

Zum Schlusse sei bemerkt, dass unsere Versuche nicht von dem Wunsche ausgegangen sind, Beiträge zu dem von Hrn. Prof. Hofmann mit grossem Erfolge bearbeiteten Gebiete der Quecksilber Kohlenstoff-Verbindungen zu liefern, sondern von der Beobachtung Le Comte's, dass aus dem Keiser'schen Dichlormercuri-acetylen mit Jod und Natriumhydroxydlösung Jodoform entstände, während aus einem Stoffe dieser Formel nach meinen früheren Versuchen mit Acetylsilber und Acetylenkupfer Tetrajodäthylenbildung erwartet werden musste. Eine Wiederholung des Le Comte-Versuches führte zu seiner Bestätigung und in Folge dessen zu einer näheren Untersuchung des Keiser'schen Stoffes, der sich dabei als Trichlormercuri-acetaldehyd herausstellte.

Kiel. Chemisches Universitätslaborium.

16. V. Veselý: Ueber das 2.2-Dinaphto-1.1-imin¹⁾.

(Eingegangen am 17. December 1904.)

Nach der Beobachtung von J. Meissenheimer und K. Witte²⁾ erleidet das 2.2-Hydrazonaphtalin in Berührung mit Mineralsäuren eine sehr rasche, der »Benzidinumlagerung« entsprechende Veränderung. Da hier die *p*-Stellung zum Hydrazorest besetzt ist, muss das Zusammengreifen der Naphtalinkerne in *o*-Stellung zu diesem erfolgen, und zwar geschieht dies an den α -Kohlenstoffatomen. Das Chlorhydrat des so entstandenen Productes zerfällt dann beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Salzsäure, Chlorammonium und das dem Carbazol entsprechende 1.1-Dinaphto-2.2-imin.

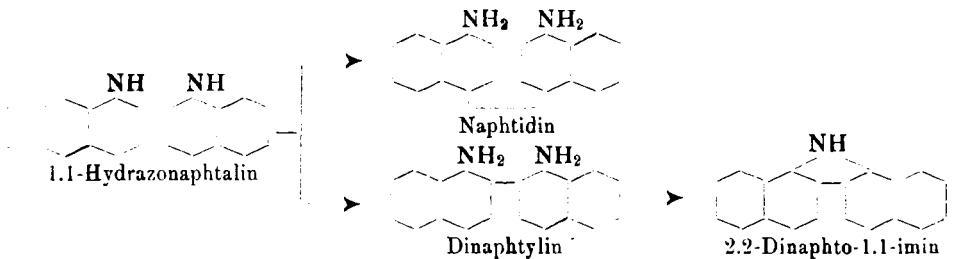
Bereits vor mehreren Jahren haben Nietzki und Goll³⁾ eine ähnliche Reaction beim 1.1-Hydrazonaphtalin beobachtet. Diese Substanz erleidet nämlich in Berührung mit Mineralsäuren ebenfalls eine Veränderung; es entstehen jedoch in diesem Falle zwei verschiedene Basen, von denen die eine, deren salzsaures Salz beim Erhitzen in Chlorammonium, Salzsäure und ein Dinaphtoimin zerfällt, von den Forschern »Dinaphtylin« genannt wurde, wogegen der anderen Base der Name »Naphtidin« zukam. Beim Ersatz der Aminogruppen durch Wasserstoff behaupten sie aus beiden Basen das 1.1-Dinaphtyl erhalten zu haben, welche Beobachtung sich eben in der vorliegenden Arbeit als falsch erwiesen hat.

¹⁾ Vorgetragen am 5. Februar 1904 in der Sitzung der kgl. böhm. Gesellschaft für Wissenschaften in Prag.

²⁾ Diese Berichte 36, 4153 [1903]. ³⁾ Diese Berichte 18, 3259 [1885].

Mit dem Studium der Derivate des 1.2-Nitronaphtylamin beschäftigt, habe ich aus 1.2-Nitrojdnaphtalin durch Erwärmen mit Kupferpulver ein 1.1-Dinitro-2.2-dinaphtyl erhalten. Dieses liefert bei der Reduction mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung direct ein Dinaphtimin, welches mit jenem von Nietzki und Goll aus Dinaphtylin erhaltenen durchaus übereinstimmt.

Es folgt daraus, dass die genannten Forscher dem Dinaphtylin eine falsche Constitution zugeschrieben haben, und dass bei Berührung von 1.1-Hydrzonaphtalin mit Mineralsäuren folgende Reaction vor sich geht:



Experimenteller Theil.

Das zu den Versuchen nothwendige 1.2-Nitronaphtylamin wurde nach den Angaben von Liebermann und Jacobson¹⁾ durch Nitriren von 2-Acetnaphtalid und nachheriges Verseifen bereitet.

Das 2.1-Chlor-nitro-naphtalin wurde nach der Methode von Votoček und Ženíšek²⁾ erhalten:

5 g pulverisirtes Nitronaphtylamin wurden in einem Becherglase mit 20 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.18) versetzt, mit 50 ccm Wasser verdünnt und unter Kühlung mit Eis mit einer Lösung von 1.7 g Natriumnitrit behandelt. Nachher wurden zu der klaren Diazolösung 5 g Kupferchlorid, gelöst in 10 ccm Wasser, zugesetzt und mit Hülfe von zwei Kupferplatten, die als Elektroden dienten, ein Strom von 4–5 Amp. Stromstärke und 2–3 Volt Spannung 25 Minuten durchgeleitet. Die ausgeschiedene hellgelbe Krystallmasse wurde mit Wasserdampf überdestillirt, das Destillat mit Aether extrahirt und der Aether abgedunstet.

¹⁾ Ann. d. Chem. **211**, 45.

