

mit verdünnter wässriger Lösung von Aetznatron sehr beständig. Wie schon erwähnt, ist es uns bisher nicht gelungen, dies Amid in Aminoanthracen zu verwandeln.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_9 \cdot CONH_2$ .

Procente: N 6.33.

Gef. » » 6.44.

Wir veröffentlichen diese nicht ganz abgeschlossenen Versuche, weil durch den Weggang des Einen von uns von Genf die Arbeit nicht weiter fortgesetzt wurde.

Genf, Universitätslaboratorium.

## 208. R. Nietzki und Th. Knapp: Ueber einige Derivate des Dioxynaphtalins.

(Eingegangen am 14. Mai.)

$\beta$ -Naphtoldioxim.

Das von Ebert und Merz entdeckte Dioxynaphtalin von der Stellung 2:7 wird durch Einwirkung salpetriger Säure in eine Nitrosoverbindung verwandelt, welche, wie alle Orthochinonoxime, die Eigenschaften eines Beizenfarbstoffes besitzt<sup>1)</sup>.

A. Clausius<sup>2)</sup> wies nach, dass bei dieser Reaction nur eine, und nicht, wie man mit Hinblick auf die völlig symmetrische Constitution des Körpers erwarten konnte, zwei Nitrosogruppen in das Molekül eingetreten waren.

Wie wir gefunden haben, lässt sich dieses Monoxim durch Kochen mit einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin leicht in ein Dioxim überführen.

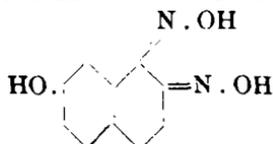
Dieser Körper krystallisirt am besten aus verdünnter Essigsäure in hellen orangefarbigem Nadelchen vom Schmelzpunkt 195°. Er ist sehr leicht in Alkohol, Aether, Essigäther und Eisessig löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_5(NO)_2 \cdot OH$ .

Procente: C 58.82, H 3.92, N 13.72.

Gef. » » 59.17, » 4.57, » 14.07.

Der Körper, welchem nachstehende Constitutionsformel zukommt:

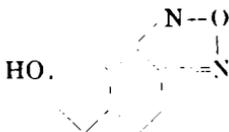


kann als  $\beta$ -Naphtoldioxim bezeichnet werden.

<sup>1)</sup> Der Körper wird von den Farbwerken Mühlheim unter dem Namen Dioxin« als Farbmateriale in den Handel gebracht.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 517.

Das  $\beta$ -Naphtholdioxim zeigt grosse Neigung, sich nach Art der Orthodioxime in ein inneres Anhydrid (Furazan) zu verwandeln. Trägt man es in concentrirte Kalilauge ein, so geht es mit braunrother Farbe in Lösung. Erwärmt man dieselbe, so erstarrt sie zu einem Krystallbrei, welcher durch das Kaliumsalz des Anhydrids gebildet wird. Letzteres kann durch Zersetzen des Salzes mit Salzsäure und Krystallisation aus Alkohol in langen farblosen Nadeln erhalten werden, welche bei  $213-214^{\circ}$  schmelzen. Dem Körper, welchen man passend als  $\beta$ -Naphtholfurazan bezeichnen kann, kommt die nachstehende Constitution zu:



Analyse: Ber. Procente: N 15.05.  
Gef.       »       » 15.16.

Durch Erwärmen des Dioxims mit Essigsäureanhydrid und trockenem Natriumacetat bildet sich das Acetylderivat des Furazans, aus dem sich letzteres durch Verseifung ebenfalls darstellen lässt. Das Acetylderivat krystallisirt aus Ligroin in feinen seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $137^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_8N_2O_3$ .

Procente: C 63.16, H 3.51, N 12.05.  
Gef.       »       » 62.92,   » 4.10,   » 12.63.

## 2) Dinitrosotrinitronaphthol.

Von grossem Interesse ist die Einwirkung von Salpetersäure auf das  $\beta$ -Naphtholdioxim.

