

Über die Kondensation von Glyoxal und β -Naphthol

3. Die Nitrierung des Kondensationsproduktes

IX. Mitteilung über die Kondensation von Aldehyden und Phenolen ¹

Von

O. DISCHENDORFER und A. VERDINO

Aus dem Institute für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule in Graz und aus der staatlichen Lebensmitteluntersuchungsanstalt in Graz

(Eingegangen am 8. 6. 1940. Vorgelegt in der Sitzung vom 13. 6. 1940)

Läßt man auf das Kondensationsprodukt von Glyoxal-natriumbisulfit und β -Naphthol, das innere Acetal des Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds, in Eisessiglösung konzentrierte Salpetersäure im Überschusse einwirken, so kristallisieren rasch in einer Ausbeute von etwa 28 % der Theorie lichtgelbe feine Nadelchen eines Dinitroderivates $C_{22}H_{12}N_2O_6$ (Körper I) aus, die bei 313° unter Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen. Durch Ausfällen aus der Mutterlauge mit Wasser erhält man außerdem ein Gemisch von gelben kristallinen, zum Teil alkalilöslichen Substanzen, dessen Entwirrung bisher noch nicht gelungen ist. Die Stellung der Nitrogruppen des Dinitrokörpers erhellt aus seiner Reduktion zum entsprechenden Diamin und Ersatz der beiden Aminogruppen durch Brom. Man erhält das innere Acetal des Bis-[6-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds $C_{22}H_{12}Br_2O_2$ vom Schmp. 322,5° (II), dessen Konstitution bereits durch seine Synthese aus 6-Brom-2-oxy-naphthalin und Glyoxal-natriumbisulfit bewiesen ist¹. Der Dinitrokörper I ist somit das innere Acetal des Bis-[6-nitro-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds. Die Salpetersäure greift also bei der Nitrierung des Kondensationsproduktes aus Glyoxal und β -Naphthol, soweit bekannt, an denselben Stellen an wie das Brom bei der Bromierung desselben¹.

Vom erwähnten Diaminokörper, dem inneren Acetal des Bis-[6-amino-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds $C_{22}H_{16}N_2O_2$ vom

¹ VIII. Mitteilung, Mh. Chem. 73 (1940) 171, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 149 (1940) 115.

Schmp. 294° leitet sich ein Diacetylderivat her, das innere Acetal des Bis-[6-acetylamino-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds $C_{26}H_{20}N_2O_4$ vom Schmp. 318°. Durch Benzoylierung des Diamins in Pyridin erhält man ferner ein Tetrabenzoylderivat, das innere Acetal des Bis-[6-dibenzoylamino-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds $C_{50}H_{32}N_2O_6$ vom Schmp. 176°5'.

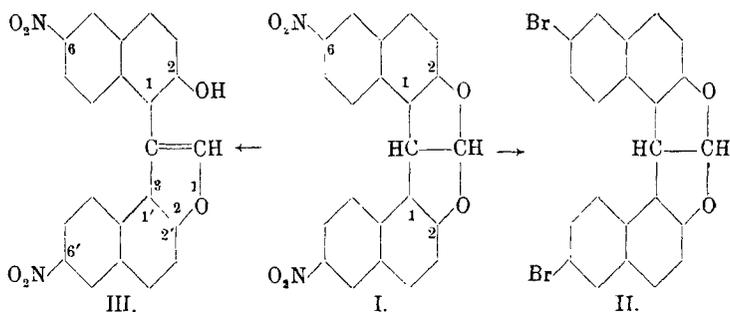
Durch vielstündiges Behandeln des Körpers I mit siedender methylalkoholischer Lauge oder schon durch zweistündiges Erhitzen mit einem Gemisch von Eisessig und konzentrierter Salzsäure wird die Acetalgruppe aufgespalten. Es bildet sich das orangegelbe 6'-Nitro-4-[6-nitro-2-oxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-2', 1':2, 3-furan] $C_{22}H_{12}N_2O_6$ vom Schmp. 319° (Körper III). Die Aufspaltung der Acetalgruppe mit Salzsäure verläuft analog der Aufspaltung des Kondensationsproduktes aus Glyoxal und β -Naphthol, des inneren Acetals des Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds², und des dibromierten Kondensationsproduktes, des inneren Acetals des Bis-[6-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds¹.

