

102. Hugo Kauffmann und Alfred Beisswenger:
 Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols.

[4. Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. Januar 1903.)

Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass viele farblose Stoffe sich in concentrirter Schwefelsäure unter Färbung, oder dass gefärbte Stoffe sich unter Farbvertiefung auflösen. Aus diesen gefärbten Lösungen kann die ursprüngliche Substanz häufig durch Zusatz von Wasser wieder in völlig unverändertem Zustande ausgefällt werden. Auch durch Zufügen von Alkohol, Aether und Eisessig geht die Färbung vollständig zurück.

Baeyer und Villiger¹⁾ haben sauerstoffhaltige Verbindungen nach dieser Richtung hin untersucht und die Erscheinung durch die Annahme erklärt, dass unter Salzbildung der Sauerstoff vom zweiwerthigen in den vierwerthigen Zustand übergehe. Sie nehmen an, dass die beim Lösen dieser Stoffe auftretende Färbung nicht auf der Bildung einer mit der Salzbildung verknüpften chromophoren Gruppe z. B. einer chinoiden — beruhe, sondern dass der Körper als solcher gefärbte Salze liefere, und bezeichnen diese Eigenschaft als »Halochromie«.

Ob alle im Nachfolgenden angeführten Farberscheinungen als Halochromie aufzufassen sind, kann zur Zeit noch nicht entschieden werden. Für uns handelte es sich zunächst darum, möglichst viel Material zu sammeln, um an Hand dessen zu prüfen, ob sich Gesetzmässigkeiten ableiten lassen.

Zur besseren Uebersicht erwies es sich als zweckmässig, das untersuchte Material in zwei Gruppen einzutheilen, in Stoffe mit und in solche ohne chromophore Gruppe.

I. Stoffe mit chromophoren Gruppen.

Um möglichst klare Einsicht zu bekommen, beschränkten wir unsere Versuche auf Verbindungen mit den einfachsten Chromophoren. Wir wählten als Chromophore die Nitro- und die Carbonyl-Gruppe, als Träger für diese Gruppen den Benzol- und den Naphtalin-Ring.

1. Nitrokörper: Schon die einfachsten Repräsentanten dieser Klasse, das Nitrobenzol und die Nitrotoluole, ergeben beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure eine, wenn auch nicht gerade kräftige Vertiefung ihrer gelblichen Farbe; die Nitrotoluole, insbesondere die *o*-Verbindung, in höherem Maasse als das Erstere.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1183 und 3013 [1902].

Ausgesprochener verhalten sich die Nitroderivate des Phenols und Anisols, welche sich mit gelb- bis dunkel-rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure lösen; besonders intensive Färbungen zeigen *o*-Nitroanisol, Nitrohydrochinondimethyläther und Nitropyrogalloltrimethyläther.

Im Gegensatze hierzu sind die Lösungen der Nitraniline in concentrirter Schwefelsäure nur schwach gefärbt oder ganz farblos, wie z. B. die des *p*-Nitrodimethylanilins.

Die Dinitrokörper erleiden ebenfalls keine merkliche Farbvertiefung, z. B. ist die Lösung von *m*-Dinitrobenzol in concentrirter Schwefelsäure kaum anders gefärbt als die in Alkohol. Die Anhäufung von Nitrogruppen scheint überhaupt der Erscheinung ungünstig zu sein; dies zeigt sich ausgeprägt an der Pikrinsäure, die trotz der Hydroxylgruppe keine Farbvertiefung zulässt und weit hinter dem *o*-Nitrophenol zurücksteht.

Die Nitrokörper mehrkerniger Benzolderivate zeigen die Erscheinung in weit erhöhtem Maasse. α -Nitronaphtalin löst sich mit intensiv dunkelrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure.

Die oben erwähnte hemmende Wirkung der Anhäufung von Nitrogruppen ist hier ebenfalls leicht erkennbar, so am 1.5-Dinitronaphtalin, welches mit concentrirter Schwefelsäure nur eine hellgelbe Lösung giebt.

