

0.1687 g Sbst.: 0.3067 g CO₂, 0.1200 g H₂O.

Ber. C 51.22, H 7.89.

Gef. » 49.59, » 7.96.

Nochmals aus alkoholischer Lösung mit Aether gefällt und mit Schwefelwasserstoff-haltigem Aether gewaschen, ergab das Salz bei der Chlor-Bestimmung nachstehende Zahlen:

0.3330 g Sbst.: 0.3364 g AgCl.

Ber. Cl 25.215. Gef. Cl 24.98.

Tetracetyldiamidothymoläthyläther, C₆H(CH₃)(OC₂H₅).
(C₃H₇).[N(CH₃CO)₂]₂.

Bei einem Versuch durch Acetyliren ein gut charakterisiertes Derivat des Diamidothymoläthyläthers darzustellen, gelangte ich zu einer Verbindung, in welcher sämtliche vier Wasserstoffatome durch die Acetylgruppe ersetzt sind. Die Acetylierung geschah in der Weise, dass das salzsaure Salz mit berechneten Mengen trocknen Natriumacetats, sowie mit Essigsäureanhydrid im Ueberschuss versetzt und damit etwa 2 Stdn. am Rückflusskühler in schwachem Sieden erhalten wurde. Die anfangs tiefviolette Reaktionsmasse wurde dabei farblos. Der durch Auskochen mit Wasser erhaltene Auszug schied beim Erkalten einen farblosen, festen Körper ab, der, mehrfach aus verdünntem heissem Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 146° hatte und weisse Schuppen bildete.

0.1356 g Sbst.: 0.3170 g CO₂, 0.0930 g H₂O. — 0.2228 g Sbst.: 15.2 ccm N (16°, 760 mm).

C₂₀H₂₈O₅N₂. Ber. C 63.78, H 7.50, N 7.46.

Gef. » 63.77, » 7.68, » 7.95.

471. F. Ullmann und F. Consonno: Ueber Halogendinitronaphtaline.

(Eingegangen am 15. Juli 1902).

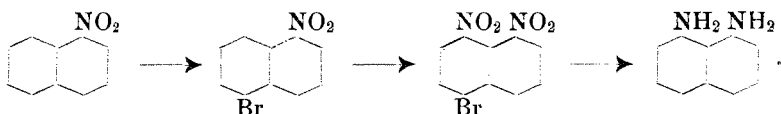
Beim Behandeln von α -Chlornaphtalin mit Salpetersäure erhielt Atterberg¹⁾ das 1.4-Chlornitronaphtalin. Dies scheint jedoch nicht das einzige Reactionsproduct zu sein, da nach den Angaben des D. R.-P. No. 120585 neben dem 1.4-Derivat auch noch das 1.8- und 1.5-Chlornitroderivat entstehen. Nitriert man das α -Chlornaphtalin energischer, so bildet sich ein Gemenge zweier Chlordinitronaphtaline, die bei 180° und 106° schmelzen²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 9, 427 [1876].

²⁾ Diese Berichte 9, 928 [1876]; Ann. d. Chem. 160, 68 [1871].

Genau dieselben Beobachtungen sind bei der Nitrirung des α -Bromnaphtalins gemacht worden. Auch hier entsteht zuerst ein bei 85° schmelzendes Mononitroderivat¹⁾, während sich bei stärkerer Nitrirung zwei verschiedene Bromdinitronaphtaline²⁾ bilden. Ein, mit dem vorstehenden isomeres, bei 122.5° schmelzendes Bromnitronaphtalin wurde durch Bromirung des α -Nitronaphtalins erhalten. Für dieses nahm Guareschi³⁾ zuerst an, dass das Bromatom entweder in 6 oder 7 stehe, indem er sich auf die Eigenschaften der durch Oxydation daraus entstehenden Bromphtalsäure stützte. Später erst erkannte er, dass die sich bildende Säure nicht die α -Bromphtalsäure, sondern die 3-Bromphtalsäure ist.

