

78. A. Clausius: Ueber 2.7-Dioxynaphtalin.

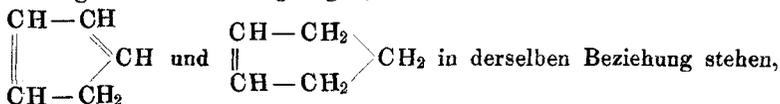
[Mittheilung aus dem chem. Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 24. Februar.)

Die Dioxynaphtaline, welche die Hydroxylgruppen nicht in demselben Kern enthalten, sind noch wenig untersucht worden, obwohl sie nach verschiedenen Richtungen Interesse verdienen und in neuerer Zeit durch ihre Einführung in die Technik leichter zugänglich geworden sind.

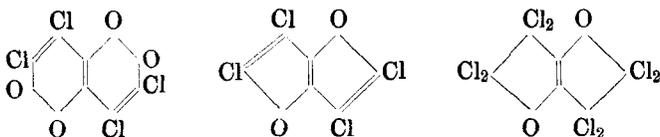
Von den Derivaten, welche sich aus derartigen Dioxynaphtalinen herstellen lassen können, erscheinen die Chinone und die Ketochloride als die wichtigeren und allgemeineres Interesse erweckenden.

Verhalten sich diese Dioxyverbindungen in der Weise, dass die beiden hydroxylhaltigen Kerne gleichmässig reactionsfähig sind, nehmen sie also z. B. zwei Oximgruppen oder zwei Azoreste auf resp. wirkt Chlor auf die beiden Hälften des Moleküls so ein, wie auf α - oder β -Naphthol, so konnte die Darstellung von Dichinonen oder besser gesagt Tetraketonen resp. entsprechenden Ketochloriden keine Schwierigkeiten bereiten. Des Weiteren durfte dann auch wohl erwartet werden, dass diese Derivate dieselben Umwandlungen zeigen würden, wie die Naphthalinderivate, welche nur in einem Kern 2 CO-Gruppen oder CO—CCl₂ enthalten; es musste die Darstellung von Derivaten gelingen, welche zum Pentin und Penten

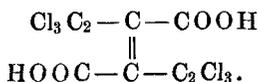


wie Benzol zum Naphthalin.

Ein Dioxynaphtalin, welches die beiden Hydroxylgruppen in der β -Stellung enthält, könnte entsprechend den Umwandlungen des β -Naphthols die folgende Abkömmlinge liefern:



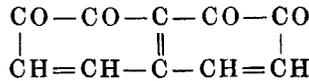
und durch Spaltung der letzteren Verbindung endlich eine gewiss interessante Dicarbonsäure:



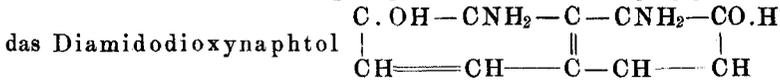
Auf Veranlassung von Professor Zincke habe ich nun das von Ebert und Merz zuerst dargestellte, später von Weber untersuchte

2.7-Dioxynaphtalin¹⁾, welches uns in grosser Reinheit von Hrn. Dr. v. Gerichten freundlichst zur Verfügung gestellt wurde, in der angegebenen Richtung untersucht, also auf die Ueberführbarkeit in Chinon- und Ketochloridderivate geprüft, aber leider nicht mit dem gewünschten Erfolg.

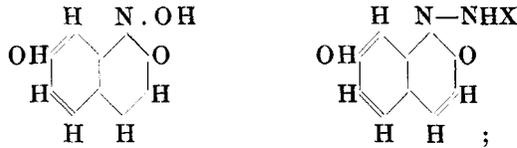
Die Darstellung eines Chinons von der Formel:



oder der Derivate desselben gelang nicht, weil das Ausgangsproduct,



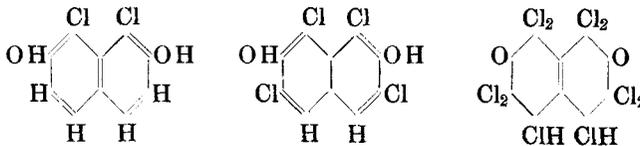
sich nicht darstellen liess; gegen alles Erwarten nimmt das 2.7-Dioxynaphtalin nur eine Oximgruppe und nur einen Azorest auf, es entstehen Verbindungen, welchen die folgenden Formeln zukommen:



aus diesen kann die Amidoverbindung leicht bereitet und in ein Oxy- β -Naphtochinon, dessen Constitution ohne Weiteres ersichtlich ist, übergeführt werden, letzteres giebt aber mit Chlor behandelt keine krystallisirenden Derivate.

