

1689. Sketches from the life of Edward Frankland, edited by his two daughters. London 1902.
1690. Holleman, A. F., Lehrbuch der anorganischen Chemie, II. Auflage. Leipzig 1903.
1691. Aschan, O., Die Constitution des Camphers und seiner wichtigsten Derivate. Braunschweig 1903.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

309. H. Wichelhaus: Abkömmlinge des β -Naphthalin-Indigos. (Eingegangen am 7. Mai 1903.)

Die beiden isomeren Formen von Naphthalin-Indigo, die ich früher¹⁾ beschrieb, sind nicht nur hinsichtlich ihres Färbevermögens verschieden, sondern auch insofern, als der β -Naphthalin-Indigo leichter darzustellen ist.

Unter Benutzung des Letzteren habe ich daher die Verbindungen hergestellt, welche zur Vervollständigung der Indolderivate des Naphthalins gehören.

Die Oxydation des Indigos zu Isatin verläuft am besten, wenn man wie folgt arbeitet.

Durch Umkrystallisiren gereinigter β -Naphthalin-Indigo wird mit der 8—10-fachen Gewichtsmenge heissen Wassers fein verrieben. Die erhaltene schlammartige Masse, in einem geräumigen Kolben zum Sieden erhitzt, wird dann fortwährend geschüttelt und im Sieden erhalten, während Salpetersäure tropfenweise zugesetzt wird.

Diese Salpetersäure ist aus der concentrirten Säure vom spec. Gewicht 1.40 durch Vermischen mit ihrem halben Volumen Wasser bereitet und wird zugesetzt, bis die Masse deutlich roth ist.

Dann versetzt man das Reactionsproduct mit Wasser, kocht wieder auf, filtrirt und wäscht mit Wasser säurefrei. So erhält man ein Gemenge von Naphtisatin und einem gelben Nebenproduct.

Um β -Naphtisatin zu lösen, verreibt man mit käuflicher Bisulfitlauge und löst die entstandene Bisulfitverbindung in heissem Wasser.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2547 [1893].

Nach dem Erkalten scheidet man daraus das Isatin durch verdünnte Schwefelsäure ab.

Die so erhaltene Fällung ist fast reines Isatin, welches seiner Menge nach auf den angewandten Indigo berechnet, etwa 60 pCt. ausmacht und die von Hinsberg ¹⁾ angegebenen Eigenschaften besitzt.

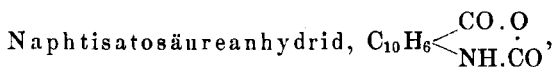
Das gelbe Nebenproduct war ein Gemenge, in dem wahrscheinlich Nitro-Carbonsäuren, die durch Oxydation des Isatins entstehen, vorwiegen. Mit siedendem Chloroform lässt sich eine krystallinische, bei 240° schmelzende Verbindung daraus gewinnen, welche bei der Analyse C 69.25, H 3.37 und N 7.3 ergab.

Aehnliche, gelb gefärbte Verbindungen wurden bei der Oxydation des Naphtisatins mit Salpetersäure erhalten, während die Behandlung desselben mit Chromsäure Folgendes ergab.

Nach den Angaben von Kolbe ²⁾ wurden 3.4 g β -Naphtisatin mit 15 g Eisessig versetzt und zu der Mischung eine Lösung von 10 g Chromsäure in 30 g Eisessig allmählich hinzugegeben, indem für gute Kühlung mit Eis Sorge getragen wurde. Nach 12-stündigem Stehen der Lösung in der Kälte wurde 6 Stunden auf dem Wasserbade bis 60° erwärmt, wobei die Lösung grün gefärbt und ein heller Niederschlag abgeschieden wurde. Derselbe wurde filtrirt, mit Wasser gewaschen, im Exsiccator getrocknet und aus Aceton umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 50 pCt. der Theorie.

Die Substanz krystallisirt aus Aceton, in welchem sie schwer löslich ist, in derben, schwach röthlich gefärbten Krystallen, die bei 264° unter Aufschäumen und Schwärzung schmelzen, indem sie sich einige Grade vorher dunkel färben.

Der Analyse zufolge hat sich dem Isatosäureanhydrid entsprechend



gebildet.

$C_{12}H_7NO_3$. Ber. C 67.60, H 3.30, N 6.60.
Gef. » 67.41, » 3.54, » 6.87.

Das

Hydrazon des β -Naphtisatins

ist von Hinsberg zwar dargestellt, aber nicht analysirt worden. Es scheidet sich beim Vermischen der für gleiche Moleküle berechneten Mengen reinen β -Naphtisatins und Phenylhydrazins in alkoholischer Lösung im Laufe einiger Stunden in orangefarbenen, glänzenden Blättchen analysenrein aus. Es schmilzt bei ca. 220° unscharf, nachdem es sich schon 10 Grade vorher gebräunt hat.

¹⁾ Diese Berichte 21, 115 [1888]; 31, 253 [1898].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 30, 469.

Es ist in Chloroform leicht, in Benzol, Alkohol mässig schwer, in Petroläther sehr schwer löslich.

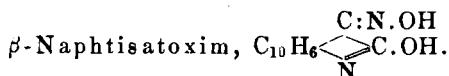
$C_{18}H_{13}N_3O$. Ber. N 14.6. Gef. N 14.4.

