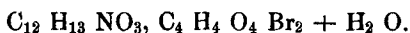


Saures dibrombernsteinsaures Cotarnin,



Gef. Proc.: Br 31.44; ber. Proc.: Br 31.20.

Auch mit Cinchonin, Narkotin und Asparagin wurden ähnliche Versuche zur Spaltung des Fumarsäuredibromids ohne Erfolg ausgeführt. Trotzdem halte ich die Frage nach der Spaltbarkeit des Fumarsäuredibromids noch keineswegs für erledigt, und werde diese Versuche, sowie solche an ähnlichen Säuren, weiter fortsetzen.

Bei dieser Arbeit bin ich von meinen Assistenten Dr. H. Sachse und A. Hartmann aufs Eifrigste unterstützt worden, wofür ich denselben meinen besten Dank sage.

Organ. Labor. d. Technisch. Hochschule zu Berlin.

## 50. J. Sachs: Ueber Substitutionsproducte des Naphtyläthers.

(Eingegangen am 2. Februar.)

Vom  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtyläther,  $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{O}$ , erhält man leicht schön krystallisirende Substitutionsproducte. Da ich einige derselben vom farbtheoretischen Gesichtspunkte weiter verfolgen möchte, theile ich hier kurz die bisher gewonnenen Resultate mit.

Dichlor- $\beta$ -dinaphtyloxyd,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}$ .

1 Theil  $\beta$ -Dinaphtyloxyd wird mit 4—5 Theilen Phosphorpentachlorid auf dem Drahtnetz bis zur Beendigung der Reaction erhitzt, das gebildete Phosphoroxychlorid abdestillirt, und die grau gefärbte Reaktionsmasse mit heissem Wasser ausgekocht. Aus Benzol krystallisirt der Rückstand analysenrein in schönen wasserhellen farblosen Prismen, die bei  $128^\circ$  schmelzen. Das Dichlor- $\beta$ -dinaphtyloxyd ist in Benzol leicht, in Eisessig schwerer löslich.

Analyse: Gefunden Proc.: C 70.99, H 3.82, Cl 20.68; ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}$  Proc.: C 70.79, H 3.54, Cl 20.94.

Dibrom- $\beta$ -dinaphtyloxyd,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$ .

Zu einer Lösung des  $\beta$ -Dinaphtyloxydes in Schwefelkohlenstoff lässt man so lange Brom tropfen, bis die Farbe desselben nicht mehr verschwindet. Die nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs erhaltenen Krystalle des Dibrom- $\beta$ -dinaphtyloxyds reinigt man durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Benzol. Hierbei scheiden sich derbe, durchsichtige Prismen ab, die Krystallbenzol enthalten, bei  $89^\circ$  schmelzen und an der Luft nach einiger Zeit verwittern.

Analyse: Gefunden Proc.: Krystallbenzol 21.4; ber. für  $2\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O} + 3\text{C}_6\text{H}_6$  Proc.: Krystallbenzol 21.3.

Durch Erwärmen der benzolhaltigen Krystalle bis zum constanten Gewicht auf  $80^{\circ}$  erhält man die benzolfreie Verbindung, die den Schmelzpunkt  $132^{\circ}$  besitzt.

Analyse: Gefunden Proc.: C 56.09, H 3.00, Br 37.16; ber. für  $C_{20}H_{12}Br_2O$  Proc.: C 56.07, H 2.80, Br 37.38.

Dinitro- $\beta$ -dinaphtyloxyd,  $C_{20}H_{12}(NO_2)_2O$ .

1 Theil  $\beta$ -Dinaphtyloxyd wird in 12 Theilen Eisessig aufgelöst, die Lösung auf  $80 - 90^{\circ}$  erwärmt und mit 8 Theilen Salpetersäure (spec. Gew. 1.45) versetzt. Zur Beendigung der Reaction erwärmt man die Lösung noch einige Zeit auf dem Wasserbade, und verdünnt darauf mit Wasser. Der dabei ausgeschiedene Niederschlag wird aus Eisessig umkrystallisirt. Das Dinitro- $\beta$ -dinaphtyloxyd bildet gelbe, undeutliche Nadeln, schmilzt bei  $145^{\circ}$  und ist leicht in Aceton, dagegen schwer in Eisessig löslich.

Analyse: Gefunden Proc.: C 66.41, H 3.59, N 7.89; ber. für  $C_{20}H_{12}(NO_2)_2O$  Proc.: C 66.66, H 3.33, N 7.77.

