

Zinkstaub abfiltrirte Flüssigkeit scheidet beim Abkühlen und Schütteln mit Luft 0.4 g 2.2-Azonaphthalin in den charakteristischen, flimmernden, gelbrothen Blättchen aus, die nach dem Umkrystallisiren in dunkelrothen Blättchen vom Schmp. 208° (Mischprobe) erhalten werden.

#### 1.1-Dinaphtho-2.2-orthodiazinoxid.

Der ätherunlösliche Antheil des Reductionsproductes wird mit kochendem Benzol extrahirt und die von anorganischen Substanzen abfiltrirte gelbe Lösung eingedampft. Der Rückstand (4—5 g) wird aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt.

0.1408 g Sbst.: 0.4187 g CO<sub>2</sub>, 0.0546 g H<sub>2</sub>O. — 0.1740 g Sbst.: 14.2 ccm N (19°, 659 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 81.08, H 4.05, N 9.46.

Gef. » 81.10, » 4.31, » 9.37.

In den üblichen organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer lösliche, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 247—248° (Zersetzung).

#### Reductionen zu 1.1-Dinaphtho-2.2-orthodiazin.

0.5 g 1.1-Dinaphtho-2.2-orthodiazinoxid werden wie beim 2.2-Azoxynaphthalin angegeben, reducirt. Die nach viertelstündigem Sieden noch intensiv gelbe Lösung fällt man mit Wasser, kocht die erhaltene, getrocknete Fällung mit Alkohol aus und dampft nach dem Abfiltriren ungelöster anorganischer Substanz zur Krystallisation ein. Man erhält so 0.35 g bei 267—268° ohne Zersetzung schmelzende gelbe Nadeln des 1.1-Dinaphthyl-2.2-orthodiazins, mit welchen die Mischprobe mit einem auf anderen Wege gewonnenen Präparate angestellt wurde.

700. Jakob Meisenheimer und Klaus Witte: Ueber die **Einwirkung** von methylalkoholischem Kali auf 2-Nitronaphthalin. [Aus dem chem. Laboratorium der Landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

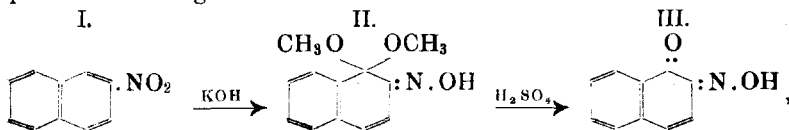
Nitroanthracen erleidet beim Behandeln mit methylalkoholischem Kali eine eigenthümliche Veränderung<sup>1)</sup>; es verwandelt sich in eine alkalilösliche Substanz, die durch Mineralsäuren weiterhin in das mit Nitroanthracen isomere Anthrachinonoxim übergeführt wird. Der Umlagerungsprocess vollzieht sich in mehreren, a. a. O. experimentell nachgewiesenen Phasen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 323, 205 ff. [1902].

Eine ähnliche Umsetzung ist unter den gleichen Umständen weder beim Nitrobenzol, noch beim 1-Nitronaphtalin realisierbar, wohl aber bei dem 2-Nitronaphtalin.

In welcher Weise bei dem Letzteren die Vertheilung der Partialvalenzen im Molekül sich dem 9-Nitroanthracen nähert, und wie darauf seine Reactionsfähigkeit gegen methylalkoholisches Kali zurückzuführen ist, wurde bereits an anderer Stelle<sup>1)</sup> erörtert.

Die Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf 2-Nitronaphtalin verläuft zwar zum Theil ganz analog wie beim 9-Nitroanthracen, im Sinne folgender, auch in diesem Falle durch das Experiment wohlgegründeter Formeln:



unterscheidet sich aber davon doch in einigen wesentlichen Punkten.