Die in Körper III entstandene Hydroxylgruppe läßt sich leicht durch Veresterung und Verätherung nachweisen. Mit Essigsäureanhydrid bildet sich rasch ein Acetat, das blaßgelbe 6'-Nitro-4-[6-nitro-2-acetoxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-2', 1':2, 3-furan] $C_{24}H_{14}N_2O_7$ vom Schmp. 267°, während Benzoylchlorid in Pyridinlösung ein Benzoat liefert, das ebenfalls blaßgelbe 6'-Nitro-4-[6-nitro-2-benzoyloxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-2', 1':2, 3-furan] $C_{29}H_{16}N_2O_7$ mit dem Schmp. 267/8°. Die Methylierung von III mit Dimethylsulfat führt zu einem Monomethyläther, dem in goldgelben Blättern kristallisierenden 6'-Nitro-4-[6-nitro-2-methoxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-2', 1':2, 3-furan] $C_{23}H_{14}N_2O_6$ vom Schmp. 340°, das eine normale Methoxygruppe besitzt. Dies muß besonders bemerkt werden. Denn zum Unterschiede von Körper III gibt das 6'-Brom-4-[6-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-2', 1':2, 3-furan] mit Dimethylsulfat einen Methylkörper, dessen Methylgruppe sich nach ZEISEL nicht nachweisen läßt und daher an ein Kohlenstoffatom gebunden sein muß². Das unsubstituierte 4-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-2', 1':2, 3-furan] dagegen gibt wieder einen normalen Äther².

Nitriert man das Kondensationsprodukt mit geringeren Mengen Salpetersäure in Eisessig, so erhält man je nach den

² VII. Mitteilung, Mh. Chem. 73 (1940) 45, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 143 (1940) 175.

gewählten Bedingungen in Ausbeuten bis zu ungefähr 32% der Theorie ein Mononitroderivat, das innere Acetal des 6-Nitro-bis-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds $C_{22}H_{13}NO_4$ vom Schmp. 256°. Daß in demselben die Nitrogruppe tatsächlich in 6-Stellung steht, läßt sich durch weitere Nitrierung desselben zum inneren Acetal des Bis-[6-nitro-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds (I) beweisen.



Experimenteller Teil.

Inneres Acetal des Bis-[6-nitro-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds, Dinitroderivat des Kondensationsproduktes, $C_{22}H_{12}N_2O_6$ (Formel I).

1 g inneres Acetal des Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds wird in 70 cm^3 siedendem Eisessig gelöst, mit einer Mischung von 2 cm^3 konzentrierter Salpetersäure ($d = 1.40$) und 8 cm^3 Eisessig versetzt, zehn Minuten am Drahtnetze zum Sieden erhitzt und zwei Stunden am siedenden Wasserbade stehen gelassen. Schon bei Zugabe der ersten Tropfen Salpetersäure wird die erst farblose Lösung gelb und schließlich rot, während sich alsbald blaßgelbe Nadeln abzuscheiden beginnen. Dieselben sind schon ziemlich rein.-Sie sintern bei ungefähr 285° und schmelzen bei 297°. Ausbeute 0.35 g = 28% d. Theorie. Durch Umkristallisieren aus der etwa hundertfachen Menge Chlorbenzol erhält man die Substanz unter geringen Verlusten mit dem Schmp. 313°, bei welchem sich aus der dunklen Schmelze lebhaft Gas entwickelt. Dieser Zersetzungspunkt schwankt etwas je nach der Geschwindigkeit, mit der die Temperatur des Schmelzpunktapparates gesteigert wird. Für die Analyse wurde drei Stunden im Vakuum bei 120° getrocknet.

