

modifikationen constanter Löslichkeit, eine Bedingung, welcher die in gewöhnlicher Weise gefällten Hydroxyde nicht entsprechen. Ueber solche Versuche, mit denen ich noch beschäftigt bin, soll später berichtet werden.

Breslau, Physikal.-chem. Abtheilung des Chemischen Instituts.

401. Chr. Deichler und Ch. Weizmann: Studien und Synthesen in der Reihe des Naphtacenchinons.

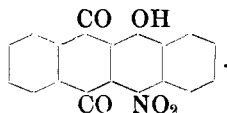
[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 26. Juni 1903.)

Nitro- und Amino-Verbindungen des Monooxy- und Dioxy-Naphtacenchinons.

Die Nitroverbindungen des Oxynaphtacenchinons lassen sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf α -Oxynaphtacenchinon erhalten. Je nach der Stärke der angewandten Säure entstehen Mono- oder Di-Nitroderivate.

Mononitromonooxynaphtacenchinon,



5 g Monooxynaphtacenchinon werden in 30 ccm Eisessig aufgeschlämmt, mit 15 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.47 versetzt und während einer halben Stunde auf dem Wasserbade schwach erwärmt, das Gemisch sodann in das fünffache Volumen Wasser gegossen; es fallen gelbe Flocken aus, die ausgewaschen, getrocknet und aus Nitrobenzol umkrystallisirt werden. Man erhält gelbe Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 274° zeigen.

0.1925 g Subst.: 6.8 ccm N (17° , 736 mm). — 0.1630 g Subst.: 6.2 ccm N (17° , 726 mm).

$C_{18}H_9O_5N$. Ber. N 4.39. Gef. N 3.96, 4.21.

0.1371 g Subst.: 0.3460 g CO_2 , 0.0373 g H_2O .

$C_{18}H_9O_5N$. Ber. C 67.71, H 2.82.

Gef. » 68.87, » 3.02.

Mononitromonooxynaphtacenchinon ist in Schwefelsäure nur beim Erhitzen mit brauner Farbe löslich, schwer löslich auch in Benzol und in Essigsäure, leicht löslich in Nitrobenzol mit dunkelrother Farbe. Kalilauge bildet sofort ein schwerlösliches, violettes Kaliumsalz.

Dinitromonooxynaphtacenchinon.

5 g krystallinisches Oxynaphtacenchinon werden mit 40 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.47 übergossen und auf dem Wasserbade während einer Stunde erwärmt; die Masse wird in Wasser gebracht, wobei sich die Dinitroverbindung in gelben Flocken ausscheidet, die ausgewaschen, getrocknet und aus Nitrobenzol umkrystallisirt werden. Man erhält gelbrothe Krystalle, die einen Schmelzpunkt von 260° besitzen.

0.1175 g Sbst.: 0.2598 g CO_2 , 0.0256 g H_2O . — 0.2001 g Sbst.: 13 ccm N (17° , 720 mm). — 0.1520 g Sbst.: 10.2 ccm N (18° , 716 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_2$. Ber. C 59.34, H 2.20, N 7.69.

Gef. » 60.30, » 2.42, » 7.30, 7.42.

Dinitrooxynaphtacenchinon geht nur in heisser Schwefelsäure mit dunkelbrauner Farbe in Lösung, löst sich etwas in Kalilauge mit violetter Farbe, leicht löslich in Nitrobenzol; in anderen organischen Lösungsmitteln ist es schwer löslich.

Die Darstellung des Mononitro- sowie des Dinitro-Oxynaphtacenchinons in absolut reinem Zustande bietet grosse Schwierigkeiten, da nach dem angegebenen Verfahren stets Gemische entstehen, die nur durch vielfache Krystallisation von einander getrennt werden können, was natürlich mit grossen Substanzverlusten verbunden ist.

Erwähnt sei, dass man noch auf einem anderen Wege zu einem Dinitrooxynaphtacenchinon gelangen kann, und zwar durch Einleiten von Salpetrigsäuredämpfen (erhalten durch Einwirkung von Salpetersäure auf Arsentrioxyd) in eine Lösung von Oxynaphtacenchinon in Schwefelsäure.

Man erhält, nachdem man die schwefelsaure Lösung in üblicher Weise behandelt, beim Umkrystallisiren der Substanz aus Nitrobenzol tiefrothe Nadelchen

0.2210 g Sbst.: 13.6 ccm (18° , 730 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_2$. Ber. N 7.69. Gef. N 6.82.

Die Ausbeuten sind aber bei diesem Verfahren so gering, dass es uns leider nicht ermöglicht wurde, weitere Versuche damit anzustellen und zu ermitteln, ob die beiden Dinitroderivate identisch oder isomer sind. Das Oxynaphtacenchinon nämlich wird in schwefelsaurer Lösung unter dem Einfluss von salpetriger Säure hauptsächlich zu Phtalsäure oxydirt.