Während 9-Nitroanthracen bereits nach zweitägiger Digestion mit concentrirter, methylalkoholischer Kalilösung in der Kälte völlig in das Anthrachinonoxim-dimethylacetal umgewandelt ist, bleibt 2-Nitronaphtalin bei gleicher Behandlung, selbst in mehreren Monaten, unangegriffen. In Folge des Ausbleibens der Reaction in der Kälte ist auch die Isolirung des zu erwartenden primären Reactionproductes (gebildet durch Anlagerung von Kaliummethylat an 2-Nitronaphtalin, welches dem Kaliumsalz des Dihydronitroanthranolmethyläthers<sup>2)</sup> entsprechen würde) nicht gelungen. Erhitzt man zum Sieden, so ist zwar bereits nach ganz kurzer Zeit alles 2-Nitronaphtalin verändert, allein es tritt auch neben der normalen Reaction nicht unbeträchtliche Verschmierung und reichliche Bildung alkaliumlöslicher Nebenproducte ein. Am vortheilhaftesten erwies es sich, möglichst concentrirtes methylalkoholisches Kali bei etwa 55° einwirken zu lassen. Unter diesen Umständen ist die Reaction nach 4—5 Stunden vollendet. Das Auftreten von Nebenproducten nicht saurer Natur ist allerdings auch so nicht ganz zu vermeiden. Verdünnt man nach Beendigung der Reaction mit Wasser und versetzt die von dem ungelösten Antheil abfiltrirte Flüssigkeit mit verdünnter Mineralsäure, so geseht das Ganze zu einem Brei filziger, gelber Nadeln von  $\beta$ -Naphtochinon-2-oxim (2-Nitroso-1-naphtol).

Der Schmelzpunkt des Letzteren ist zu 147—148<sup>03)</sup> bzw. 152<sup>04)</sup> angegeben, während unser Präparat nach dem Umkrystallisiren erst

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 323, 218 [1902].      <sup>2)</sup> *ibid.* 323, 205 ff. [1902].

<sup>3)</sup> R. Worms, diese Berichte 15, 1816 [1882].

<sup>4)</sup> H. Goldschmidt, diese Berichte 17, 215 [1884].

bei 162–164° schmolz<sup>1)</sup>. Wir haben daher nach einer der bekannten Methoden durch Einwirkung von salpetriger Säure auf 1-Oxy-2-naphtoësäure<sup>2)</sup> ein Vergleichspräparat dargestellt. Durch sehr häufiges Umkrystallisiren aus Wasser stieg auch dessen Schmelzpunkt auf 162–164°; ebenso hoch schmolz ein Gemisch beider. Behufs sicherer Identificirung wurde ferner das aus 2-Nitronaphtalin gewonnene  $\beta$ -Naphtochinon-2-oxim in eine Reihe von Derivaten (Methyläther, 2-Nitro-1-naphtol, 2,4-Dinitro-1-naphtol, ferner Benzoyl- und *p*-Nitrobenzyl-Derivat) übergeführt; mit Ausnahme des Schmelzpunktes des Benzoylderivates<sup>3)</sup>, der auf 162° angegeben ist, während wir 189–190° fanden, stimmen die Eigenschaften der so gewonnenen Verbindungen mit den in der Literatur gemachten Angaben überein.

Fällt man die nach Beendigung der Reaction erhaltene wässrige Lösung nicht mit Mineralsäure, sondern durch Einleiten von Kohlensäure, so erhält man  $\beta$ -Naphtochinon-2-oxim-dimethylacetal, eine in farblosen Blättern krystallisirende, in Alkalien mit gelber Farbe lösliche Substanz (s. o. Formel II).

Auch dieses wurde durch Ueberführung in eine grössere Zahl von Derivaten charakterisirt. In Berührung mit starken Mineralsäuren zerfällt es momentan und geht dabei in  $\beta$ -Naphtochinon-2-oxim über. Ebenso verhalten sich die Derivate, welche sich dabei in die entsprechenden Derivate des  $\beta$ -Naphtochinon-2-oxims verwandeln.