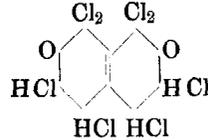
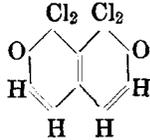
Die Darstellung eines Ketochlorids aus dem 2.7-Dioxynaphtalin ist dagegen gelungen, man kann ein Dekachlordiketo-derivat durch langandauernde Einwirkung von Chlor erhalten; chlor-ärmere Ketochloride konnten nicht abgeschieden werden und als einziges Zwischenproduct liess sich nur ein zweifach gechlortes Dioxynaphtalin erhalten. Das Dekachlorid lässt sich wie im Allgemeinen die Ketochloride durch Zinnchlorür reduciren, es entsteht ein Tetrachlordioxynaphtalin; Spaltungen in der einen oder anderen Richtung liessen sich dagegen nicht durchführen.

Die Formeln der erhaltenen Chlorverbindungen sind jedenfalls folgende:

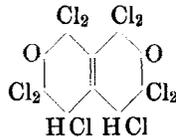
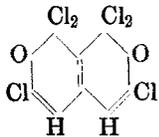


¹⁾ Nomenclatur nach Erdmann, Ann. Chem. Pharm. 247, 310. $\beta_1 = \beta_1$ nach Reverdin und Nölting.

Man muss annehmen, dass die Einwirkung des Chlors ebenso verläuft, wie es Zincke und Kegel beim β -Naphthol beobachtet haben, zunächst entsteht also das Dichlorderivat, welches in die folgenden beiden Derivate durch die weitere Einwirkung von Chlor übergeht:



Letzteres wird nun 2 Moleküle Salzsäure verlieren und dafür 2 Moleküle Chlor addiren, womit die Einwirkung des Chlors ihr Ende erreicht:



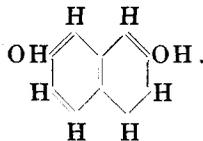
Die Formel des Tetrachlordioxynaphthalins ergibt sich aus der des Dekachlorids.

Bei dem β -Naphthol gelang es Zincke und Kegel die Dichlorderivate in β -Chinonderivate überzuführen, bei den hier erwähnten Verbindungen konnte eine entsprechende Umwandlung nicht erreicht werden.

Endlich habe ich auch noch die beiden Hydroxylgruppen resp. die eine Hydroxylgruppe durch den Anilinrest ersetzt und so complicirte Phenylnaphtylaminderivate hergestellt. Die Ueberführung gelingt aber nur schwierig, so dass ich weitere Versuche mit den so dargestellten Verbindungen unterlassen musste.

Im Folgenden beschreibe ich die erhaltene Verbindung einschliesslich des Dioxynaphthalins, bei welchem ich einen höheren Schmelzpunkt beobachtet habe, als angegeben worden ist.

2.7-Dioxynaphthalin,



Den Angaben von Ebert und Merz ¹⁾ und von Weber ²⁾ über dieses Dioxynaphthalin habe ich nur wenig hinzuzufügen, ich fand

¹⁾ Diese Berichte IX, 609.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2206.

den Schmelzpunkt desselben, gleichgültig ob aus heissem Wasser oder aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde, bei 190° , also um 4° höher wie die genannten Forscher angeben; ein Dunkelwerden fand nicht statt. Aus heissem Wasser krystallisirte es in langen, derben Nadeln, aus Alkohol auf Zusatz von Wasser in feinen, weissen Nadeln, aus Essigsäure in Blättchen.