Bei Anwendung von Salpetersäure verschiedener Concentration unter verschiedenen Bedingungen konnte Anfangs nur immer ein und dasselbe Reactionsproduct erhalten werden. Zur Darstellung desselben erwies es sich als vortheilhaft, das Dioxim mit der fünffachen Menge Eisessig anzuschlämmen, etwa das gleiche Volumen Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht hinzuzufügen und die Flüssigkeit bis zum Aufhören der Entwicklung rother Dämpfe auf dem Wasserbade zu erwärmen. Man giesst dann auf wenig Eis und erhält das Reactionsproduct in Form gelber Flocken. Letzteres wird durch Uebersättigen mit Kaliumcarbonat in das schwer lösliche Kaliumsalz verwandelt und dieses durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Es bildet lebhaft orangegelbe, in Wasser ziemlich schwer lösliche Blättchen.

Wir glaubten anfangs, das Kaliumsalz eines neuen Dinitronaphthols in Händen zu haben, die Analyse zeigte jedoch, dass hier nicht weniger als 5 Stickstoffatome im Molekül vorhanden waren.



Analyse: Ber. für  $C_{10}H_3(NO_2)_3(NO)_2 \cdot OC_2H_5$ .

Procente: N 19.18.

Gef. » » 19.83.

Der Umstand, dass dieser Körper in Alkalien unlöslich ist und erst beim Erhitzen damit verseift wird, spricht deutlich für die Abwesenheit von Oximgruppen und für die Dinitrosoformel.

### 3) Dinitrodinitrosonaphthol.

Lässt man die Einwirkung der Salpetersäure auf Naphtoldioxim völlig in der Kälte verlaufen, so konnte statt des Trinitrokörpers ein Dinitrodinitrosoderivat erhalten werden.

Zur Darstellung dieses Körpers vertheilt man 20 g des Dioxims in 80 ccm Eisessig und fügt unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung 40 ccm Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht hinzu. Das Dioxim löst sich zu einer braunen Flüssigkeit, welche nach zweitägigem Stehen in Wasser gegossen wird. Man löst das ausfallende Product in heissem Wasser und übersättigt mit einem grossen Ueberschuss von Kaliumcarbonat. Das auskrystallisirende Product besteht aus einem Gemenge der Kaliumsalze von Dinitro- und Trinitro-Dinitrosonaphthol. Durch partielle Krystallisation lassen sich beide von einander trennen, da das Salz des Trinitrokörpers weit schwerer löslich ist, als das des Dinitroproductes. Das Kaliumsalz des letzteren krystallisirt aus Wasser bei Gegenwart von überschüssigem Carbonat in spitzen rothen Nadelchen, während das Trinitrosalz orangegelbe Blätter bildet. Das freie Dinitrodinitrosonaphthol bildet gelbe verästelte Nadeln vom Schmp. 196°.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_3(NO_2)_2(NO)_2 \cdot OK + H_2O$ .

Procente: C 34.48, H 1.44, N 16.09.

Gef. » » 34.66, » 1.06, » 16.28.

### 4) Trinitro- $\beta$ -naphtolfurazan.

Das oben beschriebene Acetylderivat des inneren Dioximanhydrids ( $\beta$ -Naphtolfurazan) lässt sich durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure ziemlich glatt nitriren.

Trägt man den Körper in die fünffache Menge rauchender Salpetersäure (1.48 spec. Gewicht) unter mässiger Kühlung ein, erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade bis auf 80°, und giesst dann auf Eis, so entsteht ein orangefarbener Niederschlag. Die entstandene Substanz lässt sich am besten durch Krystallisation aus Toluol reinigen. Man erhält orangefarbige glänzende Nadeln, welche toluolhaltig sind und beim Trocknen verwittern.

Der Körper löst sich leicht in Alkalien und bildet namentlich ein sehr schön krystallisirendes, schwerlösliches Baryumsalz. Aus diesem lässt sich die Substanz leicht in völlig reinem Zustande mit Säuren abscheiden. Es hat der Körper schon beim Nitriren seine

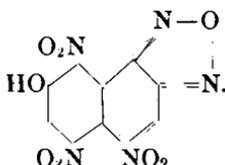
Acetylgruppe verloren, und nicht erst durch die nachträgliche Behandlung mit Alkali.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_3N_5O_6$ .