Wie bereits erwähnt, verläuft die Reaction beim 2-Nitronaphtalin nicht so glatt wie beim 9-Nitroanthracen; es werden nur etwa 70 pCt. in  $\beta$ -Naphtochinon-2-oxim übergeführt. Der Rest verwandelt sich in alkaliumlösliche Körper, welche sich bereits während der Reaction aus der Lösung in braunen Nadeln ausscheiden. Durch Krystallisation aus Eisessig kann man das Gemisch in zwei Fractionen, eine schwer lösliche (etwa 15–20 pCt. vom 2-Nitronaphtalin) und eine leicht lösliche (ca. 8–10 pCt.), trennen. Der leicht lösliche Antheil lässt sich durch weitere fractionirte Krystallisation in zwei Substanzen von der Zusammensetzung  $C_{20}H_{12}N_2O$  und  $C_{20}H_{14}N_2O$  spalten, welche durch Schmelzpunkt, Mischprobe und Reduction zu den entsprechenden sauerstofffreien Azoverbindungen als 1.1-Dinaphto-2.2-orthodiazinnoxid und 2.2-Azoxynaphtalin (vergl. die voranstehende Abhandlung) gekennzeichnet wurden. Das methylalkoholische Kali

<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt ist nicht sehr charakteristisch und etwas von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig; schon vorher tritt geringe Zersetzung ein.

<sup>2)</sup> F. Reverdin und Ch. de la Harpe, diese Berichte 26, 1279 [1893]; vergl. auch R. Nietzki und A. L. Guitermann, ebenda 20, 1275 [1887].

<sup>3)</sup> R. Worms, diese Berichte 15, 1816 [1882].

wirkt also, ganz ähnlich wie auf Nitrobenzol, auch auf 2-Nitronaphtalin, wenn schon in viel geringerem Betrage, reducirend unter Bildung von Azoxyverbindungen ein.

Der schwer lösliche Antheil bildet gelbrothe Nadeln, welche bei 243° unter lebhaftem Aufschäumen schmelzen. Durch weiteres Umkrystallisiren ändert sich der Schmelzpunkt nicht. Auch im Uebrigen macht die Substanz einen durchaus einheitlichen Eindruck; z. B. wird sie aus einer kalt gesättigten Lösung in Xylol durch trocknes Salzsäuregas vollkommen als wenig beständiges, rothes Chlorhydrat ausgefällt. Trotzdem ergaben wiederholt mit verschiedenen Präparaten ausgeführte Analysen im Kohlenstoff innerhalb mehrerer Procente schwankende Zahlen, woraus mit Sicherheit folgt, dass trotz des einheitlichen Verhaltens ein Gemisch mehrerer, sehr schwierig trennbarer Substanzen vorliegt. Erhitzt man dasselbe mit Eisenfeile, so destillirt *as.*-1.2-Naphtazin<sup>1)</sup> über; Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure führt mit quantitativen Ausbeuten zum gleichen Product. Das Naphtazin zeigt nun genau dieselben Reactionen wie die Substanz, aus der es entstanden ist, nur ist es etwas heller gefärbt und schmilzt um 35° höher und ohne Zersetzung. Es erscheint daher im höchsten Grade wahrscheinlich, dass es von vornherein darin enthalten ist, gemischt mit einem jedenfalls mehr als ein, vermuthlich zwei Sauerstoffatome enthaltenden Körper. Der quantitative Verlauf der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure weist darauf hin, dass auch diesem sauerstoffhaltigen Körper dasselbe Kohlenstoffstickstoffgerüst zu Grunde liegt wie dem *as.*-1.2-Naphtazin.

Derselbe Körper vom Schmp. 243° entsteht auch aus  $\beta$ -Naphtochinon-2-oxim-dimethylacetal beim Erwärmen mit methylalkoholischem Kali, nicht aber aus dem  $\beta$ -Naphtochinon-2-oxim selbst.

## Experimenteller Theil.

### I. Alkalilösliche Producte.

#### $\beta$ -Naphtochinon-2-oxim.

20 g fein gepulvertes 2-Nitronaphtalin werden mit 200 ccm zum mindesten 27-procentigem<sup>2)</sup> methylalkoholischem Kali unter Rühren mit der Turbine auf 55° erhitzt. Das 2-Nitronaphtalin geht langsam in Lösung; die Flüssigkeit färbt sich dunkler, und bereits nach 1—1½ Stunden beginnt die Abscheidung brauner Nadelchen. Nach

<sup>1)</sup> O. N Witt, diese Berichte 19, 2795 [1886].