Bei etwas verändertem Nitriren erhält man eine andre Nitroverbindung, nämlich

Hexanitro- $\beta$ -dinaphtyloxyd,  $C_{20}H_8(NO_2)_6O$ ;

1 Theil  $\beta$ -Dinaphtyloxyd wird unter Abkühlung in 12 Theile rauchende Salpetersäure (spec. Gewicht 1.52) eingetragen. Nach beendeter Reaction verdünnt man die Lösung mit kaltem Wasser, wobei sich ein flockiger, gelber Niederschlag ausscheidet; derselbe wird einige Male aus Essigäther umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise einen gelben krystallinischen Körper, der bei  $270^{\circ}$  sich zersetzt, ohne dabei zu schmelzen, in Alkohol und Eisessig sehr schwer, leicht dagegen in Essigäther sich löst.

Analyse: Gefunden Proc.: N 15.9; ber. für  $C_{20}H_8(NO_2)_6O$  Proc.: N 15.5.

Dibromdinitro- $\beta$ -dinaphtyloxyd,  $C_{20}H_{10}Br_2(NO_2)_2O$ .

Wird aus Dibrom- $\beta$ -dinaphtyloxyd in genau derselben Weise gewonnen wie das Dinitro- $\beta$ -dinaphtyloxyd aus dem  $\beta$ -Dinaphtyloxyd, und durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Die Verbindung bildet gelbe undeutliche Prismen vom Schmelzpunkt  $87^{\circ}$  und ist leicht in Alkohol und Eisessig löslich.

Analyse: Gefunden Proc.: N 5.8, Br 30.8; ber. für  $C_{20}H_{10}Br_2(NO_2)_2O$  Proc.: N 5.4, Br 30.57.

Dichlordinitro- $\beta$ -dinaphtyloxyd,  $C_{20}H_{10}Cl_2(NO_2)_2O$ .

Aus Dichlor- $\beta$ -dinaphtyloxyd in derselben Weise erhalten, bildet eine orangegelbe krystallinische Verbindung vom Schmelzpunkt  $76^{\circ}$  die in Eisessig und Alkohol löslich ist.

Analyse: Gefunden Proc.: N 6.1, Cl 16.18; ber. für  $C_{20}H_{10}Cl_2(NO_2)_2O$  Proc.: N 6.5, Cl 16.5.

Dibrom- $\alpha$ -dinaphtyloxyd,  $C_{20}H_{12}Br_2O$ .

Wendet man beim Bromiren statt des  $\beta$ -Dinaphtyloxydes das entsprechende  $\alpha$ -Derivat an, so erhält man nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol schöne, wasserhelle Krystalle des Dibrom  $\alpha$ -dinaphtyloxydes welche, im Gegensatz zur  $\beta$ -Verbindung kein Krystallbenzol enthalten, bei  $158^\circ$  schmelzen und in kaltem Benzol, sowie heissem Eisessig löslich sind.

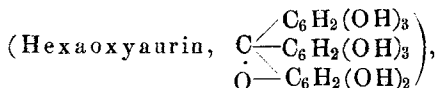
Analyse: Gef. Proc.: C 55.80, H 3.01, Br 37.19; ber. für  $C_{20}H_{12}Br_2O$  Proc.: C 56.07, H 2.80, Br 37.38.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

51. N. Caro: Ueber das Trioxyaurin aus Brenzkatechin.

(Eingegangen am 2. Februar).

In zwei früheren Mittheilungen<sup>1)</sup> habe ich im Anschluss an die zuerst von Geigy<sup>2)</sup> dargestellte beizenfärbende Aurintricarbonsäure zahlreiche Aurincarbonsäuren mit variirenden Carboxyl- und Hydroxylzahlen dargestellt und gezeigt, dass diese Carbonsäuren, solange sie ein Carboxyl und Hydroxyl in Orthostellung besitzen, unabhängig von der Anzahl der Carboxyle, wenn auch bei Verringerung derselben schwächer, beizenfärbend sind. Ferner hatte ich ein von der Pyrogallussäure sich ableitendes Pyrogallaurin



dargestellt und nachgewiesen, dass hier trotz des Nichtvorhandenseins von Carboxylgruppen, die beizenfärbende Eigenschaft schon durch drei Gruppen von benachbarten Hydroxylen erreicht wird. — Zur Vervollständigung dieses Gedankenganges blieb noch der Nachweis übrig, dass auch bereits ein Trioxyaurin, welches sich vom Brenzkatechin ableitet und daher zwei Gruppen von je zwei ortho-gestellten Hydroxylen besitzt, beizenfärbend wird, im Gegensatz zu dem aus Resorcin entstehenden Trioxyaurin (Resaurin von Nencki und Schmid), welches die gleiche Zahl von Hydroxylgruppen aber nicht in Orthostellung hat, und von dessen vollständigem Unvermögen Beizen anzufärben ich mich überzeugt hatte. Zu diesem Zwecke versuchte ich zunächst wieder von dem Zwischenproduct, dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 939 und 2671.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 49970.