Wir haben diese Angabe, die nicht im Handbuch von Beilstein angeführt ist, erst aufgefunden, als wir auf eine andere Weise bereits die Constitution des bei 122.5° schmelzenden Bromnitronaphtalins festgestellt und ebenfalls erkannt haben, dass es ein 1.5-Bromnitroderivat ist. Aus dem durch Reduction daraus gewonnenen Bromnaphtylamin wurde nämlich durch Entamidirung das flüssige, bei 280° siedende α -Bromnaphtalin erhalten, wodurch bewiesen ist, dass das Bromatom eine α -Stellung einnimmt. Da die 1.4- und 1.8-Bromnitronaphtaline bereits bekannt sind und ihre Constitution genau bewiesen ist, so bleibt für das bei 122.5° schmelzende nur die Stellung 1.5 übrig. Wir haben aber auch noch auf eine andere Weise seine Constitution festgestellt. Beim Nitriren entsteht nämlich als Hauptproduct ein bei 170° schmelzendes Bromdinitronaphtalin:



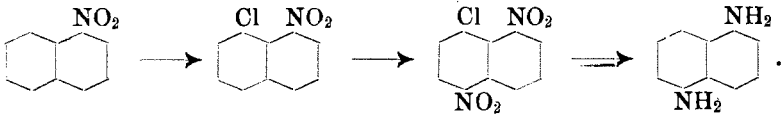
Dasselbe erwies sich identisch mit einem vom Merz und Weith⁴⁾ durch Nitrirung von α -Bromnaphtalin erhältlichen Dinitroderivat, dessen Constitution zwar im »Beilstein« angeführt, in der Originalarbeit aber nicht angegeben ist. Die nach beiden Methoden erhältlichen Bromdinitronaphtaline liefern nämlich bei der energischen Reduction mit Zinn und Salzsäure das bei 66.5° schmelzende 1.8-Diaminonaphtalin, wodurch sowohl die Stellung der Nitrogruppen unter einander, als auch zum Bromatom bewiesen ist. Wir haben ferner das α -Nitronaphtalin nach den Angaben des D. R.-P. No. 98765 chlorirt, und das bei 94° schmelzende Nitroderivat gab bei der weiteren Nitrirung

1) Bl. 25, 515. 2) Diese Berichte 15, 2710 [1882].

3) Ann. d. Chem. 222, 291 [1883].

4) Diese Berichte 15, 2712 [1882].

ein bei 138° schmelzendes Dinitrochlornaphtalin, das durch energische Reduction in 1.5-Naphtylendiamin übergeführt werden konnte.



Hierdurch ist auch zu gleicher Zeit festgestellt, dass das Chloratom in dem bei 94° schmelzenden Chlornitronaphtalin die 1-Stellung einnimmt, was übrigens auch aus dem Vergleich des durch Reduction daraus gewonnenen Amins mit dem von Atterberg¹⁾ auf andere Weise dargestellten 1.8-Chlornaphtylamin ermittelt worden ist. Das bei 138° schmelzende Chlordinitronaphtalin sollte eigentlich identisch sein mit einem bei der Nitrierung von α -Chlornaphtalin erhältlichen Product, für das Atterberg²⁾, sowie Faust und Saame³⁾ den Schmp. 106° angegeben haben. Jedoch scheinen diese Chemiker ein mit dem isomeren, bei 180° schmelzenden Chlordinitronaphtalin verunreinigtes Product vor sich gehabt zu haben.

Wir haben ferner noch gefunden, dass entgegen den Angaben von Merz und Weith⁴⁾ in dem 1-Brom- resp. Chlor-4.5-Dinitronaphtalin und dem isomeren 4.8-Dinitroderivat das Halogenatom beweglich ist. Durch Erhitzen mit Ammoniak und substituirtten Aminen konnten die correspondirenden Dinitronaphtylamine, mit Natriumcarbonat, Natriumäthylat die entsprechenden Naphtole und Naphtoläther erhalten werden.

