

## 565. Felix B. Ahrens: Notiz über Oxy-sparteïn.

[Mittheilung aus dem landw.-technol. Institut der Universität Breslau.]

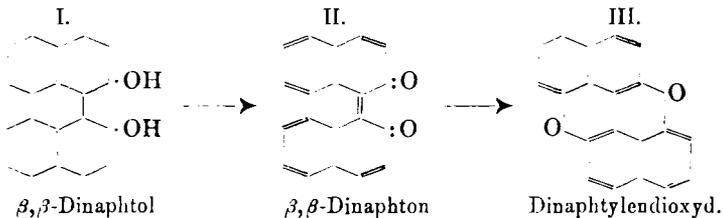
(Eingegangen am 1. October 1905.)

Das Oxysparteïn,  $C_{13}H_{24}N_2O$ , dessen chemische, physikalische und physiologische Eigenschaften ich bereits vor längerer Zeit eingehend beschrieben habe, erhält man mit quantitativer Ausbeute durch Oxydation von Sparteïn mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung. Letztere Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur unter Umrühren so lange zum Sparteïn gegeben, bis dasselbe gelöst ist und neue Ferricyankaliumlösung die Farbe nicht mehr ändert. So lange noch Sparteïn vorhanden ist, schlägt die Farbe des Oxydationsmittels in weingelb um. Das so gebildete Oxysparteïn wird durch Ausschütteln mit Aether oder Chloroform der Flüssigkeit entzogen.

566. Hans Bünzly und Herman Decker: Zur Oxydation des  $\beta, \beta$ -Dinaphtols.

(Eingegangen am 14. August 1905.)

Von der Ueberlegung geleitet, dass  $\beta, \beta$ -Dinaphtol (I) von allen zugänglichen Diphenolen, welche Zweikernchinone geben können, dasjenige ist, bei dem die Chinonbildung am glattesten verlaufen sollte, haben wir die Einwirkung einiger Oxydationsmittel auf dasselbe zu versuchen unternommen. Das dem Dinaphtol entsprechende Zweikernchinon (II) wäre  $\beta, \beta$ -Dinaphton zu nennen:



In der That erhält man bei der Oxydation mit Ferricyankalium neben  $\beta$ -Oxy-*o*-naphtoylbenzoësäure geringe Mengen eines gelben, schön krystallisirenden Körpers, der eine dunkelblaue Schwefelsäure-Reaction giebt. Die Analysen zeigten aber, dass er 2 Wasserstoffatome weniger als das Chinon (II) enthält. Möglicherweise ist die entstandene Verbindung der unter der Formel (III) angeführte Körper, welcher »Dinaphthylendioxyd« zu bezeichnen wäre. Es wäre danach

seine Entstehung aus dem Chinon zu verstehen, wenn man die Formel des Letzteren um  $180^\circ$  um die doppelte Bindung gedreht schreibt. Jedenfalls können erst weitere Untersuchungen seine Constitution feststellen. Unterdessen theilen wir die bereits vor Jahresfrist ausgeführten Versuche mit, da der Eine von uns an der Fortführung der Arbeit verhindert ist. Indessen bleibt es noch zu versuchen, ob das Chinon (II) nicht durch andere Oxydationsmittel zu gewinnen wäre.

#### Oxydation des $\beta,\beta$ -Dinaphtols mit Ferricyankalium.

6 g Dinaphtol, das aus heissem Toluol in fast farblosen Schuppen vom Schmp.  $215^\circ$  erhalten wurde, werden in 50 ccm 10-procentiger Natronlauge unter leichtem Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten mit 200 ccm Wasser verdünnt. Zu dieser Lösung lässt man bei gewöhnlicher Temperatur unter stetigem Umrühren 15 g rothes Blutlaugensalz und 5 g Natronlauge, in 200 g Wasser gelöst, langsam zufließen. Jeder Tropfen der alkalischen Ferricyankaliumlösung erzeugt momentan einen braunrothen, flockigen Niederschlag, der dann dunkelviolett wird. Die Oxydation ist bald eine vollständige, denn schon nach kurzer Zeit erzeugt das Oxydationsmittel in dem vom Niederschlage getrennten Filtrate keine Fällung mehr. Sowohl in dem Filtrate als auch in dem Niederschlage ist eine Säure enthalten, die dem Letzteren durch Auslaugen mit verdünnter Soda und Natronlauge entzogen werden kann und als  $\beta$ -Oxy-*o*-naphtoylbenzoësäure erkannt wurde. Aus siedendem Eisessig wurde sie in filzigen, farblosen Schuppen vom Schmp.  $255^\circ$  erhalten, die bei  $120^\circ$  getrocknet folgende Werthe gaben:

0.1345 g Sbst.: 0.3659 g  $\text{CO}_2$ , 0.0520 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Ber. C 73.95, H 4.14.