2. An dem Auftreten der Farbe ist die Nitrogruppe sicher theiligt, denn Stoffe wie Phenol, Anisol, Phenetol, Benzol, Naphtalin geben mit concentrirter Schwefelsäure keine gefärbten Lösungen, wohl aber ihre Mononitroderivate. Indessen tragen auch zweifelsohne die Ringe dieser Verbindungen ihren Theil zum Zustandekommen der Erscheinung bei, und dieser Theil fällt je nach dem Zustande des Ringes bald grösser, bald kleiner aus. Dies lässt sich deutlich daran erkennen, dass alle diejenigen constitutiven Einflüsse, welche die Lösungsfarbe steigern, auch das durch Tesla-Ströme bewirkte Leuchten in gleicher Weise verstärken. Wir nennen in erster Linie die das Leuchtvermögen steigernde Hydroxyl- und Methoxyl-Gruppe, durch deren Einführung der Benzolkern in einen beträchtlich tiefere Färbung bedingenden Zustand übergeht; beispielsweise sind die Lösungen des *o*-Nitroanisols stärker und röther gefärbt als die des Nitrobenzols.

In diesem Sinne wirkt ebenfalls die Anhäufung von Benzolkernen: Wie man beim Uebergang vom Benzol zum Naphtalin von einem nicht leuchtfähigen Stoffe zu einem leuchtenden gelangt, so kommt man — vom Nitrobenzol übergehend zum Nitronaphtalin — von einem mit concentrirter Schwefelsäure sich nur mässig färbenden Körper zu einem intensiv sich färbenden.

Diejenigen Einflüsse, die bei den Versuchen mit Tesla-Strömen das Leuchten hemmen, machen sich auch bei der Farberscheinung bemerkbar. Die Nitrogruppe, die ja den Benzolring so sehr aus dem X-Zustande entfernt, bewirkt auch in unseren Fällen ein Zurücktreten der Farbe, d. h. durch Einführung weiterer Nitrogruppen in Nitrokörper verringert sich oder verschwindet die Fähigkeit der Färbung mit concentrirter Schwefelsäure, wie schon oben angedeutet. In gleichem Sinne wirkt auch die Halogensubstitution: — 1.5-Bromnitronaphtalin zeigt in concentrirter Schwefelsäure eine bedeutend schwächere und weniger rothe Färbung wie das Nitronaphtalin. Ferner löst sich das *p*-Chlornitrobenzol im Gegensatz zu Nitrobenzol ganz farblos.

Nicht nur im Kerne, sondern auch in der Seitenkette, äussert das Chlor seine hemmende Wirkung, denn die Lösung des *o*-Nitrobenzylchlorides ist im Vergleich mit der des *o*-Nitrotoluols als ungefärbt zu bezeichnen.

Wie die Halogene verhält sich auch die Carboxylgruppe, die Lösungen der Nitrobenzoësäuren sind kaum oder garnicht gefärbt.

Dass die Aminogruppe, die ja das Leuchten so sehr steigert, keine Färbung hervorruft, ja sogar schon vorhandenes Farbvermögen zurücktreibt oder aufhebt, darf nicht wundern, denn beim Lösungsprocess in concentrirter Schwefelsäure bildet sich ein Salz, wodurch die auxochrome Wirkung der Aminogruppe vollständig vernichtet wird¹⁾. Die Nitroaminokörper müssen sich daher bezüglich der Lösungsfarbe ungefähr so verhalten, wie wenn die Aminogruppe überhaupt nicht vorhanden wäre.

3. Carbonylverbindungen: Der einfachste Vertreter dieser Stoffe, der Benzaldehyd, zeigt schon ganz ausgeprägt die in Frage stehende Erscheinung. Er löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure mit orangerother bis brauner Farbe.

Um sicher zu sein, dass diese Färbung nicht von Verunreinigungen herrührt, haben wir Benzaldehyd über die Bisulfitverbindung gereinigt und sofort in der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst. Aus der so entstandenen, stark gefärbten Lösung liess sich der Aldehyd, auch nach 15-stündigem Stehen, durch Wasser in völlig farblosem Zu-

¹⁾ Vergl. Absatz 7 dieser Abhandlung. — Auch durch das magneto-optische Verhalten giebt sich auf's schlagendste kund, dass bei der Salzbildung die besondere Wirkung der Aminogruppe auf den Zustand des Ringsystems völlig vernichtet wird; z. B. sinkt die magneto-optische Anomalie des Dimethylanilins von 8.587 durch Salzbildung mit Salzsäure auf ungefähr 0.025 herab, also nahezu auf den Wert des Benzols.

stande ausscheiden. Das so wiedergewonnene Oel ging constant beim richtigen Siedepunkt über.

