

535. Julius Schmidt: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf α - und β -Naphtol.

[Mittheilung aus dem chem.-technol. Labor. d. kgl. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingeg. am 3. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich mitgetheilt, dass die Wechselwirkung zwischen salpetriger Säure und α -Naphtochinon zu einem Hydrinderivat führt.

Es schien mir von Interesse, zu prüfen, ob auch bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf andere Naphthalinverbindungen ein ähnlicher Uebergang des sechsgliedrigen in den fünfgliedrigen Kohlenstoffring stattfindet.

Ich habe zunächst das α - und das β -Naphtol dieser Prüfung unterworfen.

Die Resultate, die ich dabei erhielt, entsprachen nicht den gehegten Erwartungen.

Vielmehr wirkt in diesen Fällen die salpetrige Säure derart, dass man zum Dinitro- α - und zum Dinitro- β -Naphtol gelangt.

Diese Verbindungen sind längst bekannt, und ich gebe die nachfolgenden Mittheilungen insbesondere nur deshalb, weil sie eine sehr einfache Methode zur Darstellung der genannten Verbindungen enthalten, und weil sie darthun, welche kräftig nitrirende Wirkung die sogenannte, aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelte, salpetrige Säure unter bestimmten Bedingungen entfalten kann.

Diese stark nitrirende Wirkung der salpetrigen Säure konnte ich auch in verschiedenen anderen Fällen, über die ich noch berichten werde, constatiren.

Uebrigens finden sich in der Literatur bereits Angaben über die nitrirende Wirkung der salpetrigen Säure.

So z. B. hat P. Weselsky bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die ätherische Lösung von Phenol Ortho- und Meta-Nitrophenol in so reichlicher Menge erhalten, dass er dieses Verfahren für die Darstellung der beiden Verbindungen empfohlen hat²⁾.

Auch das durch directes Nitriren des Resorcins schwer darstellbare Mononitroresorcin lässt sich durch Behandeln des Resorcins mit salpetriger Säure leicht gewinnen³⁾.

¹⁾ Diese Berichte 33, 543. ²⁾ Weselsky, diese Berichte 8, 99.

³⁾ Weselsky, diese Berichte 4, 619. Ueber oxydirende Wirkung der salpetrigen Säure vergl. Rügheimer, diese Berichte 33, 1718.

Nach R. Störmer wirkt salpetrige Säure auf manche secundäre Amine nitrosirend, auf andere gleichzeitig auch nitrirend. Unter Umständen entstehen auch Dinitroderivate der Nitrosokörper¹⁾.

Es sei noch hervorgehoben, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphtole nicht dieselben Bedingungen obwalteten, wie bei derjenigen auf α -Naphtochinon.

Die salpetrige Säure konnte nicht, wie in diesem Falle, in flüssigem Zustande in Anwendung gebracht werden. Vielmehr wurden die Gase, welche sich beim Behandeln von arseniger Säure mit Salpetersäure bilden, eingeleitet in die ätherischen Lösungen der Naphtole.

Flüssige salpetrige Säure wirkt sowohl auf α - als auch auf β -Naphtol mit explosionsartiger Heftigkeit ein, selbst bei sehr niedrigen Temperaturen, sodass an die Isolirung von Reactionsproducten hier nicht zu denken ist.

In eine mit Eis gekühlte Lösung von 10 g α -Naphtol in 100 ccm Aether wird ein langsamer Strom von salpetriger Säure (dargestellt aus arseniger Säure und Salpetersäure und nicht getrocknet) geleitet. Die Lösung nimmt eine intensiv dunkelrothe Farbe an, während sich ein dunkelgelbes Pulver abscheidet.

Nachdem keine salpetrige Säure mehr absorhirt wird (nach ca. 20 Minuten), unterbricht man das Einleiten des Gases.

Die Menge des abgeschiedenen Dinitronaphtols beträgt 8 g, einer Ausbeute von 50 pCt. entsprechend.

Das Filtrat davon enthält leicht zersetzliche Verbindungen, wahrscheinlich Diazokörper²⁾, denn beim Eindampfen desselben tritt sehr heftige Zersetzung ein. Es wurde dem zu Folge nicht weiter untersucht.