<sup>2)</sup> Bei geringerer Concentration der Kalilösung tritt bei der angegebenen Temperatur keine Umsetzung mehr ein.

4–5 Stunden giesst man in Wasser, saugt den Niederschlag (Aufarbeitung desselben siehe unten) ab, wäscht mit Wasser gründlich aus und fällt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure. Das  $\beta$ -Naphthochinon-2-oxim scheidet sich sofort in gelben, verfilzten Nadeln aus. Ausbeute: 14–15 g. Zur völligen Reinigung führt man am besten das Oxim zunächst in das in Wasser, namentlich bei Gegenwart eines Alkaliüberschusses, schwer lösliche, intensiv rothe Natriumsalz über und krystallisirt dieses einmal aus Wasser um. Das daraus wieder abgeschiedene Oxim krystallisirt aus viel kochendem Wasser in prächtig goldgelben, langen Nadeln, welche bei 162–164° unter Bräunung und Zersetzung schmelzen.

0.1272 g Sbst.: 0.3226 g CO<sub>2</sub>, 0.0482 g H<sub>2</sub>O. — 0.1434 g Sbst.: 10.4 ccm N (10°, 722.5 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 69.36, H 4.05, N 8.09.

Gef. » 69.18, » 4.21, » 8.25.

In den meisten organischen Lösungsmitteln in der Hitze leicht löslich; beim Umkrystallisiren aus diesen Lösungsmitteln nehmen die Krystalle einen grünlichen Schimmer an. Bei längerem Kochen mit Wasser färbt sich die Substanz, namentlich wenn sie noch nicht ganz rein ist, leicht röthlich. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe. Gegen methylalkoholisches Kali ist sie selbst bei Siedehitze ziemlich beständig; erst nach mehrstündigem Kochen tritt Veränderung ein; bei Zusatz von Wasser fällt alsdann eine grünliche, anscheinend amorphe Masse aus. Die Bildung der bei der Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf 2-Nitronaphthalin entstehenden alkalinlöslichen Nebenproducte (vergl. theoretischen Theil) erfolgt dabei nicht.

Das aus dem neutralen Natriumsalz durch Fällen mit Silbernitrat gewonnene Silbersalz liefert durch Umsetzen mit Jodmethyl den in wohlausgebildeten gelben Prismen krystallisirenden, bei 93° schmelzenden Metbyläther<sup>1)</sup>. Behandeln mit Salpetersäure<sup>2)</sup> verwandelt es in 2-Nitro-1-naphtol und 2,4-Dinitro-1-naphtol, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 128° bezw. 138° schmelzen.

Ein aus 2-Oxy-1-naphtoësäure<sup>3)</sup> und salpetriger Säure dargestelltes Vergleichspräparat schmolz nach der Reinigung über das Natriumsalz und 7–8-maligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gleichfalls bei 162–164° unter Zersetzung. Der daraus gewonnene Methyläther zeigte den Schmp. 93°; Mischprobe ergab in beiden Fäl-

<sup>1)</sup> Fuchs, diese Berichte 8, 630 [1875]; H. Goldschmidt und H. Schmid, diese Berichte 18, 2224 [1885].

<sup>2)</sup> E. Grandmougin und O. Michel, diese Berichte 25, 973 [1892].

<sup>3)</sup> loc. cit.

len die Identität mit dem aus 2-Nitronaphtalin gewonnenen Präparaten.

Benzoylderivat des  $\beta$ -Naphtochinon-2-oxims.

2 g Oxim werden in überschüssiger, verdünnter Natronlauge gelöst und unter heftigem Schütteln tropfenweise mit Benzoylchlorid versetzt, bis die anfangs braunrothe Flüssigkeit entfärbt ist. Das ausgefallene Benzoylderivat wird abgesaugt, getrocknet und aus Essigester umkrystallisirt.

0.1421 g Sbst.: 0.3844 g CO<sub>2</sub>, 0.0562 g H<sub>2</sub>O. — 0.1391 g Sbst.: 6.0 ccm N (19°, 762 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 73.65, H 3.97, N 5.05.

Gef. » 73.78, » 4.39, » 4.97.

