

Über die Einwirkung von Zyngas auf Phenole und Naphthole

II. Dizyan und die Trioxybenzole

III. Dizyan und einige Naphthole

Von

GUIDO MACHEK

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Februar 1933)

II. Dizyan und die Trioxybenzole.

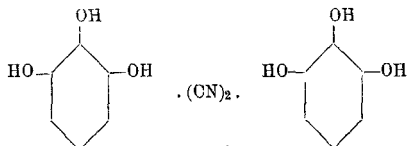
In der ersten Abhandlung¹ sind die Ergebnisse der Einwirkung des Zyngases auf die drei Dioxybenzole, Brenzkatechin, Resorzin und Hydrochinon mitgeteilt worden. Diesen Phenolen gegenüber hat das freie Zyan, wie schon dort erkannt wurde, vor allem die Tendenz, Molekülverbindungen zu bilden. Nur bei dem Brenzkatechin wirkt es am Kern substituierend, zeigt also nur bei diesem einigermaßen Übereinstimmung mit den sonst reaktionsverwandten Halogenen. Auch die übrigen hier zur Besprechung kommenden Phenole sowie die anschließend behandelten Naphthole betätigen dem Zyan gegenüber nur Molekülvalenzen, ergeben also nur Anlagerungsverbindungen, wenn das Dizyan auf sie überhaupt einwirkt.

Das Phenol ($C_6H_5 \cdot OH$) selbst reagiert mit dem Zyan nur in wässriger Lösung, wobei sich nach längerem Einleiten in die eisgekühlte Lösung ein sehr zersetzliches, hellgelbes Öl abscheidet. Schon beim Stehen im Exsikkator dunkelt es rasch. Das frische Öl enthält 5·9% Stickstoff in Form von angelagertem Zyan. Die Trennung einer allenfalls gebildeten Molekülverbindung von beigemengtem, noch unverändertem Phenol ist infolge ihrer großen Zersetzlichkeit unmöglich. Jedenfalls ergibt Vakuumdestillation nur reines Phenol, wobei sich die fragliche Molekülverbindung bei etwa 40° (12 mm Druck) unter starker Zyanabspaltung zu zersetzen scheint. Gänzlich negativ bleibt die Einwirkung des Zyan-

¹ G. MACHEK, Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 87, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 141, 1932, S. 455.

gases, wenn das Phenol, in Alkohol oder Schwefelkohlenstoff gelöst, vorliegt. Hier offenbart sich also ein Einfluß des Lösungsmittels auf den Reaktionsverlauf, was übrigens auch in anderen Fällen der Zyananlagerungsversuche beobachtet werden konnte.

Von den drei Trioxybenzolen, das sind Pyrogallol, Phlorogluzin und Oxyhydrochinon, ergab nur ersteres ein einheitliches Reaktionsprodukt mit dem elementaren Zyan. Es entsteht eine Molekülverbindung im Verhältnis 2 : 1.



Die reine Additionsverbindung ist schwach gelb gefärbt, läßt sich am besten aus alkoholischer Lösung nach Wasserzusatz umkristallisieren, wobei sie in rhomboedrischen Blättchen mit abgerundeten Ecken ausfällt. Ihr Zersetzungspunkt liegt bei zirka 135°. Der Verseifungsversuch ergibt unter Abspaltung des angelagerten Zyans als Reaktionsprodukt eindeutig Pyrogallol. Azetylierung liefert ebenfalls unter gänzlicher Zyanabgabe das Triazetylpyrogallol. Derart ist, abgesehen davon, daß einerseits schon beim Zersetzen der Molekülverbindung durch Temperatursteigerung deutlich Zyan nachzuweisen ist, andererseits aus ihr Pyrogallol heraussublimiert werden kann, sichergestellt, daß es sich tatsächlich nur um ein Anlagerungsprodukt handelt und nicht um eine Substitutionsverbindung, zwischen denen die Analytik keine sichere Entscheidung bringen konnte. Es sei noch erwähnt, daß sich diese Molekülverbindung des Pyrogallols schon nach wenigen Wochen zu klebriger, dunkel werdender Masse zersetzt. Auch die des Hydrochinons und Resorzins dunkeln mit der Zeit, sind aber doch viel haltbarer als die hier besprochene Pyrogallolmolekülverbindung.