Gef. > 74.19, > 4.33.

Die Säure besitzt die von Walder<sup>1)</sup> und W. Peter<sup>2)</sup> angegebenen Eigenschaften, die jedoch durch folgende Beobachtungen noch zu ergänzen sind.

Bei der Sublimation bildet die  $\beta$ -Oxy-*o*-naphtoylbenzoësäure gelbe Oeltropfen, die in der Kälte zu gelben Nadelchen vom Schmp.  $145$ — $150^\circ$  erstarren; diese sind spielend löslich in Aether und geben mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte eine saftgrüne Färbung mit blauer Fluorescenz, die auch in der Hitze unverändert bleibt.

Die Gesamtausbeute der Säure betrug 4.5 g, was 74 pCt. der theoretischen entspricht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 2177 [1882]; 16, 299 [1883].

<sup>2)</sup> Walter Peter, Thèse 1904, Genève.

Neutrales Oxydationsproduct  $C_{20}H_{12}O_3$ .

Nach Befreiung des Roh-Oxydationsproducts von der Säure hinterbleibt ein in verdünnten Mineralsäuren und Alkalien unlöslicher Körper vom Schmp.  $230^{\circ}$ . Eisessig löst ihn nur sehr schwer in der Siedehitze mit brauner Farbe, ebenso Aether und Alkohol, etwas leichter nimmt ihn Schwefelkohlenstoff auf. In englischer Schwefelsäure löst er sich in der Kälte mit grüner Farbe und blauer Fluorescenz; erhitzt man die schwefelsaure Lösung, so verschwindet mehr und mehr die grüne Farbe, und an ihre Stelle tritt eine allmählich satter blau werdende, um schliesslich in eine kornblumenblaue überzugehen.

Ein aus Schwefelkohlenstoff in dunkelbraunen Nadelchen vom Schmp.  $230^{\circ}$  erhaltenes Präparat gab nach dem Trocknen bei  $120^{\circ}$  folgende Analysenwerthe:

0.0980 g Sbst.: 0.2864 g  $CO_2$ , 0.0371 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{12}O_3$ . Ber. C 79.97, H 4.02.

Gef. » 79.70, » 4.34.

Dieser Körper scheint also aus dem Dinaphtol durch Verbrauch von 2 Sauerstoffatomen entstanden zu sein. Beim Erhitzen geht er in feine, goldgelbe Nadelchen über, welche den Schmp.  $245^{\circ}$  zeigen und mit concentrirter Schwefelsäure die typischen Reactionen des gleich in Folgendem erwähnten Körpers zeigen.

Sublimat  $C_{20}H_{10}O_2$ .

Unterwirft man den aus der Oxydation von Dinaphtol mit Ferricyankalium resultirenden Rohniederschlag nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen bei  $100^{\circ}$  der Sublimation, so bilden sich gelbe, chinonartig riechende Dämpfe, die sich an den kalten Stellen des Sublimationsgefässes in feinen, langen, goldgelben Nadeln vom Schmp.  $245^{\circ}$  absetzen.

Versuche im Verbrennungsrohr, im Kohlensäurestrom, im Vacuum zu sublimiren oder bei 15 mm Druck zu destilliren, boten keine Vortheile, wir mussten bei der Sublimation vom Uhrglas in ein Becherglas von 50 ccm bei sehr kleiner, leuchtender Bunsen-Flamme bleiben. Aus 10 g Oxydationsproduct wurden so kaum 1.5 g Sublimat erhalten, der übrige Theil hinterblieb als Kohle. Die goldgelben Nadeln sind unlöslich in Wasser, äusserst schwer löslich in 90-procentigem Alkohol, in Aether etc., sehr schwer in siedendem Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Aethylenbromid; 100 Theile des Letzteren lösen bei  $15^{\circ}$  immerhin nur 0.164 Theile. Alle Lösungen zeigten eine prachtvoll dunkelblaue Fluorescenz, die in starker Verdünnung äusserst intensiv wird. Mit englischer Schwefelsäure giebt der Körper in der Kälte charakte-

ristische Reactionen, indem die Lösung zunächst weinroth, dann violettroth in der Aufsicht, prachtvoll kornblumenblau in der Durchsicht erscheint; beim Verdünnen der blauen Lösung mit Wasser tritt das entgegengesetzte Farbenspiel ein; beim Versetzen mit 1 Vol. Wasser wird sie violettroth, bei weiterem Verdünnen weinroth, um dann bei 4 Vol. Wasser farblos zu werden.