Tief gelbe, dicke Nadeln vom Schmp. 189—190<sup>01</sup>) (Zersetzung; schon bei 180° Bräunung). Ziemlich löslich in Eisessig, Chloroform, Essigester, schwerer in Schwefelkohlenstoff und kaltem Benzol, sehr schwer in Alkohol und Aether. Bei längerem Kochen mit Alkohol erfolgt Grünfärbung und Zersetzung.

*p*-Nitrobenzylderivat des  $\beta$ -Naphtochinon-2-oxims.

Das Silbersalz des Oxims wird mit der berechneten Menge *p*-Nitrobenzyljodid in absolut ätherischer Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Der nach dem Abfiltriren und Auswaschen des Jodsilbers und Abdampfen des Aethers hinterbleibende Rückstand wird aus Alkohol umkrystallisirt.

0.1542 g Sbst.: 0.3743 g CO<sub>2</sub>, 0.0568 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 66.23, H 3.90.

Gef. » 66.20, » 4.00.

Lange, dünne, gelbe Nadeln vom Schmp. 199°; wenige Grade höher tritt Zersetzung ein. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzol und Alkohol, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff und Aether.

$\beta$ -Naphtochinon-2-oxim-dimethylacetal.

In die aus 20 g 2-Nitronaphtalin durch Einwirkung von methylalkoholischem Kali wie oben erhaltene, mit Eis und Wasser verdünnte und von dem Ungelösten abfiltrirte Flüssigkeit leitet man unter gleichzeitigem Turbiniren und Kühlen einen kräftigen, salzsäurefreien Kohlensäurestrom ein. Das Acetal scheidet sich nach einiger Zeit als schwerer, gelbbraun gefärbter Niederschlag ab. Dieser (12—15 g) wird abgesaugt, sorgfältig mit Wasser gewaschen, getrock-

<sup>1)</sup> Vergl. theoretischen Theil.

net und aus Benzol umkrystallisirt. Es bildet nach dem Reinigen farblose, grosse, rautenförmige Tafeln, welche bei  $126^{\circ}$  unter Grünfärbung ohne Zersetzung schmelzen.

0.1567 g Sbst.: 0.3761 g  $\text{CO}_2$ , 0.0856 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1630 g Sbst.: 9.5 ccm N ( $12^{\circ}$ , 718 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ . Ber. C 65.75, H 5.94, N 6.39.

Gef. » 65.46, » 6.07, » 6.53.

Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, ausser Gasolin. Aus der farblosen Lösung in Alkohol krystallisirt auf Zusatz von einem Tropfen Mineralsäure momentan gelbes  $\beta$ -Naphthochinon-2-oxim vom Schmp.  $162$ — $164^{\circ}$  aus. Eine vorsichtig bereitete, zunächst rein gelbe Lösung in methylalkoholischem Kali färbt sich bald roth; nach mehrtägigem Stehen in der Kälte scheidet sich das Kaliumsalz des  $\beta$ -Naphthochinon-2-oxims in rothen Nadeln aus. In der Hitze tritt diese Umwandlung schneller ein, doch bilden sich alsdann nebenher andere Producte, auf die wir unten näher eingehen werden.

Aus dieser leichten Verseifbarkeit des Acetals selbst in alkalischer Lösung ergibt sich, dass man bei der Darstellung desselben sehr vorsichtig sein muss. Leitet man die Kohlensäure ein, ohne für gute Eiskühlung zu sorgen, oder lässt man vor dem Einleiten längere Zeit stehen, so sind dem ausfallenden Acetalniederschlag saure Kaliumsalze des Chinonoxims von wechselnder Zusammensetzung beigemischt. Durch Ausziehen des Acetals mit Aether und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol oder Aceton lassen sich dieselben rein gewinnen. Von zwei, bei verschiedenen Darstellungen gewonnenen, dertigen Salzen wurden Kaliumbestimmungen ausgeführt und in einem Falle 10.27 pCt., im anderen 7.40 pCt. Kalium gefunden, während sich auf einfach saures Salz 10.16 pCt., auf zweidrittelsaures 7.00 pCt. berechnen.

Der durch Umsetzung des Silbersalzes mit Jodmethyl gewonnene Methyläther ist flüssig.

