeres des Zimmtsäuredichlorids.

(Eingegangen am 17. Juli; vorgetragen in der Sitzung von Hrn.
C. Liebermann.)

Das gewöhnliche Zimmtsäuredichlorid stellt man am besten nach Erlenmeyer¹⁾ durch Einleiten von Chlor in unter Schwefelkohlenstoff befindliche Zimmtsäure dar. 60 g fein gepulverte Zimmtsäure wurden in 480 g frisch destillirtem Schwefelkohlenstoff suspendirt und ohne besondere Kühlung und unter Mitwirkung directen Sonnenlichts Chlor — aus einer Chlorbombe — ziemlich schnell eingeleitet. Sobald sich die Lösung von Chlor stark grüngelb gefärbt hat, wird sie behufs schnellerer Absorption des Chlors bei möglichstem Lichtzutritt anhaltend kräftig geschüttelt. Nach Entfärbung der Lösung, die meist etwa 2—3 Stunden erfordert, wird von Neuem Chlor eingeleitet und wie oben weiter verfahren, bis etwas mehr als die theoretische Menge Chlor zugegeben ist und eine kleine Menge Chlor auch beim Schütteln unabsorbirt bleibt. Meist tritt in den letzten Stadien des Chloreinleitens ein Moment ein, wo alle Zimmtsäure in Lösung geht, während gleich darauf Zimmtsäuredichlorid, welches in Schwefelkohlenstoff gleichfalls sehr schwer löslich ist, anfangs in geringer Menge, dann ziemlich vollständig sich ausscheidet. Je nach den Lichtverhältnissen erfordert der Versuch mit obigen Mengen 2—3 Tage. Man lässt dann zum Schluss mit einem geringen Chlorüberschuss noch 2—3 Stunden stehen. Diese Versuchsanordnung bewirkt, dass stets

¹⁾ Diese Berichte 14, 1867.