Zur Analyse wurde das Sublimat in Schwefelkohlenstoff gelöst, aus der filtrirten Lösung durch Aether in goldgelben, glänzenden Nadeln vom Schmp. 245° gefällt und bei 140° getrocknet.

0.1300 g Sbst.: 0.4056 g CO<sub>2</sub>, 0.0450 g H<sub>2</sub>O. — 0.1180 g Sbst.: 0.3688 g CO<sub>2</sub>, 0.0402 g H<sub>2</sub>O. — 0.1234 g Sbst.: 0.3864 g CO<sub>2</sub>, 0.0427 g H<sub>2</sub>O. — 0.2341 g Sbst.: 0.7308 g CO<sub>2</sub>, 0.0785 g H<sub>2</sub>O. — 0.2711 g Sbst.: 0.8472 g CO<sub>2</sub>, 0.0880 g H<sub>2</sub>O. — 0.2603 g Sbst.: 0.8120 g CO<sub>2</sub>, 0.0859 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 85.08, H 3.57.

Gef. C 85.09, 85.24, 85.40, 85.14, 85.23, 85.18.

» H 3.88, 3.81, 3.87, 3.76, 3.64, 3.70.

Der Körper wird durch alle gebräuchlichen Reductionsmittel nicht angegriffen. Nur mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (im Rohr) erhielten wir als Reductionsproduct eine flüchtige Flüssigkeit vom Geruche des theilweise hydrirten Naphtalins, welche sich nicht zu unserer Verbindung zurückoxydiren liess. Ebenso erfolglos waren die Versuche, ein Oxim oder ein Phenylhydrazon darzustellen. Die Zinkstaubdestillation lässt den grössten Theil der Verbindung unverändert übergehen; ein kleiner Theil wird in Naphtalin verwandelt, also war auch hier keine Aufklärung über die Constitution zu finden.

Erwärmt man 0.5 g der Verbindung C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> mit 0.7 g Pikrinsäure und 15 ccm Alkohol in einem Schiessrohr 10 Stunden auf 100°, so scheiden sich nach dem Erkalten neben den gelben, glänzenden Nadelchen des Ausgangsmaterials grosse, schwarze Nadeln eines Pikrates. Bei der Behandlung mit Lösungsmitteln wird Letzterem die Pikrinsäure unter Rückbildung der Verbindung vom Schmp. 245° so leicht entzogen, dass es schwer rein zu isoliren ist. Die Pikrate von α- und β-Dinaphtylenoxyd sind ebenfalls, wie bekannt, äusserst leicht zersetzlich.

#### Nitroderivat der Verbindung C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>.

Uebergiesst man die Krystalle der Verbindung C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> mit rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.5), so entsteht nach und nach eine dunkelrothe Lösung, und mit Wasser fällt ein ebenso gefärbter Niederschlag aus. Dieser wurde mit heissem Eisessig gewaschen und in Nitrobenzol gelöst; durch Fällen mit Alkohol entsteht ein zinnoberähnliches Krystallmehl, das, mit Aether gewaschen und bei 140° getrocknet, folgende Analyse ergab:

0.1364 g Subst.: 12.45 ccm N (20°, 710 mm).

$C_{20}H_6N_4O_{10}$ . Ber. N 12.15. Gef. N 12.45.

Das Nitrirungsproduct würde unter diesen Bedingungen einem Tetrannitroderivat entsprechen; es löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aethylenbromid, concentrirter Salpetersäure sehr schwer, etwas leichter in Eisessig und Nitrobenzol. Von concentrirter Schwefelsäure wird es hellroth gelöst; es schmilzt noch nicht bei 300°.

#### Entstehung der Verbindung $C_{20}H_{10}O_2$ .

Wir haben uns durch besondere Versuche überzeugt, dass aus der Oxy-naphtoylbenzoësäure durch Sublimation die Verbindung  $C_{20}H_{10}O_2$  nicht entsteht. Auch befindet sie sich nicht im Roh-Oxydationsproduct, sondern bildet sich aus der in Letzterem befindlichen, durch Oxydation entstandenen Verbindung  $C_{20}H_{12}O_3$  unter Wasserabspaltung beim Erwärmen.