#### *p*-Nitrobenzylderivat.

Das Acetal wird in wenig Methylalkohol gelöst, mit etwas weniger als der berechneten Menge  $\frac{1}{2}$ -Natronlauge versetzt, mit Wasser verdünnt und durch Zusatz von Silbernitrat das Silbersalz als hellgelber Niederschlag gefällt. Dasselbe, im Exsiccator unter Lichtabschluss gut getrocknet, wird mit der berechneten Menge *p*-Nitrobenzyljodid in absolut-ätherischer Lösung eine halbe Stunde unter Rückfluss auf dem Wasserbade erwärmt. Die vom Jodsilber befreite, gelbe, ätherische Lösung wird im Vacuum eingetrocknet. Der Rückstand wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol in farblosen, leicht löslichen Blättchen vom Schmp.  $97$ — $98^{\circ}$  erhalten.

0.1150 g Sbst.: 0.2717 g CO<sub>2</sub>, 0.0552 g H<sub>2</sub>O. — 0.1552 g Sbst.: 11 ccm N (16°, 741 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 64.41, H 5.08, N 7.92.

Gef. » 64.43, » 5.33, » 8.05.

Zusatz von einem Tropfen verdünnter Säure zu den farblosen Lösungen des Körpers ruft sofort einen gelben Niederschlag des viel schwerer löslichen entsprechenden Chinonoxim-Derivates vom Schmp. 190° (Mischprobe) hervor.

#### Benzoylderivat.

Eine wie oben bereitete Lösung des Acetals in überschüssigem Alkali wird unter Eiskühlung tropfenweise so lange mit Benzoylchlorid versetzt, bis erneuter Zusatz keinen Niederschlag mehr hervorruft. Die Flüssigkeit muss stets alkalisch bleiben. Der Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und zur Abtrennung des durch unvermeidliche Verseifung gebildeten schwerlöslichen Chinonoxim-Derivates wiederholt mit Aether ausgezogen. Der Rückstand der ätherischen Auszüge wird solange aus Methylalkohol umkrystallisirt, bis die Substanz farblos geworden ist.

0.1258 g Sbst.: 0.3254 g CO<sub>2</sub>, 0.0616 g H<sub>2</sub>O. — 0.1216 g Sbst.: 4.8 ccm N (17.5°, 760 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 70.59, H 5.26, N 4.33.

Gef. » 70.55, » 5.44, » 4.57.

Schneeweisse, harte Nadeln vom Schmp. 109—110°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Durch Säuren wird es in das Chinonoxim-Derivat vom Schmp. 189—190° umgewandelt, welches auch durch Mischprobe mit einem aus dem Chinonoxim gewonnenen Präparat identificirt wurde.

#### II. Alkaliunlösliche Producte.

Die bei der Behandlung von 2-Nitronaphtalin mit methylalkoholischem Kali entstehenden, in Kalilauge nicht löslichen Bestandtheile bilden eine braune, gegen 215° unter Dunkelfärbung und Zersetzung schmelzende Masse; aus 40 g 2-Nitronaphtalin werden unter den oben eingehaltenen Versuchsbedingungen etwa 13 g gebildet. Durch Umkrystallisiren aus dem ungefähr 100-fachen Gewicht Eisessig werden dieselben in einen kleineren, in der Mutterlauge verbleibenden, verhältnissmässig leicht löslichen und einen grösseren, äusserst

schwer löslichen Antheil

geschieden. Letzterer (8.5 g) bildet gelbrothe, lange Nadeln, deren Schmelzpunkt durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig, Benzol oder Xylol auf 243° (unter heftiger Zersetzung und Aufschäumen)



steigt, durch weiteres Umkrystallisiren aber nicht mehr verändert wird. Vielfach mit Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführte Analysen, von denen einige hier angeführt seien, ergaben jedoch trotzdem schwankende Werthe.