3·975 mg Sbst.: 9·62 mg CO₂, 1·22 mg H₂O. — 6·006 mg Sbst.: 0·389 cm³ N (19°, 730 mm).

C₂₂H₁₃N₂O₈. Ber. C 65·98, H 3·02, N 7·00.

Gef. „ 66·00, „ 3·43, „ 7·27.

Der Körper ist in Äther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Methyl- und Äthylalkohol unlöslich. Er löst sich sehr wenig in siedendem Benzol, Essigester und Eisessig (1:900), besser in Chloroform und Aceton. Zum Umkristallisieren wird mit Vorteil Essigsäureanhydrid, Chlorbenzol oder wenig Nitrobenzol verwendet. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper allmählich mit intensiv gelber bis oranger Farbe. Auf Zusatz einer Spur Salpetersäure schlägt diese Färbung in Rotviolett und später in Rotbraun um. In wäßriger Natronlauge ist er unlöslich, von alkoholischer wird er bei sehr langem Kochen allmählich mit roter Farbe gelöst.

Die nach dem Auskristallisieren des Dinitrokörpers verbleibende Eisessigmutterlauge enthält neben alkalilöslichen Produkten reichlich alkalionlösliche kristallisierte gelbe Körper. Es ist jedoch noch nicht gelungen, daraus chemische Individuen mit scharfem Schmelzpunkte zu isolieren.

Inneres Acetal des Bis-[6-amino-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds, Diaminoderivat des Kondensationsproduktes,
C₂₂H₁₆N₂O₂.

0·30 g inneres Acetal des Bis-[6-nitro-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds werden in 5 cm³ siedendem Phenylhydrazin gelöst und durch 1¼ Stunden in einem offenen Kölbchen derart gekocht, daß das gebildete Wasser entweichen kann. Man gibt zur Lösung noch 10 cm³ Alkohol hinzu und saugt nach zweistündigem Stehen die gebildeten Kristalle ab. Zur Reinigung wird das Amin in Pyridin gelöst und allmählich mit kleinen Portionen Wasser unter Erwärmen gefällt. Die schwach rötlich gefärbten Stäbchen färben sich bei etwa 280° dunkel und schmelzen bei 294° unter Zersetzung. Ausbeute 0·20 g (80% d. Theorie). Zur Analyse wurde bei 120° im Vakuum getrocknet.

3·991 mg Sbst.: 11·32 mg CO₂, 1·66 mg H₂O. — 5·774 mg Sbst.: 0·437 cm³ N (19°, 732 mm).

C₂₂H₁₆N₂O₂. Ber. C 77·61, H 4·74, N 8·24.

Gef. „ 77·36, „ 4·65, „ 8·52.

Die Substanz ist unlöslich in Äther, Ligroin und Alkohol, sie löst sich nur sehr wenig in Benzol, Xylol, Chloroform und

Schwefelkohlenstoff, sie löst sich schon bei Zimmertemperatur leicht in Aceton, Eisessig und Pyridin. Zur Reinigung der Substanz läßt sich Chlorbenzol und verdünntes Aceton oder Pyridin verwenden. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich leicht mit roter Farbe.

Inneres Acetal des Bis-[6-acetamino-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds, $C_{26}H_{20}N_2O_4$.

0,2 g inneres Acetal des Bis-[6-amino-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds werden in 15 cm^3 siedendem Eisessig gelöst, heiß mit 2 cm^3 Essigsäureanhydrid versetzt und 10 Minuten gekocht. Schon nach einigen Minuten fallen aus der Lösung fast farblose Nadelchen aus. Nach Zusatz der gleichen Menge Wasser wird filtriert. Man löst die getrocknete Substanz in der 25 fachen Menge siedenden Chinolins und setzt dann allmählich nach dem Abkühlen 5 cm^3 Alkohol hinzu. Die farblosen, mikroskopisch feinen Nadelchen schmelzen nach vorheriger Dunkelfärbung bei 318° mit tiefdunkelroter Farbe.