Von Salpetersäure und Chromsäure wird es heftig angegriffen, die entstehenden Producte sind indessen schlecht charakterisirt und konnten nicht in reinem Zustande erhalten werden. In alkalischer Lösung tritt schon durch den Sauerstoff der Luft Oxydation ein, die Lösung bräunt sich.

0.2856 g lieferten 0.7814 g Kohlensäure und 0.1262 g Wasser.

	Berechnet ¹⁾ für $C_{10}H_8O_2$	Gefunden
C	75.00	74.62 pCt.
H	5.00	4.91 »

Zur Controlle habe ich noch die Acetyl- und Benzoylverbindung dargestellt und analysirt.

Acetylverbindung. Wurde mit Hilfe von Acetylchlorid dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt; sie bildet dann weisse, perlmutterglänzende Blättchen, welche bei 136° schmelzen, während Weber nur 129° fand.

Wendet man bei der Darstellung keinen zu grossen Ueberschuss von Acetylchlorid an und lässt im geschmolzenen Robr ruhig stehen, so krystallisirt die Acetylverbindung in grossen, farblosen, gut ausgebildeten Prismen, welche anscheinend monoklin sind.

0.1686 g lieferten 0.4255 g Kohlensäure und 0.0752 g Wasser.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O_4$	Gefunden
C	68.85	68.82 pCt.
H	4.91	4.95 »

Benzoylverbindung. Wurde durch Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid auf 150° erhalten und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

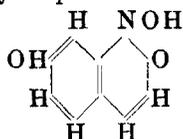
Farblose, glänzende Blättchen, welche bei 139° schmelzen, womit die Angaben von Weber übereinstimmen.

0.1341 g lieferten 0.3864 g Kohlensäure und 0.0554 g Wasser.

	Ber. für $C_{24}H_{16}O_4$	Gefunden
C	78.26	78.58 pCt.
H	4.34	4.59 »

¹⁾ C = 12, N = 14, Cl = 35.5, O = 16, Ag = 108. Die Verbrennungen sind, wenn nichts besonderes bemerkt wird, im Sauerstoffstrome ausgeführt worden.

1.2.7-Oxynaphtochinonoxim,



Diese Verbindung, welche auch als 1.2.7-Nitrosodioxy-naphtalin bezeichnet werden kann, entsteht, wenn man das Dioxy-naphtalin möglichst fein in Wasser vertheilt, überschüssige Salzsäure hinzufügt und dann unter guter Kühlung mit der berechneten Menge von Natriumnitrit versetzt. Es scheidet sich ein rothbrauner, amorpher Niederschlag aus, welcher sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren lässt, man erhält kleine, glänzende, bräunlich-gelbe Nadeln, welche sich über 200° dunkler färben und bei ungefähr 235° schmelzen.

I. 0.1582 g lieferten 0.3690 g Kohlensäure und 0.0548 g Wasser.

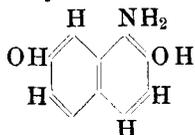
II. 0.1133 g lieferten 7.6 ccm Stickstoff bei 16.5° und 749 mm Druck.

Ber. für C ₁₀ H ₇ O ₃ N		Gefunden
C	63.49	63.61 pCt.
H	3.70	3.84 »
N	7.40	7.68 »

Ein Acetylderivat der Verbindung liess sich nicht darstellen, mit Acetylchlorid und mit Essigsäureanhydrid wurden schmierige Producte erhalten.

Die Einführung einer zweiten Nitrosogruppe gelang nicht, setzt man von vornherein bei der Darstellung die zur Bildung einer Dinitrosoverbindung nöthige Menge vom Natriumnitrit hinzu, so bleibt die Hälfte der salpetrigen Säure unverändert und man kann die freie Säure leicht nachweisen, sobald die Hälfte des Natriumnitrits zugesetzt ist.

1.2.7-Dioxyamidonaphtalin,



Die freie Amidoverbindung ist wenig beständig, sie oxydirt sich rasch an der Luft unter Blaufärbung; das salzsaure Salz ist beständiger und kann leicht durch Reduction der Nitrosoverbindung mit Zinnchlorür erhalten werden.