Acet- β -Naphtisatin

wurde dargestellt, indem β -Naphtisatin mit der doppelten Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid drei Stunden unter Rückfluss gekocht wurde. Beim Erkalten der heissen Reaktionsmasse erstarrt diese zu einem braunen Krystallkuchen, der auf porösem Thon abgepresst und aus Benzol umkrystallisirt wurde. Man erhält das reine Acet- β -Naphtisatin so in gelben, goldglänzenden Blättern, die bei 195° schmelzen, sich in Chloroform leicht, in Alkohol schwerer, in kaltem Benzol schwer, in heissem leicht, in Petroläther sehr schwer lösen. Während das Acet-Isatin durch Kochen mit Wasser leicht verseift wird, erleidet das Acet- β -Naphtisatin auch nach längerem Kochen mit Wasser nur äusserst geringe Veränderung.

$C_{14}H_9NO_3$. Ber. C 70.20, H 3.80.

Gef. » 70.00, » 4.00.



Vereinigt man eine verdünnt-alkoholische Lösung eines Mol.-Gew. β -Naphtisatin mit den wässrigen Lösungen eines Mol.-Gew. salzsauren Hydroxylamins und eines halben Mol.-Gew. Natriumcarbonat, so scheiden sich nach einigem Erwärmen des Gemenges glänzende, gelbe Blätter des β -Naphtisatoxims ab, die ohne weitere Reinigung analysenrein sind. Sie schmelzen bei 186° unter Zersetzung, sind in Alkohol nur mässig, in Benzol und Chloroform sehr wenig löslich. In Kalilauge lösen sie sich mit gelber Farbe. Aus der alkalischen Lösung fällt das Oxim auch nach dem Kochen durch Säuren unverändert wieder aus.

$C_{12}H_9N_2O_2$. Ber. C 67.80, H 3.80.

Gef. » 67.70, » 4.20.

Dimethylanilin- β -Naphtisatin.

β -Naphtisatin wurde mit Dimethylanilin und Chlorzink auf dem siedenden Wasserbade so lange erhitzt, bis völlige Entfärbung eingetreten war (ca. 6—7 Stdn.). Nachdem das überschüssige Dimethylanilin im Dampfstrom abgeblasen war, wurde der grüne, pulverige Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Die filtrirte Lösung wurde mit einem Ueberschuss von Natronlauge versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und alkalifrei gewaschen. Das trockne Product wurde aus Alkohol umkrystallisirt und so in weissen Kryställchen vom Schmp. 280° erhalten, die in Benzol und Chloroform leicht, in Alkohol ziemlich schwer, in Aether und Petroläther fast unlöslich sind.

Phenol- β -Naphhtisatin.

β -Naphhtisatin wurde in heissem Phenol gelöst. Die ziemlich erkaltete Lösung wurde mit so viel concentrirter Schwefelsäure versetzt, dass die Farbe des Isatins verschwunden war. Die Mischung wurde dann in Wasser gegossen. Das ausgeschiedene weisse Pulver verwandelte sich nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade in nahezu weisse Krystalle, die in Alkohol leicht, in Benzol, Aether, Petroläther, Chloroform unlöslich sind.

Thiophenol- β -Naphhtisatin¹⁾.

In eine heisse, alkoholische Lösung von β -Naphhtisatin wurde Thiophenol in einigem Ueberschuss einfließen gelassen. Nach längerem Stehen schied sich das gebildete Reactionsproduct in weissen Nadelchen ab. Dieselben sind äusserst empfindlich und gegen Lösungsmittel unbeständiger als das analoge Benzisatinderivat. Beim Erwärmen mit Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol findet Spaltung unter Abscheidung von β -Naphhtisatin statt. Nur aus Petroläther, in welchem das Thiophenol- β -Naphhtisatin schwer löslich ist, konnte es umkrystallisirt werden. Beim Erhitzen zersetzt es sich bei 105° unter Abspaltung von Thiophenol und geht in β -Naphhtisatin über.

Piperidyl- β -Naphhtisatin.

Zu einer heissen, concentrirten Lösung von β -Naphhtisatin in Alkohol wurde Piperidin (2 Mol.) zugesetzt und mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe der Lösung beim Erkalten keine Abscheidung des rothen β -Naphhtisatins mehr zeigte. Da dann beim Erkalten der Flüssigkeit eine Abscheidung des Reactionsproductes nicht stattfand, so wurde der Alkohol verdampft und der Rückstand mit Chloroform verrieben, wobei sich das Piperidyl- β -Naphhtisatin in schwach gelblichen Kryställchen abschied. Dasselbe schmilzt bei 140° unter Aufschäumen, ist in Alkohol ziemlich leicht löslich, in Benzol, Chloroform, Petroläther, Aether unlöslich.

 β -Naphhtisatin- β -Naphthylhydrazon.

Wurde analog dem Phenylhydrazon dargestellt. Es schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 270–272° und zeigt dasselbe Aussehen und dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Phenylhydrazon.

$C_{22}H_{15}N_3O$. Ber. N 12.46. Gef. N 12.70.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

¹⁾ Baumann, diese Berichte 18, 890 [1885].