3,563 mg Sbst.: 9,59 mg CO_2 , 1,56 mg H_2O . — 6,419 mg Sbst.: 0,369 cm^3 N (20° , 732 mm).

$C_{26}H_{20}N_2O_4$. Ber. C 73,56, H 4,75, N 6,60.

Gef. „ 73,41, „ 4,90, „ 6,45.

Die Substanz ist in Äther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Alkohol fast unlöslich. Sie löst sich in sehr viel Aceton, in viel siedendem Eisessig oder Chlorbenzol. Sie löst sich leicht in Pyridin, aus dem auf Wasserzusatz in der Hitze feine gekrümmte Nadelchen herauskommen. Auch aus siedendem Nitrobenzol oder Chinolin erhält man ähnliche Nadelchen. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper leicht mit roter Farbe.

Inneres Acetal des Bis-[6-dibenzoylamino-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds, $C_{50}H_{32}N_2O_6$.

0,5 g inneres Acetal des Bis-[6-amino-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds werden in 12 cm^3 Pyridin gelöst und am Wasserbade sechs Stunden unter Chlorcalciumverschluß mit 4 cm^3 Benzoylchlorid erhitzt. Man wäscht das Pyridin mit Wasser fort und arbeitet den Rückstand mehrmals mit kleinen Mengen Alkohols durch, die abgossen werden. Durch mehrfaches Lösen in heißem Chlorbenzol oder Benzol, Versetzen mit Alkohol und

Absaugen nach dem Erkalten erhält man die Substanz völlig farblos. Sie wird für die Analyse nochmals aus verdünntem Aceton umkristallisiert und vier Stunden im Vakuum bei 100° getrocknet.

4'118 mg Sbst.: 11'94 mg CO₂, 1'58 mg H₂O. — 5'506 mg Sbst.: 16'01 mg CO₂, 2'03 mg H₂O. — 7'767 mg Sbst.: 0'253 cm³ N (22'5°, 728 mm). — 7'503 mg Sbst.: 0'256 cm³ N (23°, 728 mm).

C₁₆H₂₄N₂O₄ (Dibenzoylverbindung). Ber. C 78'80, H 4'41, N 5'11.

C₅₀H₃₂N₂O₈ (Tetrabenzoylverbindung). „ „ 79'34, „ 4'26, „ 3'71.

Gef. C 79'07, 79'30; H 4'29, 4'13; N 3'60, 3'77.

Wie aus den gefundenen Stickstoffwerten eindeutig hervorgeht, handelt es sich hier um die Tetrabenzoylverbindung des Diamins.

Die Substanz ist unlöslich in Äther und Ligroin, heiß löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Benzol, schon bei Zimmertemperatur leicht löslich in Aceton und Pyridin. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich leicht mit roter Farbe.

Inneres Acetal des Bis-[6-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds, C₂₂H₁₂Br₂O₂ (Formel II).

1 g inneres Acetal des Bis-[6-amino-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds wird in 40 cm³ siedendem Eis. ssig gelöst, dazu gibt man 40 cm³ Wasser und bei Zimmertemperatur 16 cm³ konzentrierte Bromwasserstoffsäure. Es fällt momentan ein weißer gallertiger Niederschlag aus, der sich auf allmählichen Zusatz von 1'4 g Natriumnitrit langsam löst, während sich ein orangegelbes Pulver ausscheidet. (Auch aus der roten Mutterlauge fällt auf Wasserzusatz eine kleine Menge davon aus.) Der orangegelbe Niederschlag wird ohne Trocknung in einem Gemisch von 16 cm³ Bromwasserstoffsäure und 40 cm³ Wasser suspendiert. Nach dem Zufügen von 3'5 g Naturkupfer „C“ und 3'5 g Kupferbromür wird auf dem siedenden Wasserbade drei und eine halbe Stunde erhitzt, wobei massenhaft Stickoxyde und Stickstoff entweichen. Dann wurde abgesaugt, getrocknet und durch zwei Tage aus einer in einen Weithalskolben eingehängten Extraktionshülse mit siedendem Benzol extrahiert. Durch starkes Einengen des Benzols und Abgießen der über dem auskristallisierten Produkte stehenden Mutterlauge, die leicht lösliche Nebenprodukte enthält, bekommt man 0'65 g eines hellbraunen stark halogenhaltigen Pulvers, das nach Sinterung bei 304° schmilzt.

Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Pyridin, Benzol und Essigsäureanhydrid unter Verwendung von Tierkohle erhält man endlich rein weiße seidig glänzende Nadelchen vom Schmp. 322.5° , die alle Eigenschaften des bereits beschriebenen¹ inneren Acetals des Bis-[6-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds aufweisen. Eine Mischung des Körpers mit auf anderem Wege gewonnenen 6,6-Dibrom-kondensationsprodukte zeigt keine Schmelzpunktdepression.

6.301 mg Sbst.: 13.00 mg CO_2 , 1.55 mg H_2O . — 5.220 mg Sbst.: 4.16 mg AgBr.

$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_2$. Ber. C 56.42, H 2.58, Br 34.16.

Gef. „ 56.27, „ 2.75, „ 33.91.

6'-Nitro-4-[6-nitro-2-oxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-
2', 1': 2, 3-furan], $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$ (Formel III).

I. 0.5 g inneres Acetal des Bis-[6-nitro-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds werden in 500 cm^3 Eisessig durch längeres Sieden am Rückflußkühler gelöst und während des nun folgenden vierstündigen Kochens portionenweise mit im ganzen 35 cm^3 konzentrierter Salzsäure versetzt. Man engt auf 10–15 cm^3 ein, setzt dann heiß etwas Wasser zu und kristallisiert den ausgefallenen Niederschlag aus verdünntem Aceton oder Pyridin um. Um sich zu überzeugen, daß tatsächlich alles Acetal aufgespalten wurde, erhitzt man eine Probe des Rohproduktes in einprozentiger wäßriger Natronlauge zum Sieden; es muß sich alles lösen. Sollte dies nicht vollständig der Fall sein, filtriert man die rote Lösung und fällt den Körper aus dem Filtrate durch Einleiten von Kohlendioxyd als orangefelbes Pulver aus. Die Substanz färbt sich in der Schmelzpunktkapillare gegen 300° allmählich dunkel und schmilzt unter Zersetzung und Gasentwicklung bei 319° zu einer braunschwarzen Flüssigkeit zusammen.

3.956 mg Sbst.: 9.59 mg CO_2 , 1.22 mg H_2O . — 5.783 mg Sbst.: 0.339 cm^3 N (19° , 732 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$. Ber. C 65.98, H 3.02, N 7.00.

Gef. „ 66.11, „ 3.45, „ 6.60.

Die Substanz ist unlöslich in Äther, Ligroin und Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Sie löst sich ziemlich in heißem Eisessig, leicht in Aceton, Pyridin und Nitrobenzol. In konzentrierter Schwefelsäure ist sie unlöslich. In Ammoniak löst sie sich nur sehr wenig, in verdünnter heißer

Natronlauge leicht mit roter Farbe; beim Erkalten fällt das Natriumsalz in roten Flocken aus.