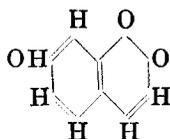
Man vertheilt dieselbe in Wasser, setzt Salzsäure und die berechnete Menge von Zinnchlorür zu und erwärmt gelinde bis Alles in Lösung gegangen, die bräunlich gefärbte Flüssigkeit wird filtrirt und mit viel concentrirter Salzsäure versetzt, wodurch Ausscheidung des

salzsauren Salzes der Amidoverbindung in grauweissen, kleinen, glänzenden Nadeln oder Blättern erfolgt, durch Auflösen in heissem Wasser und Ausfällen mit Salzsäure können dieselben gereinigt werden; alle diese Operationen müssen rasch ausgeführt werden, da das Salz an der Luft sich leicht blau färbt.

0.1725 g lieferten 0.1172 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{10}H_5(OH)_2NH_2HCl$	Gefunden
Cl 16.78	16.80 pCt.

7.1.2-Oxynaphtochinon,



Diese mit dem Juglon und dem gewöhnlichen Oxynaphtochinon isomere Verbindung entsteht durch Oxydation der oben beschriebenen Amidoverbindung; man löst das salzsaure Salz derselben in Wasser und giesst die Lösung in überschüssige verdünnte Eisenchloridlösung, wodurch ein rothbrauer, amorpher Niederschlag entsteht, welcher zuerst mit angesäuertem, dann mit reinem Wasser andauernd ausgewaschen werden muss, um das anhaftende Eisen zu entfernen.

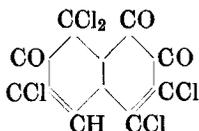
Die Verbindung liess sich nicht umkrystallisiren; in Aether, Chloroform und Benzol ist sie unlöslich, in Alkohol und Eisessig dagegen leicht löslich und fällt auf Zusatz von Wasser aus diesen Lösungen wieder amorph aus. Die Analyse wurde deshalb mit der gut ausgewaschenen und bis zur Gewichtsconstanz über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ausgeführt.

0.2135 g lieferten 0.5352 g Kohlensäure und 0.0697 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_6O_3$	Gefunden
C 68.95	68.36 pCt.
H 3.44	3.62 »

In Alkali löst sich die Verbindung mit rothbrauner Farbe; auch von schwefligsaurem Natron wird es gelöst, wahrscheinlich unter Bildung einer Sulfonverbindung, da sich auf Zusatz von Säuren das Oxychinon nicht wieder ausscheidet.

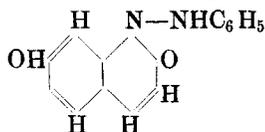
Durch Einwirkung von Chlor bei Gegenwart von Essigsäure hoffte ich die Verbindung einerseits in ein Ketochlorid, andererseits in gechlortes Chinon umwandeln zu können, nämlich in



Eine Einwirkung findet auch statt, aber es war mir nicht möglich, aus den erhaltenen harzigen Producten eine krystallisirte Verbindung abzuscheiden.

Das Juglon lässt sich direct aus dem 1.5-Dioxynaphtalin durch Oxydation darstellen¹⁾; scheinbar verhält sich das 2.7-Dioxynaphtalin ganz ähnlich, man erhält wenigstens bei der Oxydation mit Chromsäure ein Product, welches dem oben beschriebenen Oxychinon sehr ähnlich ist, aber nicht in wünschenswerther Reinheit erhalten werden konnte.

1.2.7-Benzolazodioxynaphtalin,



Wie schon in der Einleitung hervorgehoben worden ist, lässt sich der Diazorest $N=N.C_6H_5$ nur einmal in das Dioxynaphtalin einführen, nicht zweimal wie man auf Grund der Constitution des letzteren erwarten sollte. Die entstehende Verbindung ist daher nichts anderes als ein Hydroxyderivat des bekannten Benzolazo- β -naph-tols, welches keine Hydroxylgruppe mehr enthält und daher nach Zincke als ein Hydrazon des β -Naphthochinons aufgefasst werden kann; diesem Gedanken trägt die obige Formel Rechnung.