Salicylaldehyd verhält sich ähnlich, die Färbung mit concentrirter Schwefelsäure ist ausgesprochen roth.

Von Ketonen kamen zur Untersuchung: Acetophenon, Benzophenon, Anisylphenylketon, Anthrachinon. Die Lösungen dieser Stoffe in concentrirter Schwefelsäure sind gelb bis orange gefärbt, die der beiden Letzteren am stärksten.

4. Die Carbonylgruppe ist viel wirksamer als die Nitrogruppe, da Benzaldehyd und Acetophenon eine bedeutend stärkere Färbung hervorrufen als Nitrobenzol.

Analoge constitutive Einflüsse lassen sich auch hier erkennen. Dies finden wir z. B. am Salicylaldehyd, dessen Lösung eine röthere Farbe besitzt als die des Benzaldehyds. Ferner trifft dies zu am *m*-Nitrobenzaldehyd, welcher sich infolge der Gegenwart der Nitrogruppe nahezu farblos in concentrirter Schwefelsäure löst. Man kann aus dem Verhalten dieses Stoffes schliessen, dass sowohl die Einführung der Nitrogruppe in aromatische Aldehyde, wie die der Aldehydgruppe in aromatische Nitrokörper dem Auftreten von Farbe entgegenwirkt, dass also diese beiden Gruppen sich nicht in ihrer Wirkung unterstützen.

Es liegt nahe, das Auftreten der Farbe auf sich während des Lösens vollziehende Umlagerungen — vielleicht in chinöide Stoffe — zurückzuführen. Eine solche Umlagerung wäre denkbar bei den Nitrophenolen und Nitroanisolen, möglicherweise unter Mitwirkung des Hydroxylsauerstoffs, der vom zweiwerthigen in den vierwerthigen Zustand übergehen könnte. Vergleichen wir jedoch mit diesen Stoffen das betreffs Farberscheinung sich gleich verhaltende Nitronaphtalin, bei welchem Umlagerungen ungezwungen nicht denkbar sind, so müssen wir schliessen, dass das Auftreten der Farbvertiefung einer Umlagerung nicht zuzuschreiben ist.

Dieses Ergebniss führt uns zu der Annahme, dass die Nitrogruppe mit der concentrirten Schwefelsäure in Reaction tritt unter Bildung einer neuen Gruppe, die colorimetrisch sehr viel wirksamer ist als die unveränderte.

Für aromatische Aldehyde und Ketone, die sich ebenso wie die Nitrokörper verhalten, ist dann eine Reaction zwischen der Carbonylgruppe und der Schwefelsäure aus ähnlichen Gründen wahrscheinlich.

Bekanntlich zeigen auch öfters solche Carbonylverbindungen, bei welchen die Carbonylgruppe nicht gerade an einem Benzolring hängt, beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure sehr beträchtliche Farbvertiefungen. Das 2,6-Dimethoxy-1,4-chinon z. B. ist nur gelb, seine Lösung in Schwefelsäure prächtig carmoisinroth. Möglicherweise

tritt auch hier die Carbonylgruppe in Reaction mit der Schwefelsäure, Alsdann liegt die Anregung nahe, in Uebereinstimmung mit Baeyer und Villiger¹⁾ die Halochromie des Dibenzalacetons und Dianisalacetons ebenfalls auf eine Veränderung der Carbonylgruppe zurückzuführen.

Unsere Untersuchungen erinnern vielleicht an die Versuche von G. Bruni und P. Berti²⁾, welche auf kryoskopischem und ebullioskopischem Wege Dissociationserscheinungen bei in Ameisensäure gelösten Nitrokörpern feststellten. Die von den beiden Forschern beobachteten Gesetzmässigkeiten lassen aber darauf schliessen, dass den von ihnen ermittelten Dissociationen eine andere Ursache zu Grunde liegt, als den von uns studirten Farberscheinungen.