II. Auch durch Alkalien kann das Acetal isomerisiert werden: 0·5 g Dinitrokondensationsprodukt (I) werden in einem Gemisch von 50 cm^3 Benzol und 50 cm^3 4prozentiger methylalkoholischer Kalilauge drei Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die gelben Nadeln gehen im Verlaufe dieser Zeit in Lösung, wobei sich die letztere tiefrot färbt. Das Benzol wird vollständig abdestilliert, wobei man nach der ersten Destillation nochmals etwas Alkohol zugibt und wieder destilliert. Dann löst man den Rückstand auf dem Wasserbade mit Wasser auf und fällt mit Salzsäure. Das orangegelbe Pulver wird, wie unter I angegeben, umkristallisiert. Die Ausbeute ist quantitativ. Der Schmp. liegt nach Dunkelfärbung bei 319°, wie unter I beschrieben.

3·517 mg Sbst.: 8·49 mg CO_2 , 1·03 mg H_2O . — 6·021 mg Sbst.: 0·374 cm^3 N (25°, 731 mm).

$C_{22}H_{12}N_2O_6$. Ber. C 65·98, H 3·02, N 7·00.

Gef. „ 65·84, „ 3·28, „ 6·84.

Die Substanz verhält sich in jeder Hinsicht, wie unter I angegeben.

6'-Nitro-4-[6-nitro-2-acetoxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-2', 1':2, 3-furan], $C_{24}H_{14}N_2O_7$ (Acetat von III).

1 g 6'-Nitro-4-[6-nitro-2-oxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-2', 1':2, 3-furan] wird mit 30 cm^3 Essigsäureanhydrid und 1 g wasserfreiem Kaliumacetat durch vier Stunden im eingeschliffenen Kőlbchen zum Sieden erhitzt. Das Essigsäureanhydrid wird durch Wasser zersetzt, der Rückstand wird aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Die grünlichgelben Kristalle schmelzen bei 267°.

5·455 mg Sbst.: 12·98 mg CO_2 , 1·53 mg H_2O . — 7·415 mg Sbst.: 0·428 cm^3 N (25°, 731 mm).

$C_{24}H_{14}N_2O_7$. Ber. C 65·14, H 3·19, N 6·34.

Gef. „ 64·90, „ 3·14, „ 6·36.

Die Substanz ist unlöslich in Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Benzol. Aus verdünntem Eisessig, Pyridin oder Aceton erhält man gerade abgeschnittene Stäbchen. In konzentrierter Schwefelsäure ist der Körper unlöslich. Durch längeres Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge geht er allmählich unter Verseifung mit roter Farbe in Lösung.

6'-Nitro-4-[6-nitro-2-benzoyloxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-2',1':2,3-furan], $C_{29}H_{16}N_2O_7$ (Benzoat von III).

0·5 g 6'-Nitro-4-[6-nitro-2-oxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-2',1':2,3-furan] werden in 10 cm^3 Pyridin mit 2 cm^3 Benzoylchlorid drei Stunden am siedenden Wasserbade erhitzt. Dann wird im Kölbchen das Pyridin mit Wasser gewegewaschen, der gelbgrüne halbfeste Rückstand wird auf Zusatz von einigen Kubikzentimetern Alkohol sofort pulverig. Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man grünlichgelbe Platten von rhombischem Umriss, die bei 267—268° eine rotbraune Schmelze geben.

5·143 mg Sbst.: 12·94 mg CO_2 , 1·59 mg H_2O . — 7·951 mg Sbst.: 0·402 cm^3 N (26°, 731 mm).

$C_{29}H_{16}N_2O_7$. Ber. C 69·03, H 3·20, N 5·56.

Gef. „ 68·62, „ 3·46, „ 5·55.

Die Substanz zeigt eine ähnliche, aber etwas geringere Löslichkeit wie das Acetat. Aus den hydrophilen Lösungsmitteln kommen auf Wasserzusatz meist Spieße heraus.

6'-Nitro-4-[6-nitro-2-methoxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-2',1':2,3-furan], $C_{23}H_{14}N_2O_6$ (Methyläther von III).