0.1296 g Sbst.: 0.3698 g CO<sub>2</sub>, 0.0503 g H<sub>2</sub>O. — 0.1448 g Sbst.: 11.4 ccm N (8<sup>50</sup>, 726 mm). — 0.1491 g Sbst.: 0.4375 g CO<sub>2</sub>, 0.0594 g H<sub>2</sub>O. — 0.1211 g Sbst.: 0.3635 g CO<sub>2</sub>, 0.0482 g H<sub>2</sub>O. — 0.1186 g Sbst.: 9.9 ccm N (20<sup>0</sup>, 768 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 85.71, H 4.29, N 10.00.

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 76.92, H 3.85, N 8.97.

Gef. » 77.82, 80.03, 81.86, » 4.31, 4.43, 4.41, » 9.07, 9.65.

Sehr schwer löslich in allen üblichen Lösungsmitteln. Bildet mit Salzsäure ein unbeständiges, rothes Chlorhydrat; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist tief blau gefärbt, auf Zusatz von wenig Wasser schlägt die Farbe in roth um, durch viel Wasser wird die Substanz unverändert ausgefällt. Bei der Destillation mit Eisenfeile entsteht

*asymm.* 1.2-Naphtazin.

2 g der Verbindung vom Schmp. 243<sup>0</sup> werden mit Eisenfeile innig gemischt und im Verbrennungsofen in einem schwer schmelzbaren Glasrohr allmählich auf dunkle Rothgluth erhitzt, während von einer Seite des Rohres ein langsamer Kohlensäurestrom eingeleitet wird. Das Naphtazin scheidet sich zum Theil in dem kalten Theile des Rohres in gelben Krystallen, zum Theil in einer vorgelegten, weithalsigen Flasche als feiner Staub ab. Die Ausbeute beträgt 0.5—0.6 g. Durch wiederholtes Krystallisiren aus Benzol oder Eisessig erhält man es in dünnen, leuchtend gelben Nadeln vom Schmp. 279<sup>0</sup>.

0.1315 g Sbst.: 0.4110 g CO<sub>2</sub>, 0.0538 g H<sub>2</sub>O. — 0.1327 g Sbst.: 11.8 ccm N (21<sup>0</sup>, 759 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 85.71, H 4.29, N 10.00.

Gef. » 85.24, » 4.55, » 10.11.

Schwer löslich in allen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Aether, Alkohol, Aceton, Gasolin. Die Lösungen fluoresciren grün. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit tief blauer Farbe. Veräetzt man eine Eisessig-Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure, so fallen stahlblaue, äusserst schwer lösliche Nadelchen aus, welche bei längerem Erwärmen mit der Flüssigkeit in Lösung gehen. Fällt man alsdann mit Wasser und krystallisirt aus Eisessig oder Benzol um, so erhält man *asymm.* 1.2-Naphtazin vom Schmp. 279<sup>0</sup> zurück.

Reduction des Körpers vom Schmp. 243<sup>0</sup> mit Zinnchlorür und Salzsäure.

1.5 g werden in etwa 400 ccm Eisessig gelöst und mit 10 ccm concentrirter Salzsäure versetzt. Nachdem die nunmehr roth gefärbte

Lösung auf Zimmertemperatur erkaltet ist, fügt man 5 g Zinnchlorür, gelöst in 20 ccm concentrirter Salzsäure, zu. Die Flüssigkeit färbt sich dunkler; nach wenigen Secunden beginnen feine, stahlblaue Nadeln niederzufallen. Man lässt über Nacht stehen, vervollständigt die Fällung durch Wasserzusatz, saugt dann ab und wäscht mit Wasser und schliesslich mit Ammoniak nach. Der nunmehr hellgrünlich gelbe Niederschlag ist fast reines *asymm.* 1.2-Dinaphtazin; es schmilzt bei 277°. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig bekommt man 1.2 g noch etwas grünlich gelbe Nadeln; durch Eindampfen der Mutterlauge werden noch 0.18 g gewonnen. Durch nochmaliges Umkrystallisiren unter Zusatz von etwas Thierkohle erhält man das *asymm.* 1.2-Naphtazin ganz rein in hellgelben, bei 279° schmelzenden Nadeln.