Monoaminooxynaphtacenchinon.

Als geeignetes Reduktionsmittel zur Ueberführung der Nitroverbindungen in die entsprechenden Aminokörper erwies sich Zinnchlorür in alkalischer Lösung.

2 g der Nitroverbindung werden mit einer Lösung von 10 g Zinnchlorür in überschüssigem Kali während einer Stunde gekocht. Die Lösung färbt sich tiefviolett; nach dem Abkühlen wird sie mit Salzsäure versetzt, wobei sich rothe Flocken abscheiden, welche nach dem Auswaschen und Trocknen aus Nitrobenzol umkrystallisirt werden. Man erhält schwarze Nadelchen, die einen grünen Metallglanz besitzen.

0.1215 g Sbst.: 0.3291 g CO₂, 0.0390 g H₂O. — 0.1960 g Sbst.: 7.6 com N (17°, 734 mm).

C₁₈H₁₁O₃N. Ber. C 74.74, H 3.80, N 4.84.

Gef. » 73.84, » 3.56, » 4.34.

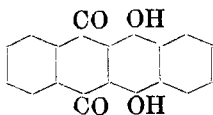
Um die Constitution der Amino-, sowie der ihr entsprechenden Nitro-Verbindung festzustellen, haben wir versucht, die Aminogruppe zu eliminiren. Zu dem Zwecke löst man das Aminooxynaphtacenchinon in sehr wenig concentrirter Schwefelsäure und setzt die berechnete Menge Natriumnitrit langsam in der Kälte hinzu; nachdem man die Lösung 3—4 Stunden stehen gelassen hat, giesst man sie in Wasser und kocht so lange, bis keine Gasentwicklung mehr zu bemerken ist. Man erhält rothe Flocken, die nach dem Trocknen aus Benzol in schönen, seidenglänzenden, rothen Nadelchen krystallisiren.

0.1095 g Sbst.: 0.3011 g CO₂, 0.0345 g H₂O.

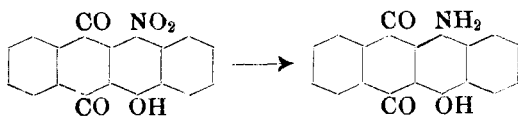
C₁₈H₁₀O₄. Ber. C 74.48, H 3.45.

Gef. » 74.96, » 3.50.

Der Analyse nach, sowie allen anderen Eigenschaften zufolge erwies sich der Körper als identisch mit dem Dioxynaphtacenchinon (Isoäthindiphtalid von Gabriel und Leupold), dem die Constitution



zukommt. Es folgen hieraus für die Nitro- und die Amino-Verbindung folgende Formeln:



Das Dinitromonooxynaphtacenchinon liess sich hingegen nicht in die entsprechende Diaminoverbindung überführen. Weder alkalische Zinnchlorürlösung, noch die Anwendung von anderen Reductionsmitteln führte hier zum Ziele. Reducirt man die Dinitroverbindung in derselben Weise, wie es bei der Darstellung von Monoaminooxynaphtacenchinon beschrieben ist, so gelangt man wohl zu einem einheitlichen, in schönen, violett-schwarzen Nadeln krystallisirenden Körper, dessen Analysen:

0.1351 g Sbst.: 0.3480 g CO₂, 0.0398 g H₂O. — 0.1501 g Sbst.: 0.3905 g CO₂, 0.0470 g H₂O. — 0.1501 g Sbst.: 5.8 ccm N (17°, 740 mm).

Gef. C 70.29, H 3.27, 3.48, N 71.00, 4.34,

jedoch auf die Formel C₁₈H₁₁NO₄ hindeuten. Diese entspricht einem Monoaminodioxynaphtacenchinon, dessen Entstehung vielleicht auf eine abspaltende Wirkung des Kalis auf die Nitrogruppe zurückzuführen ist.

Es wurde nun versucht, die Aminogruppe aus diesem Derivat zu eliminiren, und zwar nach derselben Weise, wie es beim Monoaminodioxynaphtacenchinon beschrieben ist. Man erhält eine stickstofffreie Substanz, die sich in Kali mit rothvioletter Farbe löst und in braunen Nadelchen krystallisirt.

0.1202 g Sbst.: 0.3095 g CO₂, 0.0361 g H₂O.

C₁₈H₁₀O₅. Ber. C 70.58, H 3.26.

Gef. » 70.34, » 3.33.