0·3 g 6'-Nitro-4-[6-nitro-2-oxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-2',1':2,3-furan] werden in 200 cm^3 1½%iger wässriger Kalilauge gelöst und portionenweise unter häufigem Schütteln mit einem Überschusse an Dimethylsulfat versetzt. Aus der roten Lösung scheidet sich alsbald ein gelber Niederschlag aus, der abgesaugt, mehrmals auf dem Wasserbade mit 1%iger Natronlauge ausgezogen und schließlich aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert wird. Die goldgelben sechseckigen Blättchen schmelzen nach Dunkelfärbung bei 340° zu einer dunkelbraunen Schmelze.

4·461 mg Sbst.: 10·87 mg CO_2 , 1·34 mg H_2O . — 6·730 mg Sbst.: 0·420 cm^3 N (26°, 731 mm). — 5·310 mg Sbst.: 2·90 mg AgJ.

$C_{23}H_{14}N_2O_6$. Ber. C 66·65, H 3·41, N 6·76, OCH_3 7·49.

Gef. „ 66·46, „ 3·36, „ 6·85, „ 7·22.

Der Körper löst sich in den niedersiedenden Lösungsmitteln nicht, in Alkohol und Eisessig nur sehr schwer. In heißem Benzol löst er sich etwas, viel besser aber in Chlorbenzol und Nitrobenzol sowie in Pyridin. In konzentrierter Schwefelsäure ist er unlöslich.

Inneres Acetal des 6-Nitro-bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds, Mononitroderivat des Kondensationsproduktes,
 $C_{22}H_{13}NO_4$.

1 g inneres Acetal des Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds werden in 70 cm^3 siedendem Eisessig gelöst und nach Zusatz eines Gemisches von 0.65 g konzentrierter Salpetersäure ($d = 1.40$) und 10 cm^3 Eisessig 10 Minuten am Drahtnetze erhitzt und dann zwei Stunden auf dem siedenden Wasserbade belassen. Die sich ausscheidenden gelben Nadeln sind fast rein (Schmp. 255°). Die Ausbeute beträgt 0.37 g (32% d. Theorie). Zur Analyse werden sie aus sehr wenig Chlorbenzol oder viel Eisessig umkristallisiert und schmelzen dann konstant bei 256°.

4.867 mg Sbst.: 13.32 mg CO_2 , 1.63 mg H_2O . — 7.068 mg Sbst.: 0.266 cm^3 N (22°, 732 mm).

$C_{22}H_{13}NO_4$. Ber. C 74.34, H 3.69, N 3.95.

Gef. „ 74.64, „ 3.75, „ 4.19.

Die Substanz löst sich nicht in Äther und Ligroin und nur wenig in Schwefelkohlenstoff. Aus viel siedendem Alkohol erhält man beim Abkühlen Nadeln, ebenso aus verdünntem Aceton und Pyridin. In heißem Benzol und noch mehr in Chlorbenzol löst sie sich leicht. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst allmählich unter Braunfärbung.

Die Trennung des Mononitrokörpers von etwa mitgebildeter Dinitroverbindung gelingt auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeiten in siedendem Eisessig, die ungefähr 1:200 bzw. 1:900 betragen; das Kondensationsprodukt selbst löst sich schon in der fünfzigfachen Menge siedenden Eisessigs.

Eine kleine Menge des Mononitrokörpers wurde in Eisessig gelöst und mit Salpetersäure weiter nitriert. Das entstehende Produkt war nach zweimaligem Umkristallisieren aus Chlorbenzol rein (Schmp. 313°) und erwies sich in jeder Hinsicht identisch mit dem inneren Acetal des Bis-[6-nitro-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds, dessen Konstitution einwandfrei feststeht. Dadurch ist auch für das Mononitrokondensationsprodukt die 6-Stellung der Nitrogruppe bewiesen.

Der Arbeitsgemeinschaft der Hochschullehrer spreche ich (O. D.) auch an dieser Stelle meinen Dank für eine Unterstützung aus, mit der ein Teil der vorstehenden Arbeit durchgeführt wurde.