Zur Darstellung verfährt man in derselben Weise wie bei der Darstellung der Azoverbindung des β -Naphthols; man löst das Dioxynaphtalin in überschüssiger verdünnter Natronlauge, fügt Eis hinzu und lässt nun langsam unter gutem Umrühren die berechnete Menge von Diazobenzolchlorid in wässriger Lösung hinzufliessen.

Die Azoverbindung bildet sich sofort, sie wird nach dem Ansäuern abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt.

Das Benzolazodioxynaphtalin bildet prächtige, schwarzgrüne dicke Nadeln von starkem Metallglanz; es ist in heissem Alkohol und in heissem Benzol leicht löslich und schmilzt bei 220°.

Es ist schwer verbrennlich und die Analysen haben zu wenig Kohlenstoff ergeben, während bei den Derivaten bessere Zahlen erhalten wurden.

- I. 0.2054 g im Sauerstoffstrom verbrannt, lieferten 0.5399 g Kohlensäure und 0.0945 g Wasser.
- II. 0.1254 g mit Kupferoxyd gemischt, lieferten 0.3302 g Kohlensäure und 0.0552 g Wasser.
- III. 0.2180 g lieferten 20.6 cbm Stickstoff bei 16.5° und 737 mm Druck.

¹⁾ Bernthsen und Semper, diese Berichte XX, 939.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_2N_3$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	72.72	71.68	71.81	— pCt.
H	4.54	5.10	4.88	— »
N	10.60	—	—	10.64 »

In Alkali ist die Azoverbindung löslich, indem sich das Alkalisalz bildet, aus diesem können dann leicht durch Fällung mit verschiedenen Metallsalzen unlösliche Salze dargestellt werden.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid tritt ein Acetylrest ein, beim Behandeln des Natriumsalzes mit Bromäthyl entsteht der Aethyläther.

Acetylverbindung. In Uebereinstimmung mit der angenommenen Formel kann nur ein Acetyl an Stelle von Wasserstoff in die Verbindung eingeführt werden; man kocht einige Zeit mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am umgekehrten Kühler, giesst in Wasser und reinigt durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol.

Glänzende, stahlblaue Nadelchen oder Blättchen mit röthlich-gelbem Reflex. Schmelzpunkt 181° .

I. 0.1164 g lieferten 0.3023 g Kohlensäure und 0.0486 g Wasser.

II. 0.1369 g lieferten 11.2 cbm Stickstoff bei 17° und 745 mm Druck.

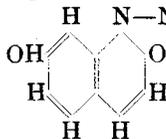
Ber. für $C_{19}H_{14}O_3N_2$		Gefunden
C	70.58	70.82 pCt.
H	4.57	4.63 »
N	9.15	9.27 »

Aethyläther. Zur Darstellung desselben löst man die Azoverbindung in Alkohol, setzt die berechnete Menge von Natriumäthylat hinzu und erhitzt nun am Rückflusskühler einige Zeit mit überschüssigem Bromäthyl. Der beim Erkalten resp. nach dem Verdampfen eines Theiles des Alkohols abgeschiedene Aether wird am besten aus heissem Eisessig umkrystallisirt; er bildet dunkelgrüne, würfelähnliche Krystalle von starkem Metallglanz; in heissem Alkohol und heisser Essigsäure leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 137° .

0.1740 g lieferten 0.4723 g Kohlensäure und 0.0887 g Wasser.

Ber. für $C_{18}H_{10}O_2N_2$		Gefunden
C	74.00	74.02 pCt.
H	5.48	5.65 »

1.2.7- β -Naphthalinazodioxynaphthalin,



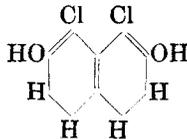
Zur Darstellung verfährt man wie bei der Darstellung der Benzolazoverbindung; an Stelle von Diazobenzolchlorid wird β -Diazonaphthalinchlorid angewandt.