Das symmetrische Trioxybenzol, Phlorogluzin, reagiert mit dem Zyan weder in wässriger, noch alkoholischer, noch endlich ätherischer Lösung. Möglich, daß die bei diesem Phenol besonders stark ausgeprägte Keto-Enolautomerie hemmend auf die Betätigung von Molekülvalenzen wirkt. Jedenfalls waren die Reaktionsprodukte all dieser Versuche schon primär gänzlich stickstofffrei, so daß nicht einmal eine vorübergehende Zyananlagerung angenommen werden kann.

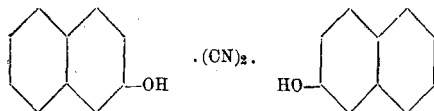
Das dritte Trioxybenzolisomere, das Oxyhydrochinon, wurde,

da ein reines, verlässliches Präparat käuflich nicht zu erhalten war, nach der ausgezeichneten Methode von THIELE² aus dem *p*-Benzochinon über das Oxyhydrochinontriazetat und dessen Verseifung mit methylalkoholischer Salzsäure hergestellt. Wird in seine wässrige Lösung Zyangas eingeleitet, so scheidet sich das Reaktionsprodukt in guter Ausbeute, ähnlich ölig wie beim Brenzkatechin ab und erstarrt dann nach dem Trocknen und Anrühren mit Äther zu einer ziegelroten Substanz. Der mit Äther einige Male gewaschene Körper ergibt zunächst Analysenresultate, die mit Ausnahme eines etwas zu tiefen Kohlenstoffwertes sehr gut auf eine Molekülverbindung desselben Komponentenverhältnisses, wie sie beim Pyrogallol entsteht, stimmen. (Gef. C 54·30, H 4·19, N 9·28%). Bei weiteren Reinigungsversuchen, sei es nun durch gründliches Waschen mit Äther, sei es durch Ausfällen aus der azetonischen Lösung mit letzterem (ein Umkristallisieren war nicht möglich), nahmen die Kohlenstoffwerte aber weiter ab, während die Stickstoffwerte wuchsen. Das Reaktionsprodukt kann also nicht, wie die Analyse des Rohproduktes vermuten ließ, zum überwiegenden Teil eine Molekülverbindung der vorhin erwähnten Art sein. Es handelt sich vielmehr wahrscheinlich um ein Gemisch mehrerer Additionsverbindungen mit verschiedenem Mengenverhältnis der sie aufbauenden Komponenten. Trotz vielfacher Versuche war es nicht möglich, daraus eine reine Verbindung zu isolieren. Es wurde nun versucht, einen einheitlichen Körper durch Einleiten des Zyans in die alkoholische Lösung des Oxyhydrochinons zu erhalten. Doch fällt durch Äther auch in diesem Fall dasselbe uneinheitliche Reaktionsprodukt, noch dazu in sehr schlechter Ausbeute, aus. In ätherischer Lösung endlich ist gar keine Einwirkung festzustellen, das Reaktionsprodukt ist unverändertes Oxyhydrochinon.

III. Dizyan und einige Naphthole.

Die beiden einwertigen Naphthole, α - und β -Naphthol, zeigen dem Zyan gegenüber verschiedenes Verhalten. Ersteres bildet mit dem Zyan unter den gegebenen Versuchsbedingungen keine Molekülverbindung. Es bleibt unverändert, ob nun in alkoholischer oder benzolischer Lösung gearbeitet wird. Das β -Naphthol jedoch reagiert in alkoholischer Lösung unter Bildung einer Additionsverbindung 2:1.

² J. THIELE, Ber. D. ch. G. 31, 1898, S. 1248.



