

108. Gustavo Andreoni und Rud. Biedermann: Umwandlung des Naphtylamins in Nitronaphtol.

(Vorläufige Mittheilung).

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. CXLIII; vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Wir haben aus Naphtylamin zunächst Acetonaphtylamin dargestellt, indem wir ersteres so lange mit Eisessig kochten, bis die Masse nach dem Erkalten erstarrte. Die Analyse des Körpers ergab folgendes Resultat:

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	77.83	78.16
Wasserstoff	5.94	5.49

Den Schmelzpunkt des Körpers fanden wir bei 159° liegend.

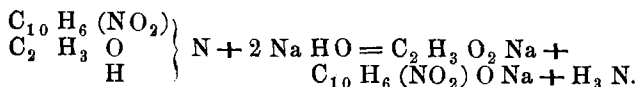
Hr. Rother¹⁾ hat durch Behandeln des Acetonaphtylamins mit kalter rauchender Salpetersäure ein Dinitroproduct gewonnen. Uns gelang es, auch das Mononitroacetonaphtylamin zu erhalten, indem wir das Acetonaphtylamin in Eisessig lösten und in die braunviolette Flüssigkeit langsam und ohne Erwärmen rauchende Salpetersäure tropfen liessen, bis die Lösung gelbroth geworden war. Nach einiger Zeit schieden sich dann schöne hellgelb gefärbte Krystallnadeln ab, und aus der Mutterlauge wurde durch Wasser noch eine reichliche Menge desselben Körpers gefällt. Derselbe ist sehr leicht löslich in Eisessig, etwas weniger leicht in Alkohol und Aether; heisses Wasser löst ihn in geringem Grade; in kaltem ist er so gut wie unlöslich. Um ihn zu reinigen, krystallisirten wir ihn aus Eisessig um und darauf, um anhängenden Eisessig vollständig zu entfernen, zu wiederholten Malen aus Alkohol. Immerhin ist es schwierig, ihn vollständig von beigemengtem Acetonaphtylamin zu befreien. So erhielten wir ihn in schönen hellgelben Prismen, die den Schmelzpunkt 171° zeigten.

Mehrfache Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmungen liessen es unentschieden, ob der Körper die Gruppe NH_2 oder statt dessen OH enthält, deren Austausch unter dem Einfluss der rauchenden Salpetersäure nicht unmöglich erschien. Eine volumetrische Stickstoffbestimmung ergab indessen 12.68 pCt. Stickstoff, während die Rechnung für Mononitroacetonaphtylamin 12.17 pCt. verlangt, so dass der Körper mithin als letzteres anzusprechen ist.

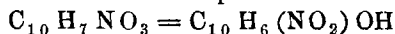
Wie man nun aus dem Nitroacetanilid durch Kochen mit Alkali Nitranilin erhält, so versuchten wir, aus dem beschriebenen Körper durch Kochen mit Natronlauge Nitronaphtylamin darzustellen, um die so gewonnene Nitrobase mit der durch Reduction des Dinitronaphtalins erzeugten zu vergleichen.

¹⁾ Zeitschr. Chem. 1871, 722.

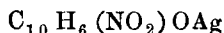
Wurde der Körper mit einigermassen concentrirter Natronlauge gekocht, so löste er sich bald mit rother Farbe. Beim Kochen war aber merkwürdiger Weise reichliche Ammoniakentwicklung zu bemerken, und es liess sich kaum bezweifeln, dass die Reaction nach der folgenden Gleichung verlaufen war:



Sobald die Ammoniakentwicklung nachgelassen hatte, wurde durch Säurezusatz eine schmutzig-grüne Fällung hervorgerufen. Beim Behandeln derselben mit siedendem Wasser blieben geringe Mengen einer harzartigen Substanz zurück und die wässrige Lösung setzte beim Erkalten zu Flocken vereinigte Nadeln eines sehr schönen goldgelben Körpers ab, welcher durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser im Zustande vollendeter Reinheit erhalten wurde. Ausser in Wasser ist er in Alkohol und mit grosser Leichtigkeit in Essigsäure löslich. Mit Ammoniak und fixen Alkalien liefert er leicht lösliche Verbindungen von dunkel orangerother Farbe. In der Lösung des Ammoniums Salzes rufen Barium- und Eisensalze rothe, resp. gelbe Niederschläge hervor. Silbernitrat fällt ein carmoisinrothes Pulver, das in Wasser ziemlich unlöslich ist. Die Analyse dieses Silbersalzes zeigte, dass der durch Alkalien aus dem Nitroacetonaphthylamin entstehende Körper in der That Mononitronaphtol



