

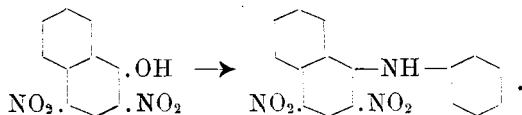
613. Fritz Ullmann und Walter Bruck: Studien über 2,4-Dinitro- α -naphthol.

(2. Mitteilung.)

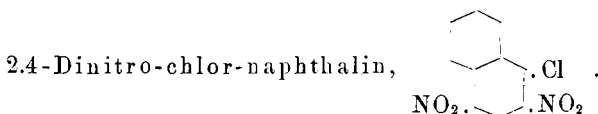
[Mitteilung a. d. Techn.-ehem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]
(Eingegangen am 2. November 1908.)

Vor einiger Zeit¹⁾ zeigte der eine von uns in Gemeinschaft mit G. Náday, daß bei der Einwirkung von Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin auf 2,4-Dinitrophenol ein Gemisch von 2,4-Dinitrochlorbenzol und dem Toluolsulfester des 2,4-Dinitrophenols entsteht, während aus Pikrinsäure nur Pikrylchlorid erhalten wurde. Da diese Umsetzungen sehr glatt vor sich gehen und sowohl der Toluolsulfester als auch die entsprechenden Chlorderivate sehr leicht mit Basen in Reaktion treten, so war dadurch eine neue Methode geschaffen, um nitrierte Phenole in die entsprechenden Amine zu verwandeln.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Einwirkung von Toluolsulfochlorid-Diäthylanilin auf Dinitro-naphthol (Martius-Gelb) studiert, in der Hoffnung, zu reaktionsfähigen Verbindungen zu gelangen. In der Tat verläuft die Einwirkung dieses Reagens sehr glatt, und zwar bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur ausschließlich der Toluolsulfester des Dinitro-naphthols, während in der Wärme nur 2,4-Dinitro-1-chlor-naphthalin entsteht, also ein Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chlor stattfindet. Beide Verbindungen reagieren in gleich guter Weise mit Basen, unter Bildung der entsprechenden α -Naphthylaminderivate, ja diese Umsetzung verläuft so glatt, daß es nicht einmal nötig ist, die Zwischenprodukte zu isolieren. Man kann vielmehr das Dinitronaphthol mit Toluolsulfochlorid-Diäthylanilin erwärmen und direkt z. B. Anilin hinzugeben, um in vorzüglicher Ausbeute Dinitronaphthyl-phenyl-amin zu gewinnen:



Experimenteller Teil.



Erwärmt man ein Gemisch von 24 g (1 Mol.) Dinitro- α -naphthol, 30 g frisch destilliertem Diäthylanilin (2 Mol.) und 19 g *p*-Toluolsulfo-

¹⁾ Diese Berichte 41, 1870 [1908].

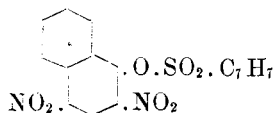
chlorid (1 Mol.) auf dem Wasserbad, so verflüssigt sich das Gemisch alsbald unter Braunfärbung, und nach Ablauf von zwei Stunden ist die Umsetzung beendet. Die teilweise krystallinisch erstarrte Schmelze wird mit verdünnter Salzsäure schwach erwärmt, der krystallinische Rückstand filtriert, gewaschen, hierauf mit sehr verdünntem Ammoniak erhitzt, abermals abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Das auf diese Weise gewonnene Chlordinitronaphthalin wiegt 24.2 g (93% der Theorie), schmilzt bei 142° und ist für die meisten Umsetzungen rein genug. Durch Umlösen aus Benzol erhält man es in Form großer, gelber Nadeln, die bei 146.5° (korr.) schmelzen. Sie lösen sich in Aceton, Benzol, Essigsäure schwer bei gewöhnlicher Temperatur, gut in der Siedehitze, während Ligroin, Äther und Alkohol die Substanz auch bei Kochhitze schwer aufnehmen. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist gelb. Verdünnte, wäßrige, siedende Alkalien greifen das Chlordinitronaphthalin langsam unter Bildung von Martiusgelb an.