Experimenteller Theil.

Das zu unseren Versuchen nothwendige 1.5-Bromnitronaphtalin wurde nach den Angaben von Guareschi durch Bromirung von Nitronaphtalin bei Gegenwart von etwas Eisenpulver bereitet, und das gewaschene Rohproduct durch Krystallisation aus Benzol gereinigt. Aus 50 g Nitronaphtalin erhielten wir durchschnittlich 38—40 g bei 122.5° schmelzendes Bromnitronaphtalin.

Das 1.5-Bromnaphtylamin wird am besten, wie folgt, gewonnen:

Zu einer heissen Lösung von 14 g Stannochlorid in einem Gemisch von 20 ccm concentrirter Salzsäure und 25 ccm Alkohol fügt man nach und nach 5 g Bromnitronaphtalin hinzu. Aus der klaren Flüssigkeit wird der Alkohol durch Destillation verjagt, worauf sich beim Erkalten, besonders auf Zusatz von rauchender Salzsäure, das

¹⁾ Diese Berichte 9, 1730 [1876].

²⁾ Diese Berichte 9, 927 [1876].

³⁾ Ann. d. Chem. 160, 68 [1871].

⁴⁾ Diese Berichte 15, 2712 [1882].

Zinndoppelsalz (5.5 g) in kleinen, schwach gelb gefärbten Nadeln ausscheidet. Dasselbe wird mit Natronlauge zersetzt und die Base mit Aether extrahirt (3.2 g).

Durch Krystallisation aus Ligroin erhält man schwach gefärbte Blättchen, die sich allmählich dunkel färben. Dieselben schmelzen bei 69° corr. (Guareschi giebt 63° an) und lösen sich in Alkohol und Benzol leicht, weniger in Ligroin auf.

0.1692 g Sbst.: 9.8 ccm N (16°, 731 mm).

$C_{10}H_8NBr$. Ber. N 6.33. Gef. N 6.50.

Das 1.5-Bromacetaminonaphtalin kann durch kurzes Erwärmen entweder des rohen Bromnaphtylamins oder dessen Zinndoppelsalzes mit Essigsäureanhydrid und der berechneten Menge Natriumacetat erhalten werden. Es bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schwach rosa gefärbte, glänzende Krystallnadeln, die meist zwillingsförmig angeordnet sind. Eisessig und warmer Alkohol löst dieselben gut, warmes Benzol dagegen wenig auf. Ihr Schmp. liegt bei 215°.

0.1100 g Sbst.: 0.0781 g AgBr. — 0.2000 g Sbst.: 9.8 ccm N (14°, 728 mm).

$C_{12}H_{10}ONBr$. Ber. Br 30.30, N 5.33.

Gef. » 30.22, » 5.58.

Das 1-Brom-4.5-Dinitronaphtalin entsteht, wie bereits erwähnt, bei der Nitrirung des 1.5-Bromnitronaphtalins. Zu diesem Zwecke trägt man 10 g fein gepulvertes Bromnitronaphtalin in 50 g Salpetersäure (spec. Gew. 1.47) bei 30° ein. Aus der Lösung scheiden sich beim Stehen 10 g Dinitroderivat ab, das über Glaswolle filtrirt, erst mit Salpetersäure, dann mit Wasser ausgewaschen und schliesslich aus Aceton oder Eisessig umkrystallisirt wird. (Ausbeute 8 g.)

Bei einem anderen Versuch wurde das Nitrirungsgemisch direct auf Eis gegossen und die halbfeste, ausgeschiedene Masse durch Behandeln mit Natriumcarbonatlösung und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Die Ausbeute war aber bedeutend geringer. (12 g Bromnitronaphtalin gaben 7.25 g Dinitroderivat.) Das nach beiden Methoden dargestellte Product bildet gelbe, dicke Krystalle, die bei 170° schmelzen und in allen ihren Eigenschaften mit dem von Merz und Weith durch Nitrirung von Bromnaphtalin dargestellten Bromdinitronaphtalin übereinstimmen.