ist. Der Formel



entsprechen folgende Werthe

	Theorie.	Versuch.
Silber	36.48	36.60
Stickstoff	7.41	7.58

Das Mononitronaphtol ist zuerst von Hrn. Dusart¹⁾ unter den Namen Nitronaphtalinsäure und Nitroxynaphtalinsäure beschrieben worden. Dusart stellte den Körper auf die Weise dar, dass er Nitronaphtalin bei Gegenwart von Aetzkali und Aetzkalk durch Sauerstoff oxydirte. Er giebt den Schmelzpunkt als bei 100° liegend an. Die Hrn. Darmstädter und Nathan²⁾, die denselben Körper später bearbeitet haben, fanden den Schmelzpunkt bei 151—152°. Unser Mononitronaphtol, dessen Eigenschaften im Uebrigen mit denen der Dusart'schen und der Darmstädter'schen Verbindung übereinstimmen, schmilzt bei 164°, bei welcher Temperatur es eine dunkle Farbe annimmt.

¹⁾ Dusart, Compt. rend. LII, 1183.

²⁾ Darmstädter u. Nathan, Jahresber. 1861, 644

Die Umwandlung des Nitracetonaphtylamins in Nitronaphtol ist nicht ohne Interesse, insofern sie ein neues Beispiel liefert, wie die Metamorphose einer Verbindung durch die Einführung einer gewissen Gruppe in das Molecul in unerwarteter Weise modificirt werden kann. Bekanntlich hat Hr. Salkowsky¹⁾ gezeigt, dass sich in Benzolderivaten, welche durch Ammoniak keinerlei Veränderung erleiden, nach der Nitrirung die Methoxylgruppen mit Leichtigkeit gegen den Rest des Ammoniaks austauschen. In ganz ähnlicher Weise sehen wir in dem beschriebenen Falle ein Amin, welches man ohne Veränderung mit Alkali zum Schmelzen erhitzen kann, sich nach der Einführung der Nitrogruppe — allerdings aber auch der Acetylgruppe — unter Ammoniakentwicklung zerlegen, indem der Wasserrest an die Stelle des Ammoniakfragmentes tritt.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass wir uns vorbehalten, die hier beschriebene Reaction bei der Umbildung anderer Nitramidverbindungen aufzusuchen²⁾.

109. Georg A. Smyth: Ueber die Sulfosäuren der Methylaniline.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CXLIV.)

Bis jetzt sind die Sulfosäuren secundärer und tertiärer aromatischer Monamine nicht dargestellt worden. Die Leichtigkeit, mit welcher man sich im Augenblick Methylanilin und Dimethylanilin, seit-

¹⁾ Salkowsky, diese Berichte VI, 14.

²⁾ Wer zum Oeffteren Nitranilin — durch Acetyliren des Anilins und Behandlung des nitrirten Acetanilins mit Alkalien dargestellt hat, wird sich erinnern, wie gering mitunter die Ausbeute an Nitrobase ist. Es wäre denkbar, dass hier theilweise wenigstens eine der von den HH. Andreoni und Biedermann für die entsprechende Naphtylaminverbindung beobachtete Umbildung stattfände. Von ganz besonderem Interesse erscheint es, das aus Dinitrobenzol entstehende Nitranilin in dieser Richtung zu untersuchen, insofern dasselbe, wenn sich vielleicht durch Umwandlung in die Acetverbindung und Behandlung derselben mit Alkalien die Hydroxylgruppe an die Stelle der Amidogruppe schieben liesse, das dritte Nitrophenol, welches bisher fehlte, aber ganz neuerdings nach einer der Gesellschaft gleichzeitig vorliegenden Notiz von Hrn. Post beobachtet worden ist, würde erhalten lassen. Die Möglichkeit einer solchen Umwandlung gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch einige Versuche, welche Hr. Brückner im hiesigen Laboratorium angestellt hat. Nach seinen Beobachtungen verwandelt sich nämlich das aus Dinitrobenzol dargestellte Nitranilin durch Ueberführung in die Azoverbindung und nachträgliche Behandlung derselben mit Säuren in einen flüchtigen Körper, welcher, der Analyse des Silbersalzes nach, die Zusammensetzung des Mononitrophenols zeigt, in seinen Eigenschaften aber von den beiden bekannten Nitrophenolen abweicht. Leider ist die Ausbeute an dieser Verbindung eine geringe und Hr. Brückner will daher versuchen, ob sich mit Hilfe des von den HH. Andreoni und Biedermann beschriebenen Verfahrens die Umbildung des Nitranilins mit grösserer Leichtigkeit bewerkstelligen lässt.