0.1299 g Sbst.: 0.2259 g CO₂, 0.0240 g H₂O. — 0.1500 g Sbst.: 14.6 ccm N (20°, 766 mm). — 0.1693 g Sbst.: 0.0975 g AgCl.

C₁₀H₅O₄N₂Cl. Ber. C 47.52, H 1.99, N 11.10, Cl 14.04.
Gef. » 47.43, » 2.06, » 11.43, » 14.24.

Läßt man die Einwirkung von Toluolsulfochlorid auf Dinitronaphthol in der Kälte vor sich gehen, so entsteht hauptsächlich der

p-Toluolsulfester des 2.4-Dinitro-
α-naphthols,



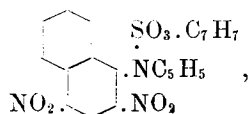
32.2 g Dinitronaphthol werden in 84 g Diäthylanilin in der Wärme gelöst. Beim Erkalten scheiden sich geringe Mengen des Diäthylanilin-Salzes des Dinitronaphthols aus, die aber auf Zusatz von 26.6 g Toluolsulfochlorid wieder in Lösung gehen. Die Masse wird während 10—15 Minuten intensiv gerührt oder geschüttelt, wobei sie plötzlich zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Man fügt Alkohol hinzu, kocht auf, saugt nach dem Erkalten ab und wäscht den zurückbleibenden Ester mit Alkohol aus. Das weiße, krystallinische Rohprodukt (36 g = 67.7% der Theorie) schmilzt bei 155°. Durch Umlösen aus einem Gemisch von Essigsäure und Alkohol erhält man große, perlmutterglänzende, fast farblose Blättchen, die bei 159.5° (korr.) schmelzen. Der Ester löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in Benzol, Toluol und Eisessig, schwer in siedendem Alkohol und kaum in Äther. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb; von wäßriger Natronlauge wird der Ester sehr schwer, von alkoholischer Lauge dagegen leicht in die Komponenten gespalten.

0.1170 g Sbst.: 0.2258 g CO₂, 0.0350 g H₂O. — 0.1043 g Sbst.: 6.5 ccm N (22°, 746 mm). — 0.1347 g Sbst.: 0.0785 g BaSO₄.

C₁₇H₁₂O₇N₂S. Ber. C 52.55, H 3.11, N 7.21, S 8.25.

Gef. » 52.63, » 3.34, » 7.07, » 8.00.

Toluolsulfonsaures Dinitronaphthylpyridinium,



bildet sich bei der Kondensation der Komponenten bei Gegenwart von Pyridin.

2.3 g Dinitronaphthol werden mit 4.8 g (6 Mol.) Pyridin vermengt. Rührt man 3.8 g (2 Mol.) Toluolsulfochlorid ein so erwärmt sich das Gemisch unter Braunfärbung, und nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Erwärmen auf 80° ist die Umsetzung beendet. Die graue, krystallinisch erstarrte Schmelze wird mit Alkohol verrührt, das toluolsulfonsaure Salz abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Die zurückbleibende Pyridiniumverbindung (3.5 g = 76 % der Theorie) ist fast völlig farblos, schmilzt bei 197° und nach dem Umlösen aus absolutem Alkohol bei 205° unter Zersetzung.

0.1320 g Sbst.: 0.2738 g CO₂, 0.0452 g H₂O. — 0.1284 g Sbst.: 0.0655 g BaSO₄.

C₂₂H₁₇O₇N₃S. Ber. C 56.50, H 3.66, S 6.86.

Gef. » 56.57, » 3.83, » 7.00.

Das toluolsulfonsaure Dinitronaphthylpyridinium bildet glänzende Blättchen, die sich beim Aufbewahren schwach rot färben. Sie lösen sich gut in Wasser, schwer in Alkohol und werden von Äther, Benzol und Ligroin nicht aufgenommen. Die wäßrige, intensiv bitter schmeckende Lösung färbt sich auf Zusatz von Alkalien oder Ammoniak intensiv blauviolett. Nach einiger Zeit scheidet sich ein Niederschlag aus, der alsbald braunschwarz wird, während die Färbung verschwindet. Arbeitet man in konzentrierter Lösung und fügt einen Überschuß von Ammoniak hinzu, so verschwindet die Färbung sehr rasch, und der Niederschlag bildet sich sofort.