0.2274 g Sbst.: 0.1445 g AgBr. — 0.1357 g Sbst.: 11.5 ccm N (19°, 727 mm).

$C_{10}H_5O_4N_2Br$. Ber. Br 27.00, N 9.42.

Gef. » 26.90, » 9.51.

Durch energische Reduction lässt sich das 1-Brom-4.5-Dinitronaphtalin in das 1.8-Naphtylendiamin verwandeln, wodurch die Stellung der Nitrogruppen unter einander bewiesen ist.

Zur siedenden Lösung von 10 g Stannochlorid in 30 ccm Alkohol fügt man nach und nach 5 g Bromdinitronaphtalin und 25 g concentrirte Salzsäure hinzu. Nachdem der Nitrokörper in Lösung gegangen ist, lässt man etwas erkalten, giebt 5 g metallisches Zinn hinzu und erhitzt während einer Stunde unter Rückfluss zum Sieden. Aus der filtrirten, stark concentrirten Lösung scheidet sich auf Zusatz von reiner, starker Salzsäure das Zinndoppelsalz des 1.8-Diaminonaphtalins aus, das auf bekannte Weise in das salzsaure Salz übergeführt wird. Durch Zersetzung des Chlorhydrates mit Natriumcarbonat erhält man schliesslich die freie Base, die für die Analyse aus Ligroïn umkrystallisirt wird. Dieselbe schmilzt bei 66.5° und besitzt alle von Aguiar angegebenen Eigenschaften.

0.1036 g Sbst.: 16.6 ccm N (18°, 751 mm).

$C_{10}H_{10}N_2$. Ber. N 17.72. Gef. N 17.86.

Das 1-Amino-4.5-dinitronaphtalin bildet sich beim Erhitzen des entsprechenden Bromderivates mit Ammoniak. Sowohl das durch energische Nitrirung des Bromnaphtalins nach den Angaben von Merz und Weith¹⁾, als auch das aus 1.5-Bromnitronaphtalin erhaltliche Product geben ein und dasselbe Dinitronaphtylamin.

2 g Bromdinitronaphtalin werden mit einem Gemenge von 2 ccm alkoholischem Ammoniak (19-proc.) und 5 ccm Alkohol während 8 Stunden auf 160° erhitzt. Die Temperatur muss hier, wie bei den folgenden Umsetzungen, ziemlich genau eingehalten werden, da sonst die Reactionsproducte stark verharzen. Nachdem die Umsetzung beendigt ist, haben sich im Rohre braune Krystalle abgeschieden, die abfiltrirt und aus Eisessig umkrystallisirt werden (0.75 g). Aus der alkoholischen Mutterlauge lassen sich noch geringe Mengen (0.1 g) gewinnen.

Das Dinitronaphtylamin bildet rothbraune Krystalle, die bei 235° sich zu zersetzen beginnen und bei 243° schmelzen. Sie sind wenig löslich in Alkohol, mässig in siedendem Benzol und leicht in warmem Eisessig. Die Lösungen sind gelb gefärbt.

0.1610 g Sbst.: 0.3039 g CO₂, 0.0464 g H₂O. — 0.0913 g Sbst.: 14.4 ccm N (18°, 717 mm).

$C_{10}H_7N_4O_3$. Ber. C 51.50, H 3.03, N 18.02.

Gef. » 51.48, » 3.19, » 17.45.

Das 1-Monomethylamino-4.5-Dinitronaphtalin entsteht bei 6-stündigem Erhitzen auf 120° von 1 g Bromdinitronaphtalin mit 3 ccm Alkohol und 2.5 ccm einer 33-proc. Monomethylaminlösung. Die ausgeschiedenen rothen Krystalle werden durch Krystallisation aus Benzol oder Eisessig gereinigt (0.65 g). Es bildet ziegelrothe Krystalle, die in heissem Benzol und Alkohol mit gelber, in Eisessig

¹⁾ Diese Berichte 15, 2711 [1882].

mit orangerother Farbe sich lösen. Sie schmelzen bei 259° unter Zersetzung.