Die Analysen deuten auf ein Trioxynaphtacenchinon hin, welches indessen keine Schlüsse auf seine Constitution zulässt. Mit der näheren Erforschung dieser Körper sind wir noch beschäftigt.

Nitrirung des Dioxynaphtacenchinons.

Die Nitrirung des Dioxynaphtacenchinons ist noch schwieriger, als die Darstellung der Nitroderivate des Monooxynaphtacenchinons. Salpetersäure wirkt auf die Dioxyverbindung nicht nitrirend, sondern oxydirend ein¹⁾; dagegen wird das Dioxynaphtacenchinon nitrit, wenn man es in schwefelsaurer Lösung der Einwirkung von salpetrigsauren Dämpfen unterwirft. 5 g Dioxynaphtacenchinon werden in 50 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst und in die Lösung, welche stets mit Eis gekühlt wird, während einer Stunde ein mässiger Strom von salpetrigsauren Dämpfen eingeleitet, auch hierbei erweist sich ein Zusatz von Borsäure als sehr förderlich. Die Nitrirung verläuft trotzdem nicht glatt; es bilden sich auch bei sehr vorsichtigem Arbeiten stets Nebenproducte, welche die Reinheit des Reactionsproductes sowie die Ausbeute wesentlich beeinträchtigen. Man erhält nach dem Ausfällen der schwefelsauren Lösung mit Wasser rothbraune Flocken, die aus Nitrobenzol umkrystallisirt werden. Auf diese Weise gelingt es, ein Product zu isoliren, dessen analytische Daten auf ein Dinitrodioxynaphtacenchinon hinweisen:

0.2201 g Sbst.: 12.7 ccm N (18°, 716 mm).

C₁₈H₈O₈N₂. Ber. N 6.39. Gef. N 7.03.

Die reine Dinitroverbindung wurde mit Zinnchlorür und Kali zur entsprechenden Aminoverbindung reducirt. Man erhält nach dem Um-

¹⁾ Diese Berichte 36, 126 [1903].

krystallisiren aus Nitrobenzol sehr schöne, dunkelgrün glänzende Krystalle.

0.1141 g Sbst.: 0.2802 g CO₂, 0.0393 g H₂O. — 0.1111 g Sbst.: 0.2720 g CO₂, 0.0351 g H₂O. — 0.1701 g Sbst.: 12 ccm N (17°, 726 mm).

C₁₈H₁₃O₄N₂. Ber. C 67.50, H 3.75, N 8.75.

Gef. » 67.03, 66.88, » 3.83, 3.51, » 7.85.

Diaminodioxynaptacenchinon löst sich in Schwefelsäure mit carmoisinrother, in Kali mit dunkelblauer Farbe. In Nitrobenzol und Eisessig ist es ziemlich leicht löslich, schwer löslich dagegen in den anderen Lösungsmitteln.

Vorliegende Arbeit wurde in Gemeinschaft mit Hrn. Denguine ausgeführt.

402. M. Dittrich: Ueber eine neue Methode zur Trennung von Mangan und Eisen.

(Eingegangen am 2. Juli 1903.)

Die Trennung des Mangans vom Eisen auf gewichtsanalytischem Wege gehört nicht gerade zu den angenehmsten Aufgaben. Bei der Aehnlichkeit der beiden Metalle in manchen Punkten findet bei Fällungen äusserst leicht ein Mitreissen des zweiten Metalles statt, welches eine Wiederholung der manchmal recht mühsamen Operation nothwendig macht; dabei sind die nach den verschiedenen älteren Methoden (Kochen der verdünnten, mit Soda neutralisirten Lösung der Chloride bei Gegenwart von Natrium- oder Ammonium-Acetat oder der mit Chlorammonium versetzten und mit Ammoniumcarbonat genau neutralisirten Lösung u. s. w.) erhaltenen Niederschläge meist recht voluminös und schleimig und lassen sich nur schwer vollständig auswaschen.

In neuerer Zeit ist von P. Jannasch und Rühl¹⁾ eine Methode zur Trennung von Mangan und Eisen angegeben worden, welche darauf beruht, dass bei Gegenwart von Hydroxylamin durch Ammoniak nur das Eisen als Hydroxyd ausgefällt wird, während Mangan in Lösung bleibt; bei nur einigermaassen erheblichen Manganmengen muss jedoch auch hierbei der Niederschlag nochmals gelöst und die Fällung wiederholt werden, um vollkommen manganfreies Eisen zu erhalten.

Gemeinsam mit C. Hassel hatte ich vor Kurzem gezeigt²⁾, dass sich Mangan von einer ganzen Reihe von Metallen in schwach

¹⁾ F. Rühl, Dissertation, Heidelberg 1901.

²⁾ Diese Berichte 35, 3269 [1902]; 36, 285, 1423 [1903].