Diese Verbindung zeigt annähernd dasselbe Verhalten wie das Dinitrophenylpyridiniumchlorid, das von Vongerichten¹⁾, Spiegel²⁾, Reitzenstein³⁾ und besonders von Th. Zincke⁴⁾ eingehend untersucht wurde.

¹⁾ Diese Berichte **32**, 2571 [1899]. ²⁾ Diese Berichte **32**, 2834 [1899].

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **68**, 251 [1903].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **330**, 361 [1903]; **333**, 296 [1904].

2.4-Dinitro-1-naphthylamin.

Vorstehende Verbindung entsteht sowohl aus Chlordinitronaphthalin als auch aus dem Ester des Dinitronaphthols, jedoch sind die Ausbeuten bei Verwendung des letzteren höher. Die Umsetzung kann derart vorgenommen werden, daß man gasförmiges Ammoniak in die siedende Nitrobenzollösung des Esters einleitet, das Lösungsmittel mit Dampf abtreibt, wobei das 2.4-Dinitro-1-naphthylamin in völlig reinem Zustand (1 g Ester ergeben 0.6 g Amin = 100% der Theorie) zurückbleibt.

Man kann aber auch so verfahren, daß man 5 g Ester in Diäthylanilin löst, konzentriertes, wäßriges Ammoniak hinzufügt und einige Zeit schüttelt, wobei sich ein Teil des gebildeten Dinitronaphthylamins ausscheidet, während der Rest durch Neutralisation mit Salzsäure gewonnen wird. Das Rohprodukt schmilzt bei 230°. Die Ausbeute betrug 3 g.

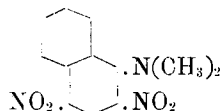
Die Umsetzung des Chlordinitronaphthalins mit Ammoniak erfolgt am zweckmäßigsten in siedender amyalkoholischer Lösung. Jedoch muß das Einleiten von Ammoniak ziemlich lange fortgesetzt werden. Die Ausbeute betrug 74% der Theorie. Durch Umlösen des nach den verschiedenen Methoden hergestellten Rohprodukts aus Alkohol erhält man schöne, gelbe, bei 241° (korr.) schmelzende Nadeln, die sich als völlig identisch erwiesen mit der nach anderen Methoden¹⁾ hergestellten Substanz.

0.1573 g Sbst.: 0.2960 g CO₂, 0.0462 g H₂O. — 0.1338 g Sbst.: 20.6 cem N (20°, 762 mm).

C₁₀H₇O₄N₃. Ber. C 51.48, H 3.02, N 18.03.

Gef. » 51.32, » 3.28, » 17.98.

2.4-Dinitronaphthyl-1-dimethylamin,



entsteht sowohl aus dem Ester, als auch aus dem Chlorderivat mit einer Ausbeute von 97% der Theorie, wenn man nach folgender Methode arbeitet:

1 g Chlordinitronaphthalin wird in der Wärme in Diäthylanilin gelöst, und zur abgekühlten Lösung 1.2 g einer 33-prozentigen Dimethylaminlösung hinzugefügt. Die Masse färbt sich beim Schütteln rot, und nach einiger Zeit scheidet sich das Dinitronaphthyldimethylamin als oranger Niederschlag aus, der nach Entfernen des Lösungsmittels mit verdünnter Salzsäure, filtriert und mit Wasser gewaschen wird. Das Rohprodukt (1 g) schmilzt gegen 81°, und

¹⁾ C. Liebermann, Ann. d. Chem. **183**, 274 [1876]. — O. N. Witt, diese Berichte **19**, 2033 [1886]. — R. Meldola, diese Berichte **19**, 2683 [1886].

der Schmelzpunkt steigt nach zweimaligem Umlösen aus verdünntem Alkohol auf 88° (korr.).

Das Dimethylaminderivat bildet orangefarbene Nadeln, die in Wasser unlöslich, in der Wärme in Äther und Ligroin löslich sind und leicht von Alkohol, Aceton und Benzol mit gelber Farbe bei gewöhnlicher Temperatur aufgenommen werden. Konzentrierte Schwefelsäure wird gelb gefärbt.