0.0871 g Sbst.: 13.0 ccm N (13°, 731 mm).

$C_{11}H_9O_4N_3$. Ber. N 17.00. Gef. N 16.99.

1-Dimethylamino-4.5-dinitronaphtalin bildet sich beim Erhitzen von 1.25 g Bromdinitronaphtalin, 2 ccm 33-proc. Dimethylaminlösung und 4 ccm Alkohol während 5 Stunden auf 115°. Der von Krystallen durchsetzte Röhreninhalt wird zur Trockne verdampft und aus Benzol umkrystallisirt. Das Dimethylaminodinitronaphtalin erhält man hierbei in dunkelrothen, centrisch gruppirten Nadeln, die beim Zerreiben ziegelroth werden. Sie schmelzen bei 176°, sind unlöslich in Wasser, gut löslich in warmem Benzol und Alkohol und werden von Ligroin fast nicht aufgenommen.

0.1274 g Sbst.: 0.2582 g CO_2 , 0.0521 g H_2O . — 0.0843 g Sbst.: 12.2 ccm N (20°, 713 mm).

$C_{12}H_{11}O_4N_3$. Ber. C 55.17, H 4.21, N 16.08.

Gef. » 55.27, » 4.50, » 15.59.

Das 4.5-Dinitro-1-naphtol entsteht beim Erhitzen unter Druck von Dinitrobronnaphtalin mit Natriumcarbonatlösung. Das gebildete Naphtol sollte identisch sein mit dem von Friedländer¹⁾ durch Oxydation des Nitronitrosonaphtols (aus 1.8-Dinitronaphtalin) erhaltenen Product. Jedoch finden wir den Schmelzpunkt bei 208° unter Zersetzung, während Friedländer 230° angiebt.

1 g Bromdinitronaphtalin werden mit 10 ccm 50-proc. Alkohol und 0.35 g Natriumcarbonat während 5 Stunden auf 135° erhitzt. Der braun gefärbte Röhreninhalt wird mit Wasser verdünnt, mit Thierkohle kurze Zeit gekocht, aus der orangegelben Lösung das Dinitronaphtol mit Salzsäure ausgefällt und aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet schöne gelbe Nadeln, die gegen 208° unter starker Zersetzung schmelzen, leicht in Alkohol, sehr schwierig in siedendem Wasser mit gelber Farbe löslich sind. Benzol und Ligroin lösen nicht. Ammoniak, kaustische und kohlen saure Alkalien nehmen das Dinitronaphtol mit orangegelber Farbe auf.

0.0984 g Sbst.: 10.5 ccm N (16°, 733 mm).

$C_{10}H_6O_5N_2$. Ber. N 11.97. Gef. N 11.97.

An Stelle des Bromdinitronaphtalins kann man auch das von Atterberg²⁾ durch energische Nitrirung von α -Chlornaphtalin dargestellte Chlordinitronaphtalin (Schmp. 180°) verwenden. Aus 1 g Chlornitroderivat erhielten wir 0.6 g bei 208° schmelzendes Dinitronaphtol.

¹⁾ Diese Berichte 32, 3529 [1899].

²⁾ Diese Berichte 9, 928 [1876].

Durch Erwärmen mit Salpetersäure lässt sich das Dinitronaphtol leicht in ein Trinitronaphtol überführen, welches man durch sein schwer lösliches rothes Kaliumsalz reinigen kann. Das daraus in Freiheit gesetzte Trinitronaphtol schmilzt bei 190° unter Zersetzung und ist völlig identisch mit der von Graebe¹⁾ durch Nitrirung des Nitro-nitrosonaphtols dargestellten Naphtopikrinsäure (1.2.4.5, OH = 1).