Die Verbindung krystallisirt aus heissem Alkohol in metallisch glänzenden grünlichen Nadeln, welche bei 202° schmelzen.

0.1471 g lieferten 11.4 ccm Stickstoff bei 17° und 745 mm Druck.

Ber. für C ₂₀ H ₁₄ O ₂ N ₂	Gefunden
N 8.88	8.81 pCt.

1. 8. 2. 7-Dichlordioxynaphtalin,



Man löst das Dioxynaphtalin in der 10fachen Menge Eisessig und leitet unter Abkühlung so lange Chlor ein, bis eine reichliche Menge von farblosen weissen Nadeln sich abgeschieden hat; dieselben werden abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Die Mutterlauge und die abgesaugte Flüssigkeit kann zur Darstellung der höheren Chlorverbindungen dienen.

Das Dichlordioxynaphtalin bildet derbe weisse Nadeln, welche bei 192° schmelzen.

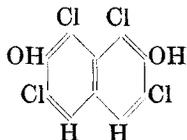
- I. 0.1872 g lieferten 0.3621 g Kohlensäure und 0.0482 g Wasser.
 II. 0.1923 g lieferten 0.2386 g Chlorsilber.

Ber. für C ₁₀ H ₆ O ₂ Cl ₂	Gefunden
C 52.40	52.72 pCt.
H 2.62	2.86 »
Cl 31.00	30.69 »

Acetylverbindung. Mit Acetylchlorid dargestellt. Weisse Nadeln, bei 195° schmelzend, in Alkohol und Eisessig leicht löslich. 0.1507 g lieferten 0.1376 g Chlorsilber.

Ber. für C ₁₄ H ₁₀ O ₄ Cl ₂	Gefunden
Cl 22.68	22.56 pCt.

1. 3. 6. 8. 2. 7-Tetrachlordioxynaphtalin,



Durch directe Substitution konnte diese Verbindung nicht erhalten werden, ebenso wenig wie aus β -Naphtol durch Einwirkung von Chlor ein Dichlornaphtol erhalten werden kann.

Das Tetrachlorderivat entsteht aber leicht aus dem gleich zu beschreibenden Dekachlordiketon durch Reduction. Man löst dasselbe in Essigsäure auf und setzt nach und nach in kleinen Antheilen

einen Ueberschuss von Zinnchlorür hinzu; die Flüssigkeit erwärmt sich, scheidet kleine Nadelchen ab und erstarrt schliesslich beim Erkalten zu einem dicken Brei. Man saugt ab und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um.

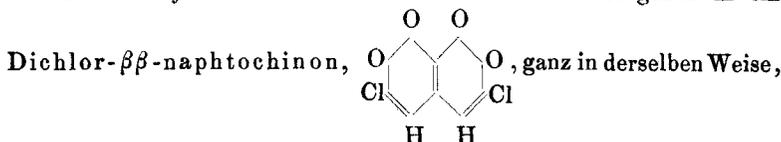
Das Tetrachlorid bildet feine lange Nadeln, welche bei 176° schmelzen, in Alkohol und heissem Eisessig ist es leicht löslich.

I. 0.1314 g lieferten 0.1884 g Kohlensäure und 0.0147 g Wasser.

II. 0.1099 g lieferten 0.2108 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{10}H_4Cl_4O_2$		Gefunden
C	40.26	39.86 pCt.
H	1.34	1.24 »
Cl	47.65	47.45 »

Durch Oxydation konnte dieses Tetrachlorid übergehen in ein



wie das Dichlor- β -naphtol von Zincke und Kegel in Monochlor- β -naphtochinon übergeführt worden ist. Allein alle Versuche, welche ich angestellt habe, um diesen für weitere Untersuchungen wichtigen Körper zu erhalten, ergaben ein negatives Resultat. Oxydation tritt sowohl mit Salpetersäure als auch mit Chromsäure ein, aber die entstehenden Producte waren stets harziger Natur und konnte ein einheitlicher Körper nicht abgeschieden werden.