0.1291 g Sbst.: 0.2597 g CO₂, 0.0500 g H₂O. — 0.1268 g Sbst.: 17.2 ccm N (18°, 761 mm).

C₁₂H₁₁O₄N₃. Ber. C 55.14, H 4.24, N 16.10.

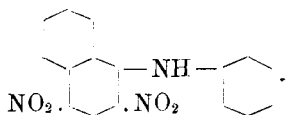
Gef. » 54.87, » 4.33, » 15.93.

2.4-Dinitronaphthyl-1-benzylamin, (NO₂)₂C₁₀H₅.NH.CH₂.C₆H₅, entsteht beim Erhitzen von 1 g Chlordinitronaphthalin, 15 ccm Alkohol und 0.9 g Benzylamin unter Rückfluß. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Kondensationsprodukt (1.2 g) in orangefarbenen Nadeln aus, die bei 137° schmelzen. Nach dem Umlösen aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 139° (korr.). Die Nadeln lösen sich schwer in Alkohol, Äther und Ligroin, leicht in Benzol und Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf. Durch kochende Natronlauge entstehen Benzylamin und Martiusgelb.

0.1351 g Sbst.: 14.8 ccm N (18°, 763 mm).

C₁₇H₁₃O₄N₃. Ber. N 13.00. Gef. N 12.90.

2.4-Dinitronaphthyl-1-phenylamin,



Dieser außerordentlich schöne Körper kann sowohl aus dem Chlordinitronaphthalin als auch aus dem Toluolsulfester des Dinitronaphthols in nahezu quantitativer Ausbeute (98% der Theorie) gewonnen werden. Man kann aber auch direkt das Dinitronaphthol in obige Substanz verwandeln, wobei eine Ausbeute von 90% erzielt wird.

11.6 g Dinitronaphthol-toluolsulfester werden in Benzol in der Siedehitze gelöst und 6 g (2 Mol.) Anilin hinzugefügt. Die unter Rückfluß kochende Lösung färbt sich alsbald rot, und das Dinitronaphthyl-phenylamin scheidet sich zusammen mit dem gebildeten toluolsulfosauren Anilin aus. Nach beendeter Umsetzung wird das Benzol mit Dampf abgeblasen, wobei reines Dinitronaphthylphenylamin (9.1 g = 98% der Theorie) vom Schmp. 178° zurückbleibt. Für die Analyse wurde das Produkt aus Eisessig umgelöst und hierbei in großen orangefarbenen glänzenden Blättchen erhalten, vom Schmp. 180° (korr.).

0.1458 g Sbst.: 0.3310 g CO₂, 0.0476 g H₂O. — 0.1406 g Sbst.: 16.1 ccm N (18°, 770 mm).

C₁₆H₁₁O₄N₃. Ber. C 62.11, H 3.58, N 13.60.

Gef. » 61.92, » 3.65, » 13.61.

Ersetzt man in vorstehender Reaktion den Ester durch 7.5 g Chlordinitronaphthalin, verwendet Toluol als Lösungsmittel und verfährt im übrigen auf die gleiche Art und Weise, so erhält man 9 g Dinitronaphthyl-phenylamin.

Für die Gewinnung aus Martiusgelb wurde folgender Weg eingeschlagen.

2.3 g Dinitronaphthol, 4.5 g Diäthylanilin, 1.9 g Toluolsulfochlorid wurden $1\frac{1}{2}$ Stunden auf $80-90^\circ$ erwärmt und in die Schmelze 3 g Anilin eingerührt. Unter Erhitzung schied sich alsbald ein roter Krystallbrei aus. Die Schmelze wurde erst mit verdünnter Salzsäure und dann mit Alkohol ausgekocht, wobei 2.7 g reines Dinitronaphthyl-phenylamin zurückblieben.

0.1155 g Sbst.: 13.1 ccm N (18° , 764 mm)

$C_{16}H_{11}O_4N_3$. Ber. N 13.60. Gef. N 13.37.