II. Stoffe ohne chromophore Gruppe.

5. Auf die Färbung, welche die Dioxynaphtaline und deren Aether mit concentrirter Schwefelsäure geben, hat der Eine von uns schon in einer früheren Mittheilung hingewiesen³⁾.

Bei Kohlenwasserstoffen ist das Auftreten von Farbe wohl nicht die Regel, denn Benzol und seine Homologen, Naphtalin, Phenanthren, Triphenylmethan⁴⁾ und Dibenzyl lassen Färbungen nicht erkennen. Dagegen dürfte dies für die Phenole und deren Aether zutreffend sein.

Zwar zeigen einkernige Phenole und deren Aether im allgemeinen noch wenig Neigung zur Hervorbringung von Farberscheinungen, denn Phenol und Anisol lösen sich in concentrirter Schwefelsäure farblos auf. Erst die Aether der mehrwerthigen Phenole lassen deutliche Färbungen erkennen: Die Dimethyläther des Hydrochinons und Resorcins geben gelbe Lösungen⁵⁾.

Höher molekulare Aether einwerthiger Phenole färben sich gleichfalls, z. B. der Aethyläther des *p*-Isobutylphenols gelb, wie auch der des Thymols

In besonders schöner Weise zeigen sich Färbungen bei den Oxyderivaten des Naphtalins. α - und β -Naphtol und ihre Aether geben gelbe bis orange Töne. Wir haben ferner die Methyläther einiger Dioxynaphtaline (und zwar von 1.5-, 2.3-, 2.6- und 2.7-) untersucht und hier überall orangerothe Färbungen angetroffen⁶⁾.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1189 [1902].

²⁾ Atti R. Accad. dei Lincei Rome [5] 9, I 273 und 393.

³⁾ Diese Berichte 35, 1321 [1902].

⁴⁾ Vergl. Baeyer und Villiger, diese Berichte 35, 1754 und 3014 [1902].

⁵⁾ Bei einigen Phenolen und deren Aethern lässt nach einiger Zeit die Färbung nach infolge Bildung von Sulfosäuren.

⁶⁾ Beim Aether des 2.3-Dioxynaphtalins verschwindet die Färbung nach ganz kurzer Zeit unter Bildung einer Sulfosäure. Durch Wasser kann dann die Substanz nicht mehr ausgefällt werden.

Die freien Dioxynaphtaline liefern ebenfalls Färbungen mit concentrirter Schwefelsäure, doch sind sie wenig zur Untersuchung geeignet, da ihre vollständige Reinigung Schwierigkeiten bereitet.

Fluorescenzerscheinungen, wie bei dem schon früher erwähnten Methyläther des 2.7-Dioxyaphtalins, konnten sonst nirgends beobachtet werden.

Weder bei Anilinen, noch bei Aminophenolen, Anisidin, Phenedidin konnten wir das Auftreten von Farberscheinungen beobachten. Dass aber bei Aminen trotzdem solche nicht ausgeschlossen sind, geht aus dem Verhalten des in concentrirter Schwefelsäure sich gelblich lösenden Carbazols hervor.

6. Auch hier, also bei Stoffen ohne chromophore Gruppe, macht sich der Parallelismus zwischen Färbung und Leuchtvermögen bemerkbar, jedoch nur bei sauerstoff- und stickstoff-haltigen Körpern. Denn beide Erscheinungen treten bei einwerthigen Phenolen und deren Aethern am schwächsten, stärker bei zweiwerthigen und am kräftigsten bei den Oxyderivaten des Naphtalins ein.

Wiederum ist bei Anilinen keine Färbung zu erwarten, weil durch Salzbildung die auxochrome Wirkung der Aminogruppe vernichtet wird. Die Färbung des Carbazols erklärt sich wohl durch den nicht basischen Charakter desselben.

Eine Erklärung dieses Parallelismus können wir zur Zeit noch nicht geben; zweifellos darf angenommen werden, dass der gelöste Stoff in irgend welche Reaction mit der Schwefelsäure tritt, ob aber damit in allen Fällen nur eine Addition (Salzbildung) oder auch eine Umlagerung verbunden ist, kann aus den Versuchen nicht abgelesen werden.