Procente: C 37.38, H 0.93, N 21.80,

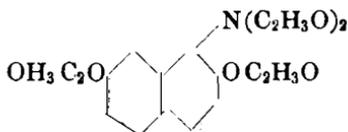
Gef. » » 37.46, » 1.40, » 21.80.

Dem Körper kommt zweifellos die nachstehende Constitutionformel zu, in der allerdings die Stellung der Nitrogruppen willkürlich angenommen ist:



### 5) Amidodioxynaphthalin und Diamidonaphthol.

Wir haben ferner die Reductionsproducte des Mono- und Dioxims etwas näher untersucht. An dem schon von Clausius durch Reduction von Nitrosodioxynaphthalin dargestellten Amidodioxynaphthalin beobachteten wir die seltene Eigenschaft, dass seine beiden Amidwasserstoffatome durch Acetylgruppen vertretbar sind. Erwärmt man das salzsaure Amidodioxynaphthalin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, so bildet sich zunächst ein bei  $183^{\circ}$  schmelzendes Triacetylderivat. Dasselbe geht durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid in einen bei  $135^{\circ}$  schmelzenden Körper über, welcher der Analyse zufolge ein Tetracetyl-Amidodioxynaphthalin ist, dessen Constitution der nachstehenden Formel entsprechen muss:



Der Fall, dass zwei Acetylgruppen in eine Amidogruppe eintreten, steht keineswegs vereinzelt da, dürfte aber selten eintreten.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6NO_2(C_2H_3O)_3$ .

Procente: C 63.79, H 4.98, N 4.65.

Gef. » » 63.64, » 5.47, » 5.00, 5.20.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_5NO_2(C_2H_3O)_4$ .

Procente: C 62.97, H 4.96, N 4.08.

Gef. » » 62.73, » 5.28, » 4.29.

Das von Clausius durch Oxydation des Amidodioxynaphthalins dargestellte, aber nicht krystallisirt erhaltene Oxynaphthochinon 1 : 2 : 7 haben wir in reinem Zustande dargestellt. Es bildet kleine braune Nadeln vom Schmp.  $194^{\circ}$ .

Durch Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin konnte es in das oben beschriebene  $\beta$ -Naphtholdioxim übergeführt werden.

Durch sehr vorsichtige Reduction des Dioxims mit Zinnchlorür und Salzsäure konnte das Diamido- $\beta$ -Naphthol ( $\overset{1}{\text{NH}}_2 \cdot \overset{2}{\text{NH}}_2 \cdot \overset{7}{\text{OH}}$ ) in Form des Chlorhydrats erhalten werden. Dasselbe scheidet sich beim Einleiten von Salzsäuregas in die Reduktionsflüssigkeit zinnfrei ab, und kann durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure rein erhalten werden.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH})(\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2$ .

Procente: N 11.33, Cl 28.73.

Gef. " " 11.53, " 28.13.

Das Diamidonaphthol geht bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in ein bei 244–245° schmelzendes Triacetyl-derivat über.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ .

Procente: N 9.33.

Gef. " " 9.91.

Basel. R. Nietzki's Laboratorium f. organische Chemie a. d. Universität.

## 204. S. Gabriel und G. Eschenbach: Darstellung des Allylamins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

Das Allylamin wird nach A. W. Hofmann<sup>1)</sup> am einfachsten und schnellsten in der Weise gewonnen, dass man das leicht zugängliche Allylsenföhl mit Schwefelsäure zusammenbringt, wobei sich eine Reaction im Sinne der Gleichung:



vollzieht. Die Umsetzung soll nach dem genannten Forscher ausserordentlich glatt von statten gehen, man braucht die entstandene Lösung, welche sich kaum gebräunt hat, nur mit Wasser zu verdünnen und nach Zusatz von Alkali zu destilliren, um reichliche Mengen Allylamin zu erhalten.

Die Ausbeute an Allylamin bleibt jedoch erheblich hinter der berechneten zurück. Der Verlust ist leicht zu erklären: man weiss nach den Beobachtungen von C. Liebermann und C. Paal<sup>2)</sup>, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Allylbasen sich die Elemente des

<sup>1)</sup> Diese Berichte 1, 183.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 531.