Der 1-Methyläther des 4.5-Dinitronaphtols bildet sich bereits beim Kochen des entsprechenden Bromderivates mit Natrium-methylat in alkoholischer Lösung. 1 g Dinitrobromnaphtalin wird in 20 ccm Methylalkohol gelöst und zur siedenden Flüssigkeit 20 ccm einer 2-proc. Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol hinzugefügt, wobei die Flüssigkeit sich roth färbt. Nach 2-stündigem Kochen ist die Umsetzung beendet, und der Aether scheidet sich beim Erkalten in schwach gelb gefärbten Krystallen aus. Dieselben werden für die Analyse aus Eisessig umkrystallisirt.

0.1368 g Sbst.: 13.8 ccm N (17°, 727 mm).

$C_{11}H_8O_5N_2$. Ber. N 11.29. Gef. N 11.20.

Der Aether bildet nach dem Reinigen schwach gelb gefärbte, federförmig angeordnete Krystalle, die bei 216° schmelzen, gut in Alkohol und Eisessig, wenig in Benzol und nicht löslich in Wasser sind.

Der aus 1 g Bromdinitronaphtalin, 25 ccm Alkohol und 15 ccm 2-procentigem Natriumäthylat durch zweistündiges Erhitzen gewonnene 4.5-Dinitro-1-Naphtoläthyläther bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol perlmutterartige Krystallblättchen, die gut in siedendem Alkohol und Eisessig löslich sind und bei 182° schmelzen. Heermann²⁾ giebt für einen Dinitronaphtoläther, der vielleicht mit vorstehendem Derivat identisch ist, den Schmp. 188° an.

0.0906 g Sbst.: 0.1827 g CO₂; 0.0370 g H₂O. — 0.0725 g Sbst.: 7.3 ccm N (21°, 729 mm).

$C_{12}H_{10}O_5N_2$. Ber. C 54.96, H 3.84, N 10.64.

Gef. » 55.01, » 4.80, » 10.77.

Für die Herstellung des 1.8-Chlornitronaphtalins befolgten wir im Allgemeinen die Angaben des D. R.-P. No. 99758.

20 g Nitronaphtalin werden mit 0.4 g Ferrichlorid gemischt und in die geschmolzene Masse bei ungefähr 40—60° solange Chlor eingeleitet, bis die Gewichtszunahme 4.4 g beträgt. Das dunkel gefärbte Reactionsproduct wird hierauf mit Wasser gewaschen und getrocknet. Beim Erkalten erstarrte dasselbe zum Theil krystallinisch. Das ausgeschiedene Chlornitronaphtalin wird durch starkes Auspressen von den öligen Antheilen befreit und der Rückstand (13 g) entweder aus viel Alkohol oder aus einem Gemenge von Benzol und Ligroin umkry-

¹⁾ *ibid.* 32, 2878 [1899].

²⁾ *Journ. f. prakt. Chem.* 44, 243 [1891].

stallisirt. Auch das technische Product, das bei 87° schmolz und das wir der Liberalität der Actieu-Gesellschaft für Anilinfabrication, Berlin, verdanken, kann durch Krystallisation aus Benzol-Ligroïn gereinigt werden. Beide Producte bilden schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 94° schmelzen, leicht in Alkohol und Eisessig, wenig in Ligroïn löslich sind.

0.1011 g Sbst.: 6.2 ccm N (16°, 735 mm).

$C_{10}H_6NO_2Cl$. Ber. N 6.74. Gef. N 6.92.

Wir versuchten, das Chlornitronaphtalin durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Dichlornaphtalin überzuführen, bemerkten aber, dass der grösste Theil des Nitrokörpers unverändert bleibt und bei der Destillation des Reactionsproductes zwischen 345° und 350° übergeht.