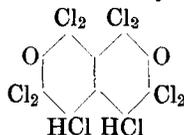
Acetylverbindung. Weisse bei 196° schmelzende Nadeln, in Alkohol und in Eisessig leicht löslich.

I. 0.2567 g lieferten 0.4096 g Kohlensäure, die Wasserbestimmung verunglückte.

II. 0.1692 g lieferten 0.2553 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{14}H_8Cl_4O_4$		Gefunden
C	43.97	43.51 pCt.
H	2.00	— «
Cl	37.17	37.29 «

Dekachlor-2.7-diketohydronaphtalin,



Dieses Ketchlorid, das einzige, welches ich bis jetzt aus dem Dioxynaphtalin gewinnen konnte, ist das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf die Dioxyverbindung. Zur Darstellung desselben leitet

man andauernd (2–3 Tage) einen langsamen Strom von Chlor in die essigsäure Lösung (1 : 10) des Dioxynaphtalins; das zunächst sich auscheidende Dichlorderivat löst sich später wieder auf und die anfangs dunkle Flüssigkeit wird heller; ist sie vollständig mit Chlor gesättigt, so bleibt sie verschlossen etwa 8 Tage an einem kühlen Orte stehen, es setzen sich dann an den Wandungen des Gefäßes grosse farblose Krystalle ab, von welchen die Flüssigkeit abgegossen wird, um nochmals mit Chlor behandelt zu werden. Beim Stehen findet wieder Abscheidung statt und diese Operationen werden so lange wiederholt, bis die stark chlorhaltige Flüssigkeit keine Krystalle mehr absetzt, dann erst lässt man verdunsten, wobei noch ziemlich viel des Dekachlorids gewonnen wird, aber verunreinigt mit einem braunen Oel, welches durch Abpressen entfernt wird. Die erhaltenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Aether-Benzin gereinigt; man erhält so schön ausgebildete, farblose octaëdrische Krystalle, welche unter stürmischer Zersetzung bei 200° schmelzen. In Alkohol, Eisessig und Benzin ist die Verbindung ziemlich schwer löslich.

I. 0.2252 g lieferten 0.1949 g Kohlensäure und 0.0114 g Wasser.

II. 0.2313 g lieferten 0.6514 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{10}H_2Cl_{10}O_2$	Gefunden
C	23.59	23.61 pCt.
H	0.39	0.56 «
Cl	69.74	69.64 «

Einen directen Beweis für die angenommene Constitution der Verbindung, deren Entstehung oben erklärt worden ist, habe ich nicht erbringen können, alle die charakteristischen Reactionen, welche das

Ketochlorid C_6H_4 $\left\{ \begin{array}{l} CCl_2 - CO \\ | \\ CHCl - CCl_2 \end{array} \right.$, mit welchem das Dekachlorid ver-

glichen werden kann, auszeichnen, bleiben hier aus oder führen zu unpraktischen Producten. Nur die Reduction mit Zinnchlorür verläuft glatt, sie führt, wie schon erwähnt, zu einem Tetrachlordioxy-naphtalin, während man im Hinblick auf das Verhalten des Pentachlor- β -Keto-hydronaphtalins eine Hexachlorverbindung erwarten durfte.

Schwefligsaures Natron führt keine Reduction herbei, sondern nur Abspaltung von Salzsäure, man erhält ein Product, welches sich auch durch Einwirkung von essigsäurem Kali darstellen lässt; es schmilzt bei 220°, zeigt alle Eigenschaften einer reinen Substanz, gab aber bei der Analyse Zahlen, aus welchen sich eine einigermaassen wahrscheinliche Formel nicht berechnen lässt.

2.7-Dianilidonaphthalin.
(2.7-Phenylamidonaphthalin.)



Die Darstellung dieser Verbindung geschah durch Erhitzen des Dioxynaphthalins mit Chlorcalcium und Anilin, angewandt wurden 4 Theile Chlorcalcium und doppelt so viel Anilin als die Theorie erfordert. Die Temperatur wurde bis auf 280—290° gesteigert und die Einwirkung 18 Stunden andauern gelassen.