²⁾ Zeitschr. für Elektrochemie **5**, 485 [1899]. Diese leider so wenig benutzte Methode, welche derjenigen von Sandmayer und Gattermann analog ist, liefert in den meisten Fällen, wie dies auch noch später Votoček und Šebor (Sitzungsberichte der kgl. böhm. Gesellschaft für Wissenschaften, Prag 1901) bewiesen haben, bessere Ausbeuten als die älteren zwei Methoden.

Das Product bildet nach Umkrystallisiren aus Alkohol schwach gelb gefärbte Nadelchen, die bei 95.5° schmelzen. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und Eisessig äusserst leicht löslich; oberhalb 360° destillirt es unzersetzt. Mit Zinkstaub in Eisessiglösung reducirt, liefert es das bereits von Cleve¹⁾ beschriebene, bei 56° schmelzende 2.1-Chlor-naphtylamin.

0.1395 g Subst.: 0.0971 g AgCl.

$C_{10}H_6NO_2Cl$. Ber. Cl 17.10. Gef. Cl 17.23.

Das 2.1-Brom-nitro-naphtalin wurde auf folgende Weise bereitet:

5 g 1.2-Nitronaphtylamin werden fein zerrieben, mit 25 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.18) gemischt und mit 50 ccm Wasser versetzt, wobei sich das Nitronaphtylamin in feinen Nadeln ausscheidet. In das abgekühlte Gemisch wurde nun solange gasförmige salpetrige Säure eingeleitet, bis sich alles mit braunrother Farbe gelöst hatte. Darauf wurde ein Gemisch von 5.4 g Kupfersulfat, 40 g Wasser, 15 g Bromnatrium und 1.4 g Kupferpulver zugegossen, die ausgeschiedene Reactionsmasse in Aether aufgenommen, zuerst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser ausgewaschen, der Aether verjagt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt 2.6 g.

Das so erhaltene Product bildet feine, gelbe Nadeln mit röthlichem Metallglanz, welche bei 102—103° schmelzen, in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und Eisessig sehr leicht löslich sind und oberhalb 360° unzersetzt destilliren.

0.1753 g Subst.: 0.1301 g AgBr. — 0.1320 g Subst.: 6.85 ccm N (18°, 741.7 mm).

$C_{10}H_6NO_2Br$. Ber. Br 31.66, N 5.59.

Gef. » 31.49, » 5.79.

In analoger Weise wurde auch das 2.1-Jod-nitro-naphtalin, welches bereits Meldola²⁾ beschrieben hat, gewonnen.

Zur Darstellung von 1.1-Dinitro-2.2-dinaphtyl wurde die Methode von Ullmann und Bielecki³⁾ benutzt:

5 g Jodnitronaphtalin wurden in 10 g Nitrobenzol gelöst und unter Zusatz von 2 g Kupferbronze während einer Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit hat das Kupfer seinen Glanz verloren und ist in eine graue, matte Masse verwandelt worden. Die heisse Lösung wird nun rasch abgesaugt, wobei sich beim Erkalten aus dem Filtrate dunkelgraue Schuppen ausscheiden. Diese werden wiederum abgesaugt, mit Aceton gewaschen und aus Nitrobenzol umkrystallisirt.

¹⁾ Diese Berichte 20, 450 [1887].

²⁾ Journ. of the chemical Society 47, 521.

³⁾ Diese Berichte 34, 2174 [1901].

Auf diese Weise erhält man 1.4 g Dinitrodinaphtyl in farblosen Schuppen, die in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausser Toluol und Nitrobenzol, unlöslich sind. Die Substanz nimmt bei 265° eine schwarze Farbe an und schmilzt bei 276°.

0.1412 g Sbst.: 10.3 ccm N (11°, 743 mm).

$C_{20}H_{13}N_2O_4$. Ber. N 5.25. Gef. N 5.21.

2.2-Dinaphto-1.1-imin.

3 g Dinitrodinaphtyl wurden in 60 g Eisessig gelöst, nach und nach mit 6 g Zinkstaub versetzt, und nachdem die anfangs stürmische Reaction nachgelassen hat, bis zur vollständigen Auflösung des Zinkstaubes gelinde erwärmt. Die klare Lösung wird in Wasser gegossen, der fast weisse Niederschlag abfiltrirt und getrocknet. Aus der stark eingeeengten Benzollösung krystallisirt das Dinaphtoimin in prachtvollen, weissen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 216° schmelzen.

0.2340 g Sbst.: 0.7738 g CO_2 , 0.1057 g H_2O . — 0.2210 g Sbst.: 9.8 ccm N (11°, 749 mm).

$C_{20}H_{13}N$. Ber. C 89.90, H 4.87, N 5.25.

Gef. » 90.10, » 5.00, » 5.21.

Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln, ausser Wasser und Petroläther. Krystallisirt nur aus Benzol, Eisessig und verdünntem Alkohol. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit blutrother Farbe, welche auf Zusatz von Salpetersäure in's Smaragdgrüne umschlägt. Durch Versetzen einer heissen Benzollösung mit der berechneten Menge Pikrinsäure im gleichen Lösungsmittel wird ein Pikrat in Form von schönen, dunkelrothen Nadeln erhalten, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 238.5° schmelzen. Mit Essigsäureanhydrid liefert es ein unlösliches Acetylderivat, mit Natriumnitrit ein schwer lösliches Nitrosoderivat.

Aus den genannten Eigenschaften folgt unstreitig, dass hier das Dinaphtocarbazol von Nietzki und Goll vorliegt, nur mit dem Unterschiede, dass ihren Angaben nach das Pikrat bei 226° schmolz, welche Differenz wohl der Unbeständigkeit des Pikrates zuzuschreiben ist.

Chemisches Laboratorium der k. k. böhmischen technischen Hochschule in Prag.