Sie stellt rein weiße, glänzende Blättchen dar, die sich ziemlich scharf bei 109 bis 110° zersetzen und aus warmem Benzol, in dem sie leicht löslich sind, in Form feiner, verfilzter Nadeln unzersetzt umkristallisiert werden können. Kurzes Kochen mit Wasser spaltet die Verbindung quantitativ auf unter Rückbildung des β -Naphthols. Sie besitzt in den verschiedenen Mitteln nahezu dieselbe Löslichkeit wie letzteres, so daß die Reinigung des Rohproduktes, das zunächst in fast quantitativer Ausbeute erhalten wird, mit argen Verlusten verbunden ist.

Endlich kann noch über die Versuchsergebnisse der Zyan- einwirkung auf folgende zweiwertige Naphthole berichtet werden: 1, 3-Dioxynaphthalin, 1, 4-Dioxynaphthalin, 2, 3-Dioxynaphthalin und 2, 7-Dioxynaphthalin. Die beiden ersteren wurden gewählt als Beispiele für Naphthole, deren Hydroxylgruppen in α - und β -Stellung bzw. in α -Stellung allein stehen, die zwei letzteren als solche, bei denen beide Hydroxylgruppen nur β -stellig sind. Der bemerkenswerte Unterschied der beiden, verschieden substituierten, einwertigen Naphthole hinsichtlich der Zyananlagerung ließ es eben wünschenswert erscheinen, zu prüfen, ob sich ähnliche Differenzen auch bei den mehrwertigen Naphtholen zeigen.

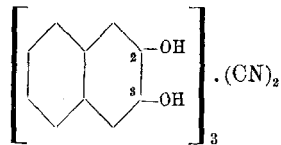
Die Versuche ergaben beim 1, 3- und ebenso beim 1, 4 Dioxynaphthalin keinerlei Einwirkung des elementaren Zyans. Beide Naphthole bleiben dabei unangegriffen. Anders verhalten sich die beiden nur β -stellig substituierten Isomeren. Zur Darstellung des 2, 3-Dioxynaphthalins selbst wurde das käufliche *R*-Salz (2-Naphthol-3, 6-disulfosaures Natrium) zunächst in das 2, 3-Dioxynaphthalin-6-sulfosaure Natrium übergeführt³, dieses dann in das 2, 3-Dioxynaphthalin umgewandelt⁴. In der Literatur ist als Schmelzpunkt für dieses zweiwertige Naphthol 159° bzw. 160 bis 161°⁵ angegeben. Reinstes, aus Wasser umkristallisiertes und hernach im Vakuum (45 mm) bei 150 bis 160° sublimiertes 2, 3-Dioxynaphthalin

³ F. FRIEDLÄNDER und S. v. ZAKRZEWSKI, Ber. D. ch. G. 37, 1894, S. 762.

⁴ F. FRIEDLÄNDER und S. v. ZAKRZEWSKI, Ber. D. ch. G. 37, 1894, S. 762; A. A. NEIL, Ber. D. ch. G. 39, 1906, S. 1060.

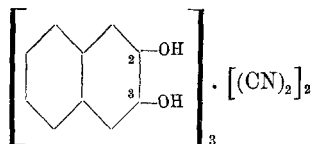
⁵ Bad. Anilin- und Sodaf. D. R. P. 57525, Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. 3, S. 495.

schmilzt bei 163·5 bis 164° (korr.). Aus der alkoholischen Lösung dieses Naphthols fällt nun durch Zyngas ein rötlich gefärbter Körper aus, dem ein charakteristischer, angenehmer Geruch anhaftet. In der Mutterlauge verbleibt ein anderes Produkt, das aus ihr durch Wasser gefällt werden kann. Nochmalige Umfällung liefert feine Nadeln, deren Analyse Zuordnung zu einer Molekülverbindung 3 : 1 gestattet:



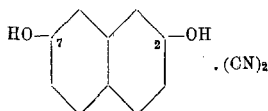
Da diese Molekülverbindung, wie anschließend noch berichtet wird, im Vergleich zu den bisher beschriebenen bemerkenswert stabil ist, das Analysenergebnis aber keinerlei Kernsubstitution begrifflich erscheinen läßt, wurde, um ihre Annahme zu stützen, durch langdauerndes Kochen mit Wasser oder schwacher Kalilauge verseift, wobei in beiden Fällen 2, 3-Dioxynaphthalin zurückerhalten wurde.