III. Einfluss der Salzbildung auf die Farbe.

7. In Absatz 2) dieser Mittheilung ist die Behauptung ausgesprochen, dass bei aromatischen Aminen durch Salzbildung die auxochrome Wirkung der Aminogruppe vernichtet wird. In Nachfolgendem sind einige experimentelle Belege für diese Behauptung zusammengestellt und einige analoge Gesichtspunkte für die Phenole hinzugefügt.

Falls bei Salzbildung keine Aenderung der chromophoren Gruppe stattfindet, so ist bei gefärbten Aminen die freie Base tiefer als das Salz gefärbt.

Dass bei der Salzbildung eine Farbaufhellung stattfinden kann, ist ja eine längst bekannte Thatsache. Da man aber bei manchen Stoffen auch das Gegentheil beobachtete, so dachte man nicht an die Aufstellung eines besonderen Satzes. Tritt bei der Salzbildung Farbvertiefung ein, so hat man es wiederum mit einer Art von Halochromie

oder Aehnlichem zu thun, wie z. B. beim Phenazin und Auramin. Es handelt sich bei solchen Stoffen um eine Aenderung der chromophoren Gruppe. In Folgendem sei nun eine Reihe von gefärbten Aminen vorgeführt, in denen solche Aenderungen ausgeschlossen sind¹⁾. Es sind dies Stoffe mit den Chromophoren NO_2 , CO , CO_2H und SO_2 . Von den verschiedenen Stoffen sind einige bekanntere als Vertreter ihrer Klassen herausgegriffen.

a) Die NO_2 -Gruppe. Führt man die Nitraniline in ihre Salze über, so ergibt sich, wie bekannt, eine bedeutende Farbaufhellung. Sehr charakteristisch tritt der Farbunterschied zwischen Salz und freiem Amin hervor, wenn man zu der fast farblosen, schwach gelblichen Lösung z. B. des *p*-Nitranilins in concentrirter Salzsäure Wasser oder Alkohol hinzugibt, wodurch, trotz der verdünnteren Lösung, intensive Gelbfärbung eintritt. Diese Gelbfärbung rührt her von der freien Base, die durch Hydrolyse sich aus dem Salz gebildet hat.

Beim *p*-Nitrodimethylanilin sind colorimetrische Messungen vorgenommen worden; diese ergaben, dass die Lösungen der freien Base in alkoholhaltigem Wasser ungefähr 13000 Mal stärker gefärbt sind als die Lösungen in concentrirter Salzsäure.

b) Die CO -Gruppe. Behandelt man z. B. die α -Aminoanthrachinonsulfosäure mit concentrirter Salzsäure, so erscheint sie weiss. Durch Einwirkung von Wasser unterliegt das weisse Salz einer Hydrolyse und nimmt rothe Farbe an. — Eine reine Probe dieser Substanz verdanken wir dem Entgegenkommen von Hrn. Dr. Wacker, der uns auch noch andere Anthrachinonderivate zur Verfügung stellte.

c) Die CO_2H -Gruppe. Dass diese Gruppe chromophore Eigenschaften zeigen kann, beweisen die Diaminoterephtalsäure²⁾ und deren Ester, sowie der Ester der Diaminopyromellithsäure³⁾. Diese Stoffe sind in freiem Zustand gelbe oder rothe Körper, ihre Salze mit Salzsäure dagegen sind farblos.

d) Die SO_2 -Gruppe. Von Hinsberg wurde die chromophore Wirkung dieser Gruppe festgestellt. Unsere Gesetzmässigkeit tritt an dem Dibenzoldisulfon-dimethyl-*p*-phenylendiamin⁴⁾ sehr deutlich hervor. Die freie Verbindung ist intensiv gelb, die Salze mit concentrirten Mineralsäuren sind farblos.

8. Falls bei Salzbildung keine Aenderung der chromophoren Gruppe stattfindet, so ist bei gefärbten Phenolen das Salz tiefer als das freie Phenol gefärbt.

1) Solange nicht concentrirte Schwefelsäure zur Anwendung kommt.

2) Baeyer, diese Berichte 19, 430 [1886]. Haesslermann und Martz, diese Berichte 26, 2984 [1893].

3) Nef, Ann. d. Chem. 237, 25 [1887].

4) Hinsberg, diese Berichte 27, 3260 [1894].