Durch Reduction von 5 g Chlornitronaphtalin mittels einer Lösung von 6 g Stannochlorid in einem Gemisch von 12 ccm Salzsäure und 25 ccm Alkohol konnten wir nach dem Verjagen des Alkohols auf Zusatz von Salzsäure leicht das Zinndoppelsalz des 1.8-Chlornaphtylamins in Form farbloser Krystallnadeln abscheiden. Dieselben wurden in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff entzint und das aus der stark eingeeengten Lösung sich ausscheidende Chlorhydrat mit Ammoniak zersetzt. Die ausgeschiedene Base wurde nach dem Trocknen aus Ligroïn umkrystallisirt. Sie bildet schwach gefärbte Krystallblättchen, die bei 89° schmelzen (Atterberg giebt 93° an) und die von Atterberg angegebenen Reactionen zeigen.

0.1256 g Sbst.: 9.2 ccm N (21°, 730 mm).

$C_{10}H_8NCl$. Ber. N 7.88. Gef. N 8.03.

Das 1-Acetamino-8-Chlornaphtalin wird durch kurzes Erwärmen der essigsäuren Lösung des Aminoderivates mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid erhalten. Es bildet nach dem Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroïn fast farblose Nadeln, die bei 137° schmelzen, leicht in Alkohol und Eisessig löslich sind und von Wasser nicht aufgenommen werden.

0.0909 g Sbst.: 5.5 ccm N (20°, 725 mm).

$C_{12}H_{10}ONCl$. Ber. N 5.95. Gef. N 6.18.

Für die Nitrirung des 1.8-Chlornitronaphtalins unternahmen wir eine Reihe von Versuchen, mit Salpetersäure von verschiedener Concentration. Bei Verwendung einer 70-proc. Salpetersäure erhielten wir aus 10 g Chlornitronaphtalin 7 g rohes, bei ca. 103° schmelzendes Chlordinitronaphtalin, das nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 138° constant schmolz (3.8 g).

Die besten Ausbeuten konnten wir bei genauer Einhaltung folgender Vorschrift erhalten: 5 g Chlornitronaphtalin werden langsam in 25 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1.47) unter Abkühlen bei einer

Temperatur von 10—15° eingetragen. Nachdem das Nitroproduct völlig in Lösung gegangen ist, wird die Flüssigkeit langsam auf Eis gegossen, der ausgeschiedene gelbe Niederschlag filtrirt, mit Wasser gewaschen und durch Erwärmen mit dünner Natriumcarbonatlösung von sauren Bestandtheilen befreit. Der unlösliche Rückstand wird von der gelbbraunen Lauge abgetrennt, mit Wasser gut ausgewaschen und nach dem Trocknen durch Krystallisation aus Benzol gereinigt (3 g).

Das 1-Chlor-4.8-dinitronaphtalin bildet gelbe, perlmutterglänzende Blättchen, die bei 138° schmelzen, gut in Alkohol, Benzol und Eisessig mit gelber Farbe und sehr wenig in Ligroïn löslich sind.

0.1056 g Sbst.: 11 ccm N (21°, 720 mm). — 0.2976 g Sbst.: 0.1706 g Ag Cl.

$C_{10}H_5O_4N_2Cl$. Ber. N 11.11, Cl 14.09.

Gef. » 11.10, » 14.16.

Auch aus dem α -Chlornaphtalin lässt sich das bei 138° schmelzende 1-Chlor-4.8-Dinitronaphtalin erhalten, wenn man, den Angaben Atterberg's sowie Faust's folgend, deren bei 107° schmelzendes Chlordinitronaphtalin darstellt und dieses durch wiederholtes Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Benzol und Ligroïn reinigt. Die nach beiden Methoden dargestellten Substanzen schmelzen constant bei 138° und geben bei energischer Reduction mit Zinn und Salzsäure das bei 188° schmelzende 1.5-Naphtylendiamin.

Das 1-Amino-4.8-Dinitronaphtalin entsteht beim 5-stündigen Erhitzen im Druckrohr von 1 g 1-Chlor-4.8-dinitronaphtalin mit 5 ccm Alkohol und 2 ccm 20-proc. alkoholischem Ammoniak auf 160°. Die ausgeschiedenen rothen Krystalle werden aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt (0.55 g). Man erhält ziegelrothe Krystallnadeln, die bei 194° erweichen und bei 197° unter Zersetzung schmelzen. Sie lösen sich gut in Eisessig, warmem Benzol und Alkohol mit gelber Farbe; Ligroïn löst sehr wenig.