Zur Isolirung der

leicht löslichen Bestandtheile

engt man die Eisessig-Mutterlauge der bei 243° schmelzenden Substanz ziemlich stark ein, saugt die nach dem Abkühlen abgeschiedenen geringen Mengen desselben Körpers ab, verdünnt das Filtrat mit Wasser und schüttelt einmal mit Aether aus. Dabei bleibt das 1.1-Dinaphto-2.2-orthodiazinoyd zum Theil ungelöst. Die nach dem Trocknen und Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Masse wird mit kaltem Aether wiederholt ausgezogen und der Rückstand zusammen mit dem bereits vorher gewonnenen 1.1-Dinaphto-2.2-orthodiazinoyd aus Alkohol umkrystallisirt.

0.1473 g Sbst.: 0.4368 g CO<sub>2</sub>, 0.0570 g H<sub>2</sub>O. — 0.0961 g Sbst.: 8 ccm N (21°, 853 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 81.08, H 4.05, N 9.46.

Gef. » 80.87, » 4.30, » 9.39.

Schöne gelbe Nadeln vom Schmp. 247—248° mit den für das 1.1-Dinaphto-2.2-orthodiazinoyd angegebenen Eigenschaften (vergl. voranstehende Abhandlung). Durch Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge entsteht 1.1-Dinaphto-2.2-orthodiazin (gelbe, schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 267—268°; Mischprobe).

Der Aetherauszug enthält neben geringen Mengen eines rothen Oeles das 2.2-Azoxynaphtalin, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in gelblichen, feinen Nadelchen vom Schmp. 165° gewonnen wird. (Ausbeute etwa 1—2 pCt. vom 2-Nitronaphtalin).

0.1139 g Sbst.: 0.3349 g CO<sub>2</sub>, 0.0545 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 80.54, H 4.70.

Gef. » 80.19, » 5.32.

Ein Gemisch mit dem aus 2-Nitronaphtalin durch Reduction mit Zinnoxidulnatron gewonnenen, bei 167° schmelzenden Präparat (vergl.

oben) schmolz bei 165—166°. Die Identität mit Letzterem wurde ferner durch Reduction zu 2.2-Azonaphthalin (erhalten in tief rothen Blättern vom Schmp. 208°) sichergestellt.

**Bildung der Substanz vom Schmp. 243° bei der Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf  $\beta$ -Naphtochinon-2-oxim-dimethylacetal.**

15 g Acetal werden unter Turbiniren  $7\frac{1}{2}$  Stunden mit 150 ccm concentrirtem, methylalkoholischem Kali auf 55° erwärmt; es entsteht allmählich ein starker Niederschlag. Man giesst dann in viel Wasser und wäscht die auf einer Nutsche abgesaugte Fällung zur Entfernung von  $\beta$ -Naphtochinon-2-oximkalium so lange mit Wasser, bis dasselbe farblos abläuft. 1.4 g vom Schmp. 238° (Zersetzung), welcher durch Umkrystallisiren auf 243° steigt. Die Analyse ergibt Zahlen, aus denen sich eine Formel nicht ableiten lässt.

0.1138 g Sbst.: 0.3300 g CO<sub>2</sub>, 0.0464 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 79.09, H 4.53.

Gelbrothe Nadeln mit allen, oben für diese Substanz angegebenen Eigenschaften.

#### 701. Jakob Meisenheimer: Zur Reduction der Dinitrobenzole.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Landwirthschaftlichen Hochschule zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Betrachtet man das *o*-Dinitrobenzol vom Standpunkte der Thiele'schen Theorie<sup>1)</sup>, so erkennt man, dass dasselbe eine fortlaufende Kette, ein »conjugirtes System«, von Doppelbindungen enthält:



An den Enden dieses Systems muss freie Partialvalenz vorhanden sein. Es sollte daher möglich sein, geeignete Addenden anzulagern. Als solche kommen bei der grossen Tendenz der Nitrogruppe, unter Uebergang in die Isonitroform Salze zu bilden, vor allem Alkalimetalle in Betracht. Die Einwirkung des *o*-Dinitrobenzols in hydroxylfreien Lösungsmitteln auf fein vertheiltes Kalium oder Natrium — das Metall überzieht sich dabei mit einer tief dunkelrothen Schicht — vollendet sich jedoch so langsam, dass diese Versuche vorläufig abgebrochen wurden.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 306, 87 [1899].