Zum Vergleich und zur besseren Uebersicht mögen die Alkalisalze dienen.

a) Die NO_2 -Gruppe. Bei sämmtlichen drei Nitrophenolen sind durchweg die Salze bedeutend stärker gefärbt als das freie Phenol. Besonders bekannt ist die Pikrinsäure, die, mit Basen versetzt, sofort eine intensivere Färbung annimmt. Bei *m*-Nitrophenol wurde die Farbintensität des Salzes gegenüber der des freien Phenols bestimmt. Dabei ergab sich, dass in wässriger Lösung das Salz etwa 900 Mal stärker gefärbt ist als die Säure. Obgleich keine chemische Thatsache dafür spricht, dass Salze von Nitrophenolen chinoider Structur sein könnten, ist dieser Gedanke doch schon verschiedentlich ausgesprochen worden. Um deshalb etwaigen Einwendungen zu entgehen, wurde gerade das *m*-Nitrophenol ausgewählt, bei dem eine chinoider Natur ausgeschlossen ist.

b) Die CO -Gruppe. Alizarin und andere Oxyanthrachinone sind in freiem Zustand gelbe Stoffe; ihre Lösungen in Alkali dagegen erscheinen roth bis blau.

Auch Oxybenzophenone sind in alkalischer Lösung beträchtlich stärker gefärbt als sie selbst, z. B. das 2.3.4.2'-Tetraoxybenzophenon, das, nach Graebe, in Natronhydrat aufgelöst, seine Farbe von gelb nach gelbroth ändert¹⁾.

c) Die COOH -Gruppe. Nach Herrmann ist der Hydrochinondicarbonsäureester grüngelb, mit Alkalien bildet er orangé bis zinnberrothe Verbindungen²⁾. Aehnlich verhält sich nach Nef Hydrochinontetracarbonsäureester, der, obgleich selbst nur hellgelb gefärbt, mit starker Natronlauge tiefzinnberrothe Salze liefert³⁾.

d) Die SO_2 -Gruppe. Die Dioxydiphenylsulfone, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, und das Trioxydiphenylsulfon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$ sind farblose Stoffe, deren Alkalisalze gelbe Farbe besitzen.

9. Falls bei Salzbildung keine Aenderung der chromophoren Gruppe stattfindet, so tritt bei den Stoffen, die zugleich saurer und basischer Natur sind, Farbvertiefung auf Zusatz von Basen, Farbaufhellung auf Zusatz von Säuren ein.

Dieser Satz ist consequenterweise die Zusammenfassung der beiden vorangestellten. Zu seiner Bestätigung wurde nach der von Hähle⁴⁾ gegebenen Vorschrift dasjenige Nitro-*p*-amidophenol hergestellt, in welchem sich die Nitrogruppe in *m*-Stellung zur Hydroxylgruppe

¹⁾ Ann. d. Chem. 269, 308 [1892].

²⁾ Ann. d. Chem. 211, 327 und 339 [1882]. Hantzsch, diese Berichte 20, 2810 [1887].

³⁾ Ann. d. Chem. 237, 29 [1887]. ⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 43, 63.

befindet. Die Lösungen dieses Stoffes in Wasser oder Alkohol sind orange gelb bis orangeroth, die Farbe geht auf Zusatz von Alkalien in purpurviolett, auf Zusatz von starken Säuren in hellgelb über. Das Chlorhydrat kann sogar beinahe farblos erhalten werden.

Auch Pikraminsäure fügt sich dieser Gesetzmässigkeit sehr gut. In Natronlauge ist sie tief rothbraun, in concentrirter Salzsäure erscheint sie beinahe ungefärbt oder in einem sehr lichten, missfarbenen Braun, sie selbst ist in Lösungen gelbbraun.

Aminooxyanthrachinone folgen gleichfalls diesem Satze. Sie sind in saurer Lösung gelb, beim Verdünnen mit Wasser werden sie, wie die freie Substanz, braun bis roth, auf Zusatz von Alkali vertieft sich die Nuance, und zwar ist Letzteres beim 1.4-Aminooxyanthrachinon, das Amino- und Hydroxyl-Gruppe in ein und demselben Kern hat, so sehr der Fall, dass die Farbe sogar in blau übergeht.

Da die 1.5-, 2.3- und 2.6-Dioxynaphtalindimethyläther in der Literatur noch nicht beschrieben sind, geben wir anhangsweise in Folgendem deren Darstellung und Eigenschaften¹⁾.