0.1345 g Sbst.: 22 ccm N (18°, 730 mm).

$C_{10}H_7O_4N_3$. Ber. N 18.02. Gef. N 18.10.

Das 4.8-Dinitro-1-naphtol wird genau wie die isomere Verbindung aus 0.5 g Chlordinitronaphtalin, 0.25 g Natriumcarbonat und 6 ccm 50-proc. Alkohol durch 5-stündiges Erhitzen auf 135° gewonnen, das freie Dinitronaphtol durch Zusatz von Salzsäure zur alkalischen Flüssigkeit abgeschieden und durch Krystallisation aus 25-proc. Alkohol gereinigt (0.2 g). Die Substanz bildet gelbe Nadeln, schmilzt bei 235°¹⁾ unter Zersetzung, löst sich gut in Alkohol und Eisessig

¹⁾ P. Friedländer giebt für die gleiche Verbindung den Schmp. 135° an. Nach einer Privatmittheilung des Hrn. Prof. Friedländer an Hrn. Prof. Graebe ist der Schmp. 235°. Derselbe stimmt also mit dem von uns beobachteten völlig überein.

mit gelber Farbe; siedendes Wasser nimmt sehr wenig der Verbindung auf.

0.1140 g Sbst.: 12.4 ccm N (22°, 731 mm).

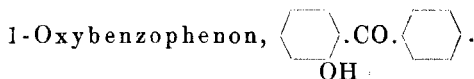
$C_{10}H_6O_3N_2$. Ber. N 11.97. Gef. N 11.84.

Genf, Juli 1902. Universitätslaboratorium.

472. F. Ullmann und Irma Goldberg¹⁾: Zur Darstellung der Monooxybenzophenone.

(Eingegangen am 15. Juli 1902.)

Graebe²⁾ und der Eine von uns haben in einer vorläufigen Mittheilung gezeigt, dass *o*-Oxybenzophenon aus dem Chlorid der Methyläthersalicylsäure durch Condensation mit Benzol und Aluminiumchlorid entsteht. Wir haben diese Reaction näher studirt und auch die isomeren Chloride der *m*- und *p*-Methoxybenzoësäure auf die gleiche Weise in die entsprechenden Methoxybenzophenone übergeführt, und zwar tritt hier, im Gegensatz zum *o*-Oxybenzophenon, keine Abspaltung der Methoxylgruppe bei der Friedel-Craft'schen Reaction ein.



Zu den Angaben von Müller und Pinnow³⁾ über die Darstellung des Methyläthersalicylsäurechlorides möchten wir noch hinzufügen, dass die Anwesenheit sehr geringer Mengen von Salicylsäure in der Methyläthersalicylsäure genügt, um eine völlige Zersetzung des rohen Chlorides bei dessen Destillation zu bewirken. Wir zogen es deshalb vor, aus dem Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf Methyläthersalicylsäure, den grössten Theil des gebildeten Phosphoroxchlorids im Vacuum bei ca. 100° abzudestilliren und den Rückstand direct für die weiteren Condensationen zu verwenden. Auch versuchten wir die Methylsalicylsäure in Benzol zu lösen, durch Hinzugabe von Phosphorpentachlorid das Chlorid darzustellen und dieses direct mit Aluminiumchlorid in Oxybenzophenon überzuführen, jedoch lieferte diese Methode weniger befriedigende Ausbeuten.

Das aus 20 g Methyläthersalicylsäure dargestellte rohe Chlorid wurde in 100 ccm thiophenfreiem Benzol gelöst und in der Kälte mit 20 g Aluminiumchlorid versetzt. Nachdem die Salzsäureentwicklung

¹⁾ Thèse, Genève 1897.

²⁾ Diese Berichte 29, 824 [1896]. ³⁾ Diese Berichte 28, 158 [1895].