

156. Archibald A. Neil: Ueber Dinaphtylendioxyd.

(Eingegangen am 12. März 1906.)

Im Wintersemester 1901/1902 unternahm ich auf Anregung von Hrn. Kehrman eine Versuchsreihe über Oxazin-Derivate aus 2.3-Dioxynaphtalin, über deren Resultate ich später berichten will. Das genannte Naphtalinderivat stellte ich mir in grösseren Mengen nach den Angaben von Friedländer und S. v. Zakrzewski¹⁾ dar. Ich machte hierbei die Beobachtung, dass ausser dem auch von den genannten Chemikern erhaltenen Harz stets krystallinische Nebenproducte in gewisser Menge entstanden. Zwei von diesen gelang es, zu isoliren und eines in ganz reinem Zustande darzustellen. Hierzu wurde wie folgt verfahren.

Der nach dem Ausziehen des Dioxynaphtalins mit siedendem Wasser verbliebene, halb krystallinische Rückstand wurde getrocknet und zuerst wiederholt mit kleinen Mengen Benzol ausgezogen. Die ersten Auszüge waren dunkelbraun gefärbt und fluorescirten stark grün; die späteren, helleren, fluorescirten schwächer und violett. Zuletzt wurde der ziemlich hell gewordene Rückstand mehrmals aus viel siedendem Toluol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant blieb und die Fluorescenz fast verschwunden war.

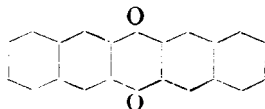
So wurden farblose, grosse, perlmutterglänzende Krystallblätter erhalten, welche den hohen, aber scharfen Schmelzpunkt 355—356° besitzen, und während des Abkühlens der Schmelzröhrchen bei 348° vollkommen krystallinisch erstarrten.

In Wasser, Laugen und kalter concentrirter Schwefelsäure sind diese Krystalle unlöslich, schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Ligroin, leichter in siedendem Benzol, Toluol und Pyridin. Die Pyridinlösung fluorescirt nicht, die Toluollösung äusserst schwach violett. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine violett fluorescirende, wasserlösliche Verbindung. Die Analyse²⁾ der bei 110° getrockneten, fein gepulverten Krystalle ergab auf Dinaphtylendioxyd stimmende Zahlen.

$$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2. \text{ Ber. C } 84.93, \text{ H } 4.22.$$

$$\text{Gef. } \gg 84.32, \gg 4.28.$$

Bei hoher Temperatur sublimirt der Körper in farblosen Täfelchen. Gemäss seiner Bildung aus 2.3-Dioxynaphtalin kommt demselben die nachstehende Constitutionsformel zu.



¹⁾ Diese Berichte 27, 761 [1894]. ²⁾ Dieselbe stammt aus dem Jahre 1904.

Ein zweites krystallinisches Product habe ich aus den ersten Benzol-Auszügen in kleiner Menge und nicht ganz reinem Zustande isolirt. Dasselbe bildete in Natronlauge lösliche, farblose Nadeln vom unscharfen Schmp. 209—212°.

$C_{20}H_{11}O_3$. Ber C 80.27, H 3.67.

Gef. » 80.06, » 3.72.

Ueber seine Natur will ich einstweilen keine Meinung äussern.

Will man bei der Darstellung des Dioxynaphtalins nach Friedländer und Zakrzewski die Bildung dieser Nebenproducte möglichst vermeiden, so empfiehlt es sich, mit verdünnter Schwefelsäure 1:6 zu arbeiten.

Ullmann und Stein¹⁾ haben kürzlich mitgetheilt, dass sie das oben beschriebene 2.3-Dinaphtylendioxyd durch Erhitzen von 2.3-Dioxynaphtalin mit Bromwasserstoffsäure erhalten hätten. Sie beschreiben den Körper als bei 326° schmelzende, farblose Blättchen, deren Pyridin- und Toluol-Lösung hübsch blau fluoresciren, ohne indessen eine Analyse mitzuthellen.

Da, wie aus Vorstehendem ersichtlich, das Dinaphtylendioxyd nicht bei 326°, sondern bei 355° schmilzt und in Pyridinlösung nicht merklich fluorescirt, so scheint es, dass diese Chemiker den Körper überhaupt nicht oder wenigstens nicht in reinem Zustande in Händen gehabt haben.

Genf, 8. März 1906. Universitätslaboratorium.

157. P. Friedländer: Ueber schwefelhaltige Analoga der Indigogruppe.

[Mittheil. aus dem chem. Labor. des K. K. technolog. Gewerbemuseums zu Wien.]
(Eingegangen am 19. Februar 1906; vorgetragen in der Sitzung am 26. Februar vom Verfasser.)

Die isolirte Stellung des Indigblaus und seiner Derivate unter den aromatischen Verbindungen hat schon wiederholt zu Versuchen Anlass gegeben, Substanzen von analoger Atomgruppierung zu synthetisiren. Als die Ursache der Färbung des Indigblaus darf man gegenwärtig unter Zugrundelegung der Baeyer'schen Formel, nach den Erfahrungen an Chinonen und ungesättigten Diketonen, den Atomkomplex $\text{CO} > \text{C} = \text{C} < \text{CO}$ betrachten, an welchem die Imidogruppen nur eine auxochrome Rolle spielen. Es schien deshalb die Möglich-

¹⁾ Diese Berichte 39, 622 [1906].