1.5-Dioxynaphtalindimethyläther.

Der Aether wurde durch Alkylierung von 1.5-Dioxynaphtalin mit Dimethylsulfat dargestellt und das so erhaltene Rohproduct theils durch Krystallisation aus Ligroïn, theils durch Sublimation gereinigt.

Lange, farblose Nadeln, schwer löslich in Ligroïn, schwer flüchtig mit Wasserdampf. Der Schmelzpunkt liegt bei 174—175°.

0.2047 g Sbst.: 0.5746 g CO₂, 0.1222 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₂. Ber. C 76.59, H 6.38.

Gef. » 76.55, » 6.62.

2.3-Dioxynaphtalindimethyläther.

Dieser Aether wurde sowohl durch Erhitzen von 2.3-Dioxynaphtalin mit Methylalkohol und concentrirter Schwefelsäure²⁾, als auch durch Alkylierung mit Dimethylsulfat erhalten. Er krystallisirt aus Ligroïn in polsterförmig vereinigten Nadeln vom Schmp. 116.5°.

Leicht löslich in Alkohol, Benzol, mässig in Aether, schwer in Ligroïn, schwer flüchtig mit Wasserdampf.

0.2280 g Sbst.: 0.6407 g CO₂, 0.1304 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₂. Ber. C 76.59, H 6.38.

Gef. » 76.64, » 6.35.

¹⁾ Grössere Mengen der Dioxynaphtaline erhielten wir von der Firma K. Oehler, Offenbach, welcher wir für das liebenswürdige Entgegenkommen auch an dieser Stelle bestens danken.

²⁾ Vergl. Bamberger, Ann. d. Chem. 257, 42.

2.6-Dioxy naphthalindimethyläther.

2.6-Dioxy naphthalin wurde mit Methylalkohol und Schwefelsäure¹⁾ längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und das Reactionsproduct mit Wasserdampf destillirt. Der Aether ist nur mässig flüchtig mit Wasserdampf und krystallisirt aus Methylalkohol in perlmutterglänzenden Schuppen vom Schmp. 149.5°

Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, Aether, schwer in Methylalkohol.

0.2207 g Sbst.: 0.6193 g CO₂, 0.1246 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₂. Ber. C 76.59, H 6.38.

Gef. » 76.52, » 6.27.

Stuttgart, 12. Januar 1903. Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

103. S. Gabriel: Nitromethan und Phtalsäureanhydrid.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. Januar 1903.)

Die Aehnlichkeit, welche bei manchen Reactionen zwischen Säureanhydriden und Aldehyden herrscht, war die Veranlassung zu dem nachstehenden Versuch, Phtalsäureanhydrid mit Nitromethan zu condensiren.

B Prieb's²⁾ hat nämlich schon vor längerer Zeit gezeigt, dass sich Nitromethan mit Aldehyden unter Wasseraustritt vereinigt und z. B. mit Benzaldehyd das ω -Nitrostyrol C₆H₅.CH:CH.NO₂ liefert. Als Condensationsmittel benutzte er Chlorzink³⁾ und in anderen Fällen Alkali.

L. Henry⁴⁾ zeigte dann, dass sich aliphatische Aldehyde mit Nitromethan ohne Wasseraustritt zu Nitroalkoholen vereinigen unter dem Einflusse des Kalium-Carbonats (-Hydrats, -Bicarbonats). Sodann hat sich J. Thiele⁵⁾ mit Vortheil des alkoholischen Kalis bedient, wobei anscheinend allgemein die Kaliumsalze der Additionsproducte entstehen, aus denen beim Ansäuern unter Wasseraustritt Styrolabkömmlinge hervorgehen.

¹⁾ Vergl. Bamberger, Ann. d. Chem. 257, 42.

²⁾ Ann. d. Chem. 225, 321 [1884].

³⁾ S. auch Th. Posner, diese Berichte 31, 656 [1898].

⁴⁾ Compt. rend. 120, 1268; 121, 212 [1895]; diese Berichte 28, R. 606, 774 [1895].

⁵⁾ Diese Berichte 32, 1293 [1899]; Ann. d. Chem. 325, 1 [1902].