Das nach den verschiedenen Methoden gewonnene Dinitronaphthyl-phenylamin ist schwer in Äther und Alkohol, gut in Benzol und Aceton, sehr leicht in Eisessig löslich. Konzentrierte Schwefelsäure wird rot gefärbt.

Das 2.4-Diaminonaphthyl-1-phenylamin wird am besten durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung mit Zinkstaub gewonnen.

15 g Dinitronaphthyl-phenylamin, 28 g Zinkstaub, 150 ccm 50-prozentiger Alkohol und 2 g Salmiak werden unter Rückfluß erwärmt. Ist die Siedetemperatur erreicht, so gerät die Flüssigkeit in heftiges Aufschäumen, und die Reduktion geht ohne äußere Wärmezufuhr weiter. Man erhitzt schließlich noch kurze Zeit, bis die rote Flüssigkeit entfärbt ist, und saugt nach dem Erkalten ab. Das gebildete Diamin wird dem Rückstand durch wiederholtes Auskochen mit 96-prozentigem Alkohol entzogen und scheidet sich zum Teil aus den vereinigten Lösungen in fast farblosen Nadeln ab; der Rest wird durch Ausspritzen mit Wasser gewonnen.

Das Rohprodukt schmilzt gegen 187° und wird durch Umlösen aus Benzol in weißen verfilzten Nadeln gewonnen, die bei 190° (korr.) schmelzen, gut in Essigsäure und Benzol, schwer in Alkohol und kaum in Äther und Ligroin löslich sind.

0.1242 g Sbst.: 18.2 ccm N (21° , 759 mm).

$C_{16}H_{15}N_3$. Ber. N 16.87. Gef. N 16.99.

Destilliert man 1 Tl. Diaminonaphthyl-phenylamin mit 10 Tln. Bleioxyd in kleinen Portionen, so entsteht ein aus goldgelben Nadeln bestehendes Sublimat von 6-Amino-naphthophenazin. Die Rohausbeute betrug nur 30% der theoretisch möglichen. Das Rohprodukt wird durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt und in Form langer goldgelber Nadeln erhalten. Diese erwiesen sich völlig identisch mit der von Otto Fischer und Hepp¹⁾ zuerst dargestellten Substanz,

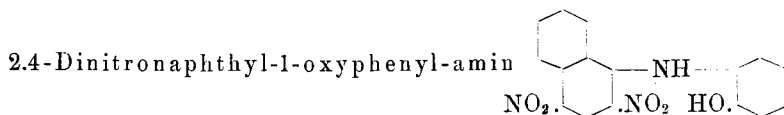
¹⁾ Diese Berichte **23**, 845 [1890].

für die später F. Kehrman¹⁾, sowie Otto N. Witt²⁾ weitere Herstellungsmethoden auffanden.

0.1303 g Sbst.: 0.3730 g CO₂, 0.0557 g H₂O. — 0.1113 g Sbst.: 15.9 ccm N (17°, 760 mm).

C₁₆H₁₁N₃. Ber. C 78.33, H 4.52, N 17.15.
Gef. » 78.08, » 4.78, » 16.82.

Wir haben ferner durch Kondensation des Dinitronaphthol-toluolsulfesters mit *o*-Aminophenol das



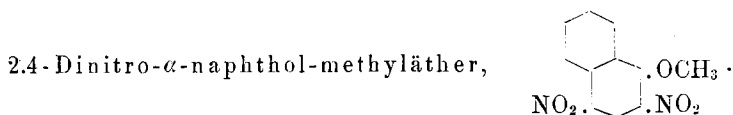
hergestellt in der Hoffnung, daraus durch Abspaltung von salpetriger Säure zum Nitro-naphthophenoxazin zu gelangen, jedoch verliefen die diesbezüglichen Versuche ergebnislos.

1 g Toluolsulfester, 0.6 g *o*-Aminophenol und 10 ccm Alkohol werden während kurzer Zeit zum Sieden erhitzt, wobei alsbald alles mit roter Farbe in Lösung geht. Beim Verdünnen mit wenig Wasser scheidet sich das Dinitronaphthyl-oxyphenyl-amin in orangeroten verfilzten Nadeln aus (0.8 g), die bei 174° und nach dem Umlösen aus Benzol bei 178° (korr.) schmelzen.