Das vorhin erwähnte, beim Einleiten des Zyans direkt ausfallende Produkt ist nicht einheitlich. Es enthält zum Teil unverändertes 2, 3-Dioxynaphthalin, zum andern Teil die eben besprochene Molekülverbindung 3 : 1. Überdies konnte in geringer Menge noch eine zweite Additionsverbindung 3 : 2



wahrscheinlich gemacht werden, die noch beständiger ist als das Additionsprodukt 3 : 1. Infolge ihrer großen Stabilität und ihrer Unlöslichkeit in heißem Wasser läßt sie sich durch Kochen mit letzterem vom 2, 3-Dioxynaphthalin und von der anderen Molekülverbindung, die dabei zerfällt, trennen. Aus ihr kann im Vakuum bei 150 bis 160° 2, 3-Dioxynaphthalin absublimiert werden, wodurch die Richtigkeit ihrer Annahme im Verein mit den stimmenden Analysenwerten gestützt erscheint.

Ebenso wie das 2, 3-Dioxynaphthalin gibt auch das ihm isomere 2, 7-Derivat mit dem Zyan eine Molekülverbindung, hier aber im Verhältnis 1 : 1:



Nur diese eine Verbindung konnte nachgewiesen werden, die Reaktion verläuft hier also einheitlich. Dieses Additionsprodukt stellt in gereinigtem Zustand feine, weiße Nadeln dar. Es spaltet, wie die meisten anderen derartigen Molekülverbindungen das Zyan ziemlich leicht ab, unterscheidet sich diesbezüglich also von den vorhin besprochenen Additionsprodukten des 2, 3-Dioxy-naphthalins.

Es sei nun noch auf einige auffällige Unterschiede der eben behandelten Zyananlagerungsprodukte verwiesen. Bei den Molekülverbindungen der Phenole gelingt es zum Beispiel glatt, das Zyan als solches sowohl durch Kochen mit Wasser und Einleiten der Dämpfe in Kalilauge, als auch durch bloßes Kochen der alkalischen Lösung mit Eisen-2-sulfat als Berlinerblau (nach dem Ansäuern) nachzuweisen. (Die im Eisen-2-sulfat enthaltenen geringen Mengen an Ferrisalz genügen für den Nachweis.) Ebensogut gelingt dieser Nachweis bei der Anlagerungsverbindung des 2, 7-Dioxy-naphthalins. Unsicher ist er bei der des β -Naphthols (es entsteht nur eine hellblaue Färbung), gänzlich negativ bei den beiden Molekülverbindungen des 2, 3-Dioxy-naphthalins. Eine ähnliche Abstufung zeigt sich bezüglich der Alkalilöslichkeit. Leicht lösen sich die Additionsverbindungen des Resorzins, Hydrochinons, Pyrogallols und 2, 7-Dioxy-naphthalins in verdünnter Kalilauge, schwerer die des β -Naphthols, am schwersten wieder die beiden des 2, 3-Dioxy-naphthalins. Es scheint also, als ob der zweite Benzolring in den Naphtholen stabilisierend auf die gebildete Molekülverbindung wirkt, aber nur dann, wenn er nicht substituiert ist (Beispiel β -Naphthol und 2, 3-Dioxy-naphthalin), da ja die des 2, 7-Dioxy-naphthalins, in dem der zweite Benzolring auch hydroxyliert ist, die für Molekülverbindungen dieser Art zu erwartende geringe Stabilität in der Tat aufweist.

Wenn wir schließlich das Verhalten des α -Naphthols, des 1, 3- und 1, 4-Dioxy-naphthalins mit dem der übrigen hier zur Prüfung gelangten Naphthole vergleichen, können wir folgendes feststellen: α -stellige Hydroxylgruppen, sei es nun, daß nur solche vorliegen (α -Naphthol bzw. 1, 4-Dioxy-naphthalin) oder daß auch β -stellige im Molekülverband sind (1, 3-Dioxy-naphthalin), erschweren die Feldvalenzbetätigung des Gesamtmoleküls offenbar derart,

daß bei den in diesen Versuchsreihen allerdings milden Reaktionsbedingungen, die durch die vielfach große Zersetzlichkeit der zu erwartenden Produkte geboten sind, keine Anlagerung des Zyans nachzuweisen ist.