Der dunkle Röhreninhalt wird zunächst, um Chlorcalcium zu entfernen, mit Wasser ausgekocht, die zurückbleibende braune Masse mit Alkali ausgezogen, um unverändertes Dioxynaphthalin resp. das Oxymonoanilid in Lösung zu bringen, dann in Alkohol gelöst und andauernd mit Thierkohle gekocht. Ein Theil der Verunreinigungen wird so entfernt und gelingt die völlige Reinigung nunmehr leicht durch fractionirte Fällung mit Wasser und Umkrystallisiren der reineren Fractionen aus heissem Benzol.

Farblose, glänzende Blättchen, welche bei 168° schmelzen.

I. 0.1668 g Substanz lieferten 0.5212 g Kohlensäure und 0.0889 g Wasser.

II. 0.1826 g Substanz lieferten 14.4 ccm Stickstoff bei 10.5° und 748 mm Druck.

	Ber. für C ₂₂ H ₁₈ N ₂	Gefunden
C	85.16	85.21 pCt.
H	5.80	5.92 »
N	9.03	9.27 »

Acetylverbindung. Die Verbindung nimmt leicht 2 Acetylgruppen auf, welche natürlich an Stelle der beiden Wasserstoffatome in die beiden Imidgruppen treten. Man kocht einige Zeit mit Essigsäureanhydrid, giesst in Wasser und reinigt durch Umkrystallisiren mit heissem Alkohol.

Kleine, etwas gelblich gefärbte Krystalle, welche bei 197.5° schmelzen.

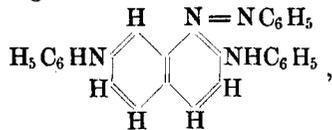
I. 0.2526 g lieferten 0.7299 g Kohlensäure und 0.1274 g Wasser.

II. 0.2578 g lieferten 15.8 ccm Stickstoff bei 10° und 743 mm Druck.

	Ber. für C ₂₆ H ₂₂ N ₂ O ₂	Gefunden
C	79.18	79.09 pCt.
H	5.58	5.60 »
N	7.10	7.17 »

Benzolazoverbindung. Wie das Dioxynaphthalin, so nimmt auch das daraus dargestellte Dianilidoderivat nur einen Azorest auf, wenn

es mit Diazosalzen zusammengebracht wird; mit Diazobenzolchlorid entsteht die Verbindung:



welche durch überschüssiges Diazosalz nicht verändert wird. Dieselbe bildet, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, kleine bräunliche Nadelchen.

0.1945 g lieferten 21.8 ccm Stickstoff bei 10° und 745 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4$

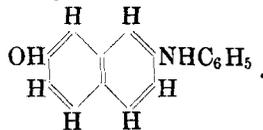
Gefunden

N 13.52

13.17 pCt.

2.7-Oxyanilidonaphtalin.

(2.7-Oxyphenylnaphtylamin.)



Diese Verbindung entsteht in kleiner Menge bei der oben beschriebenen Darstellung des Dianilidonaphtalins und geht beim Reinigen desselben in die alkalische Flüssigkeit über, man fällt mit Salzsäure aus und reinigt durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren aus einer Mischung von Benzin und Benzol.

Kleine, etwas gefärbte Nadelchen, welche bei 163° schmelzen, in Eisessig, Alkohol und Benzol leicht löslich.

0.1521 g lieferten 8.2 ccm Stickstoff bei 9° und 730 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}$

Gefunden

N 5.95

6.22 pCt.

79. Robert Demuth und Victor Meyer: Ueber die von E. Guinochet beschriebene „isomere Carballylsäure“.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Vor Kurzem¹⁾ theilte E. Guinochet mit, dass durch 36-stündiges Erhitzen von Aconitsäure mit 4 Atomen Brom auf 115—120° eine Tribromcarballylsäure entstehe, welche bei der Entbromung mittelst Natriumamalgams eine neue, von der Carballylsäure in jeder Hinsicht verschiedene, aber ihr gleich zusammengesetzte Säure²⁾ gebe. Da

¹⁾ Compt. rend. 108, 300.

²⁾ Compt. rend. 108, 906.