Sie sind in Ligroin unlöslich, werden gut von Äther, Alkohol und Essigsäure in der Wärme, sehr leicht von Aceton mit Orangefarbe aufgenommen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit violetter, Ätznatron mit roter Farbe. Beim Kochen der verdünnten alkalischen Lösung tritt keinerlei Veränderung auf; wendet man 30-proz. Lauge an, so entsteht Martiusgelb.

0.1222 g Sbst.: 13.3 ccm N (17°, 755 mm).

C₁₆H₁₁O₃N₃. Ber. N 12.93. Gef. N 12.73.



Fügt man zu einer Lösung von 0.09 g Natrium in 15 ccm Methylalkohol, 1 g Dinitrochlor-naphthalin hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit alsbald orange, und durch kurzes Erhitzen wird die Umsetzung zu Ende geführt. Der größte Teil des gebildeten Äthers scheidet sich beim Abkühlen aus, der Rest wird durch Wasser ausgefällt, und in Lösung bleiben geringe Mengen Martiusgelb. Das Rohprodukt (0.9 g) schmilzt bei 95° und nach dem Umlösen aus Methylalkohol bei 97°.

¹⁾ Diese Berichte **23**, 2453 [1890]; **27**, 3343 [1894].

²⁾ Diese Berichte **29**, 2951 [1896].

Der Äther bildet gelbe Nadeln, die in der Wärme gut von Alkohol, Benzol, Äther, Aceton, schwer von Ligroin und kaum von Wasser gelöst werden.

0.1286 g Sbst.: 0.2502 g CO₂, 0.0396 g H₂O.

C₁₁H₈O₅N₂. Ber. C 53.21, H 3.24.

Gef. » 53.06, » 3.44.

Auf die gleiche Weise wurde auch der 2.4-Dinitro- α -naphthol-äthyläther gewonnen. Er schmilzt bei 90° und besitzt die von C. A. Martius¹⁾, sowie von Heermann²⁾ angegebenen Eigenschaften.

0.1274 g Sbst.: 11.5 ccm N (18°, 754 mm).

C₁₂H₁₀N₂O₅. Ber. N 10.69. Gef. N 10.51.

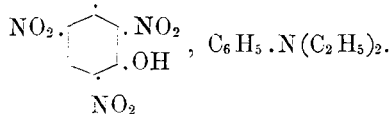
614. Fritz Ullmann und Walter Bruck: Studien über Styphninsäure.

(3. Mitteilung.)

[Mitteil. aus dem Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]
(Eingegangen am 2. November 1908.)

Aus Pikrinsäure und Trinitrokresol bildet sich beim Behandeln mit Toluolsulfochlorid-Diäthylanilin ausschließlich das entsprechende Chlorderivat³⁾. Wir hofften aus der Styphninsäure, dem Trinitroresorcin, auf gleiche Weise das Dichlortrinitrobenzol zu erhalten. Die diesbezüglichen Versuche zeigten jedoch, daß bei der Wechselwirkung der drei Substanzen nur das Diäthylanilinsalz des Trinitroresorcin-toluolsulfesters entsteht. Es gelang uns nicht, die noch freie Hydroxylgruppe zu verestern. Auch das Diäthylanilin ist in der Verbindung sehr fest gebunden, die Substanz läßt sich z. B. aus Eisessig umkristallisieren. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure gelang es nicht, das Diäthylanilin zu entfernen, da hierbei Zersetzung unter Bildung von Toluolsulfochlorid und Styphninsäure eintrat.

Diäthylanilin-Salz⁴⁾ des Trinitroresorcin-toluolsulfesters,
O . SO₂ . C₇ H₇



Von den vielen Versuchen, die wir zur Herstellung dieser Verbindung ausführten, gab der folgende die besten Ausbeuten.

¹⁾ Ztschr. f. Chem. 1868, 87. ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 44, 241 [1891].

³⁾ Diese Berichte 41, 1875 [1908].

⁴⁾ Das Trinitro-resorcin verbindet sich mit nur 1 Mol. Diäthylanilin. Das in alkoholischer Lösung gewonnene Salz bildet gelbe Nadeln, die bei 159°