Versuche.

Die im vorhergehenden Abschnitt dieser Abhandlung erwähnten, gänzlich negativ verlaufenden Versuche am Phlorogluzin, α -Naphthol, 1, 3- und 1, 4-Dioxynaphthalin sowie die Versuche am Phenol und Oxyhydrochinon, bei denen es nicht gelang, reine Molekülverbindungen zu isolieren, sollen in diesem Teil nicht nochmals besprochen werden, da sie schon zuvor etwas eingehender behandelt sind. Es sei nur erwähnt, daß diese Versuche wie in den übrigen Fällen (siehe erste Abhandlung) durch Einleiten von aus Kupfersulfat und Kaliumcyanid hergestelltem und gereinigtem Zyngas in die eisgekühlten Lösungen der betreffenden Körper durchgeführt wurden.

Darstellung der Molekülverbindung Pyrogallol—Dizyan.

In die eisgekühlte Lösung von 5 g Pyrogallol in 15 cm³ Wasser wird Zyngas so lange eingeleitet, bis der nach etwa 20 Minuten zur Ausscheidung kommende feste Körper schwach gelbliche Farbe anzunehmen beginnt. (Längeres Einleiten ergibt einen ganz uneinheitlichen, bräunlichen Körper.) Das mit genügend kaltem Wasser gewaschene und hernach getrocknete Rohprodukt hat schwach gelbliche Farbe und ist schon ziemlich analysenrein (Gef.: C 55·46, H 3·68, N 9·30%). Die Ausbeute beträgt zirka 64% der Theorie. Zur Reinigung wird der Körper in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst und nach Abkühlung mit der etwa fünffachen Wassermenge in Form rhomboedrischer Blättchen mit abgerundeten Ecken gefällt. Er zersetzt sich bei 125 bis 135° unter Zyanentwicklung.

Analyse:

4·177 mg Substanz gaben 8·500 mg CO₂, 1·392 mg H₂O

6·049 mg „ „ 0·534 cm³ N, (709 mm, 23°).

C₁₄H₁₂O₆N₂. Ber. C 55·24, H 3·98, N 9·21%.

Gef. C 55·51, H 3·73, N 9·50%.

Das Pyrogallolzyan gibt mit Eisen-3-chlorid in alkoholischer Lösung eine grüne Färbung, die erst beim Kochen braun wird,

während das Pyrogallol sofort braune Lösung ergibt. Im Vakuum (10 mm) kann aus ihm bei 110—120° Pyrogallol heraussublimiert werden.

Da, wie schon erwähnt wurde, die Analyse allein zwischen dieser Anlagerungsverbindung und einem Gallonitril keine verlässliche Entscheidung bringen konnte (für Gallonitril ber. C 55·61, H 3·34, N 9·27%) wurde noch ein Verseifungsversuch und ein Azetylierungsversuch durchgeführt. Zu ersterem wurden 0·5 g des Körpers mit 20 cm³ 1%iger Salzsäure kurze Zeit erwärmt. Dabei entwickeln sich Gasblasen (Zyan). Das durch Ätherextraktion erhaltene und aus kochendem Benzol umkristallisierte Reaktionsprodukt ist Pyrogallol. Schmelzpunkt 131°, Mischschmelzpunkt 131·5°. Zur Azetylierung wurde mit Essigsäureanhydrid und Natriumazetat 10 Minuten am Rückflußkühler gekocht (in Azetylchlorid löst sich das Produkt trotz längerem Kochen nicht auf und scheint damit auch nicht zu reagieren), nach dem Erkalten mit Wasser gefällt und mit Alkali digeriert. Da sich letzteres gelbbraun färbt, dürfte im ausgefallten Körper ein wenig Diazetat enthalten sein, während in Wasser leicht lösliches Monoazetat nicht in Betracht kommt⁶. Der verbleibende, in fast quantitativer Ausbeute erhaltene Körper wird gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Er ist stickstofffrei und zufolge seines Schmelzpunktes (163°) identisch mit dem Triazetylprodukt des Pyrogallols (F. P. 165°)⁷.