Das erhaltene Dinitro- α -naphtol ist identisch mit der dem Martiusgelb zu Grunde liegenden Verbindung, die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf α -Naphtol³⁾, auf α -Naphtolsulfonsäure⁴⁾, auf α - und β -Nitroso- α -naphtol⁵⁾, oder auf α - und β -Nitro- α -naphtol⁶⁾ entsteht.

0.2684 g Sbst.: 29.2 ccm N (17.5°, 743 mm).

$C_{10}H_6N_2O_5$. Ber. N 11.97. Gef. N 12.38.

1) R. Störmer, diese Berichte **31**, 2525.

Ueber die nitrirende Wirkung der salpetrigen Säure bei tertiären Basen der Piperazingruppe vergl. C. A. Bischoff, diese Berichte **25**, 2942. Ueber die Nitrirung p -substituierter Dialkylaniline mit salpetriger Säure vergl. Joh. Pinnow, diese Berichte **31**, 2982.

2) Vergl. Weselsky, diese Berichte **8**, 99.

3) Martius, Zeitschr. f. Chemie **1868**, 80.

4) Darmstädter und Wichelhaus, Ann. d. Chem. **152**, 299.

5) Fuchs, diese Berichte **8**, 629.

6) Ballo, Zeitschr. f. Chemie **1870**, 51.

Die Verbindung krystallisirt aus heissem Chloroform in gelb durchscheinenden Prismen, welche bei 134—135° schmelzen¹⁾.

Zur Darstellung des Dinitro- β -naphthols nach diesem Verfahren verföhrt man in ähnlicher Weise, nur lässt man die mit salpetriger Säure gesättigte Aetherlösung unter Kühlung mit fliessendem Wasser etwa 48 Stdn. stehen.

Erst nach dieser Zeit hat sich das gesammte Dinitro- β -naphthol (ca. 8 g) in Form kugeligter Krystallaggregate abgeschieden, welche in rohem Zustande bei 185°, nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform bei 195° unter Braunfärbung schmelzen.

0.1624 g Sbst.: 0.3035 g CO₂, 0.0394 g H₂O. — 0.2359 g Sbst.: 25.3 ccm N (14°, 729 mm²).

C₁₀H₆N₂O₅. Ber. C 51.28, H 2.56, N 11.97.

Gef. » 50.97, » 2.69, » 12.09.

Das Dinitro- β -naphthol ist bereits dargestellt von Wallach und Wichelhaus durch Nitriren des β -Naphthols in alkoholischer Lösung²⁾, von Gräbe und Drews aus β -Naphthylamin³⁾.

536. Julius Schmidt: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Chinon.

[Mittheilung aus dem chem. technol. Labor. der K. Techn. Hochschule Stuttgart.]
(Eingeg. am 3. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Das bemerkenswerthe Resultat, welches die Einwirkung von salpetriger Säure auf α -Naphtochinon geliefert hat⁴⁾ liess es wünschenswerth erscheinen, die Wechselwirkung zwischen salpetriger Säure und dem einfachsten Chinon, dem Benzochinon, zu studiren.

Es muss von vornherein erwähnt werden, dass sich ein wesentlicher Unterschied zeigt, je nachdem man die salpetrige Säure in gasförmigem oder in flüssigem Zustande zur Anwendung bringt.

Gasförmige salpetrige Säure⁵⁾ wirkt auf Chinon in ätherischer Lösung nitrirend⁶⁾. Es entsteht eine Verbindung, die als Additionsproduct von Nitranilsäure⁷⁾ an Chinon aufzufassen ist und für die ich deshalb die Bezeichnung »Nitraniläurechinon« in Vorschlag bringe und fortan benutze.

¹⁾ Darmstädter und Wichelhaus geben 138° an. Diese Berichte 2, 113.

²⁾ Diese Berichte 3, 846. ³⁾ Diese Berichte 17, 1170.

⁴⁾ Man vergl. diese Berichte 33, 543.

⁵⁾ Es sind darunter die Gase verstanden, welche sich beim Behandeln von arseniger Säure mit Salpetersäure bilden.

⁶⁾ Siehe die vorstehende Abhandlung.

⁷⁾ Ann. d. Chem. 215, 134.