#### Monomethyläther des 2.7-Dioxy-naphtalins.

Wir wollten nun versuchen, ob ein Derivat des  $\beta, \beta$ -Dinaphtols, z. B. sein Dimethoxyderivat, die gleiche Reaction zeigt, d. h. ob man auch aus ihm einen leicht sublimirenden Körper erhalten kann, der 2 Methoxygruppen mehr enthält als der soeben beschriebene  $C_{20}H_{10}O_2$ .

2.7-Dioxy-naphtalin, das wir der Freundlichkeit der Badischen Anil n- und Soda-Fabrik verdanken, wurde aus beissem Wasser in langen, schwach grau gefärbten Nadeln vom Schmp. 184° (uncorr.) erhalten. Zur Darstellung des Monomethyläthers wurden 10 g Dioxy-naphtalin in 2.6 g Aetznatron und 100 ccm Wasser gelöst. Da eine alkalische Dioxy-naphtalinlösung durch den Luftsauerstoff augenblicklich unter Dunkelfärbung oxydirt wird, war auch das Methylierungsproduct nur schwer frei von einem blaugrünen Farbstoff zu erhalten. Unter Fernhaltung der Luft giebt man stetig schüttelnd 1 g Dimethylsulfat hinzu und lässt einen Tag stehen. Es scheidet sich bald ein grün gefärbtes Gemenge vom Mono- und Di-Methyläther des Dioxy-naphtalins ab, das abfiltrirt wird. Das Filtrat enthält neben Ausgangsmaterial noch etwa 0.8 g Monomethyläther, die durch Eindampfen isolirt werden können. Um den Monoäther frei von Dimethyläther zu erhalten, behandelt man den Niederschlag mit verdünnter Natronlauge und setzt aus dem Filtrate Ersteren durch Säure in Freiheit; man erhält so 5.3 g des Monoäthers in schwach gefärbten Schuppen. Die Gesammtausbeute beträgt 6.1 g = 56.4 pCt. der Theorie. Die Analyse des aus Alkohol krystallisirten Aethers vom Schmp. 113—114° gab folgende Werthe:

0.0978 g Sbst.: 0.2730 g CO<sub>2</sub>, 0.0514 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.83, H 5.78.

Gef. » 75.93, » 5.89.

Der Monoäther bildet weisse Schuppen aus Wasser oder lange Nadeln aus Alkohol. Er löst sich in viel heissem Wasser, leicht in den kohlenstoffhaltigen Solventien, in Aether, Alkohol. Alkoholische und ätherische Lösungen färben sich an der Luft grünblau; er ist mit Wasserdämpfen flüchtig, sublimirt unzersetzt und riecht im Gegensatz zum Dimethyläther nur wenig obstartig. Mit englischer Schwefelsäure giebt der Monoäther eine dunkelgelbe Lösung mit prachtvoll blaugrüner Fluorescenz; er fällt mit Wasser unverändert aus.

Der zugleich entstehende, bereits bekannte Dimethyläther des 2.7-Dioxynaphtalins wurde in langen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 139<sup>01)</sup>, die intensiv obstartig rochen, erhalten; er löst sich in concentrirter Schwefelsäure ebenfalls mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz.

Sowohl 2.7-Dioxynaphtalin wie auch sein Monomethyl- oder Dimethyläther geben in Wasser gelöst mit Eisenchlorid weisse oder gelbe Fällungen, die aber bald schwarz werden, und aus denen nicht ohne weiteres krystallisirende Körper herauszureinigen sind. Die Versuche in dieser Richtung sind in Folge eines unangenehmen Ausschlags an Händen und Armen, welchen die Berührung mit diesen Substanzen verursachte, unterbrochen worden.

Gef. n., Universitätslaboratorium.

#### 567. Friedrich Stolz: Ueber 1-Phenyl-4-methyl-pyrazolon.

(Eingegangen am 4. October 1905.)

Durch Umsetzung von Phenylhydrazin mit Formylpropionsäureester erhält man, wie schon Michael<sup>2)</sup> angiebt, ein Pyrazolon vom Schmp. 147—148<sup>0</sup>. Michael nennt dasselbe *N*-Phenyl-2-methylpyrazolon; nach der allgemein eingeführten Nomenclatur kommt ihm die Bezeichnung 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon zu.

Der Beweis — es wird ein solcher nothwendig wegen der unten zu erwähnenden Angaben der HHrn. Fichter, Enzenauer und Uellenberg — ist in folgender Weise erbracht:

1. Man erhält durch Abspalten von Kohlensäure aus 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure, die dargestellt ist von Wislicenus

<sup>1)</sup> A. Weber, diese Berichte 14, 2209 [1881], giebt 134<sup>0</sup> an.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 2104 [1905].