Darstellung der Molekülverbindung β -Naphthol-Dizyan.

5 g β -Naphthol werden in 25 cm³ Alkohol (dest.) gelöst. In diese Lösung wird drei bis vier Stunden hindurch Zyngas eingeleitet, das wie üblich gewaschen und schließlich mit Chlorcalcium getrocknet wird. Erst nach 1½ Stunden beginnt die Ausscheidung weißer, glänzender Schuppen. Schließlich wird die Lösung zu einem dicken Kristallbrei. Zur Entfernung von etwa mitgerissenem β -Naphthol wird mit wenig Alkohol gewaschen. Da die Molekülverbindung in diesem leicht löslich ist, bringt diese Reinigung große Verluste mit sich, so daß nur 1·4 g an reinem Körper erhalten werden. Er ist aus warmem Benzol umkristallisierbar, wobei verfilzte Nadeln ausfallen. Die Verbindung zeigt einen bemerkenswert scharfen Zersetzungspunkt bei 109—110°.

⁶ Beilstein, 4. Auflage, 6. Bd., 1923, S. 1082.

⁷ Beilstein, 4. Auflage, 6. Bd., 1923, S. 1083.

Analyse:

4·312 mg Substanz gaben 12·330 mg CO₂, 1·852 mg H₂O6·718 mg „ „ 0·511 cm³ N (715 mm, 19°).C₁₂H₁₆O₂N₂. Ber. C 77·61, H 4·74, N 8·24%.

Gef. C 77·99, H 4·81, N 8·38%.

Die Additionsverbindung ist wie das β -Naphthol selbst leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, nahezu unlöslich in kaltem Wasser. Mit heißem Wasser tritt schon nach wenigen Minuten unter Zyanentwicklung gänzliche Zersetzung ein, da beim Erkalten reines β -Naphthol (F. P. 122°) ausfällt.

Darstellung der Molekülverbindungen des
2, 3-Dioxynaphthalins mit dem Zyan.

In die durch Eis gekühlte Lösung von 5 g 2, 3-Dioxynaphthalin in 25 cm³ Alkohol wird durch etwa 2 Stunden hindurch reines, trockenes Zyngas eingeleitet. Dabei fällt ein rosarot gefärbtes Produkt mit angenehmem Geruch aus (zirka 2·5 g). Aus der Mutterlauge können durch das zwei bis dreifache Volumen Wasser 1·3 g einer bräunlich gefärbten Substanz ausgefällt werden, die durch neuerliche Umfällung als einheitlicher, in Nadeln kristallisierender Körper rein zu erhalten ist. Er zersetzt sich allmählich bei Temperaturen von 150—180° zu dunkler, zäher Schmelze. Aus heißem Benzol ist er umkristallisierbar, doch ist eine Reinigung durch Umfällung vorzuziehen.

Analyse:

4·278 mg Substanz gaben 11·360 mg CO₂, 1·718 mg H₂O8·307 mg „ „ 0·411 cm³ N (709 mm, 20°).C₃₂H₂₄O₆N₂. Ber. C 72·15, H 4·55, N 5·26%.

Gef. C 72·42, H 4·51, N 5·38%.

Zufolge dieses Analysenergebnisses ist das Mutterlaugeprodukt eine Molekülverbindung zwischen dem 2, 3-Dioxynaphthalin und dem Dizyan im Verhältnis 3 : 1. Wenn dieses Produkt dreistündigem Kochen mit 5%iger Kalilauge unterworfen wird, so zerfällt es. Nach dem Ansäuern und Extrahieren mit Äther wird nämlich in fast quantitativer Ausbeute ein stickstofffreier Körper erhalten, der aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle in Form weißer Blättchen umkristallisiert werden kann und zufolge seines Schmelzpunktes (161°), seiner dunkelblauen Eisen-3-salz-Reaktion sowie auf Grund der Analyse identisch ist mit dem 2, 3-Dioxynaphthalin (Mischschmelzpunkt 160—161°).

Analyse:

4·186 mg Substanz gaben 11·531 mg CO₂, 1·940 mg H₂O.

C₁₀H₈O₂ (Dioxynaphthalin). Ber. C 74·97, H 5·04%.

Gef. C 75·13, H 5·19%.

Wie schon erwähnt wurde, schmilzt reinstes, im Vakuum sublimiertes 2, 3-Dioxynaphthalin bei 163·5—164° (korr.).

Das beim Einleiten des Zyans direkt ausfallende Produkt (N = 4·42%) erweist sich unter dem Mikroskop uneinheitlich. Durch zweistündiges Kochen mit Wasser geht der Großteil in Lösung. Aus letzterer fällt nach dem Erkalten 2, 3-Dioxynaphthalin in glänzenden Blättchen aus (F. P. = 161—162°, Misch-F. P. = 160—161°, stickstofffrei). Auch die wässrige Mutterlauge enthält nur dieses Dioxynaphthalin. Ein kleiner Teil bleibt beim Kochen mit Wasser ungelöst. Dieser Körper läßt sich aus heißem Nitrobenzol umkristallisieren: farblose, grießlige Kristalle, die sich bei 220—230° zersetzen.

Analyse:

4·582 mg Substanz gaben 11·717 mg CO₂, 1·646 mg H₂O

8·817 mg „ „ 0·760 cm³ N (714 mm, 22°).

C₃₄H₂₄O₆N₄. Ber. C 69·84, H 4·14, N 9·59%.

Gef. C 69·74, H 4·02, N 9·37%.

Dieser Körper entspricht somit einer Molekülverbindung mit dem Komponentenverhältnis 3 : 2. Aus ihr läßt sich im Vakuum bei 160—170° die eine Komponente, das 2, 3-Dioxynaphthalin, absublimieren (F. P. = 161—162°). Wie schon eingangs betont wurde, läßt sich weder in ihr noch in der zuvor beschriebenen Molekülverbindung des 2, 3-Dioxynaphthalins das Zyan als solches direkt nachweisen.

Darstellung der Molekülverbindung 2, 7-Dioxynaphthalin-Dizyan.

4 g 2, 7-Dioxynaphthalin (aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle frisch umkristallisiert) werden in 20 cm³ Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung fällt durch zehnstündiges Einleiten von reinem, trockenem Zyngas ein in Nadelpolstern kristallisierender weißer Körper aus (3·1 g, d. s. 58·5% der Theorie). Die Ausscheidung beginnt erst nach etwa zweistündigem Durchleiten des Zyans. Das gefällte Produkt hält hartnäckig geringe Mengen von unverändertem 2, 7-Dioxynaphthalin zurück. Die Rohsubstanz wird mit Alkohol gewaschen, in kaltem Azeton (so viel, als eben nötig)

gelöst, mit der doppelten Menge Wasser gefällt und nach dem Trocknen noch aus viel warmem Nitrobenzol (beim Lösen höchstens auf 80° erwärmen!) umkristallisiert. Die derart von den letzten Resten des Dioxynaphthalins befreite Substanz stellt feine, weiße Nadeln dar, die sich bei etwa 135° unter Zyangeruch zu zersetzen beginnen.

Analyse

4·876 mg Substanz gaben 12·181 mg CO_2 ; 1·702 mg H_2O

5·842 mg „ „ 0·712 cm^3 N (713 mm, 18°).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 67·90, H 3·80, N 13·21 %.

Gef. C 68·13, H 3·91, N 13·41 %.

Diese Molekülverbindung ist in Alkalien gut löslich. Kurzes Kochen mit Wasser spaltet sie unter Abgabe des Zyans (Nachweis durch Leiten der Dämpfe in Kalilauge und folgende Berlinerblaureaktion). Aus der wässrigen Lösung fällt nadelförmig ein stickstoffreier Körper, das 2,7-Dioxynaphthalin, aus (F. P. = 187 bis 188° , Misch-F. P. = 187— 188°).