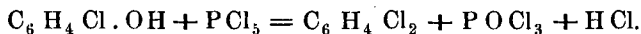
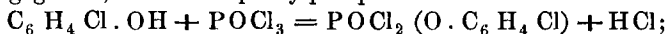


ein, erhitzt man aber längere Zeit, so wird Phosphoroxychlorid und Bichlorbenzol gebildet.

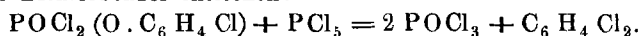
Dem in der früheren Mittheilung über den Mechanismus der Einwirkung des Phosphorchlorids auf das Phenolparasulfat Mitgetheilten muss also jetzt ergänzend Folgendes beigelegt werden. Wenn erst, unter Abspaltung von Thionylchlorid Chlorphenol erzeugt worden ist, so kann ein Theil dieses Chlorphenols mit Phosphorsuperchlorid direkt Bichlorbenzol liefern:



die Hauptmenge wird indess von dem vorhandenen Phosphoroxychlorid so angegriffen, dass Chlorphenylphosphorsäurechlorid entsteht:



aus diesem kann dann durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid wieder Bichlorbenzol entstehen:



dass die Chlorphenylphosphorsäure bei Einwirkung von Wasser sehr leicht Zersetzung erfährt, ist oben schon erwähnt worden; dabei wird Phosphorsäure und Monochlorphenol gebildet, und es ist dieser leichten Zersetzbarkeit zuzuschreiben, dass die Chlorphenolphosphorsäure stets einen phenolartigen Geruch besitzt. Durch Erhitzen von Chlorphenylphosphorsäure mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren konnten leicht grössere Mengen dieses Monochlorphenols erhalten werden. Es zeigte den Siedepunkt 217° und schmolz bei $88^{\circ}.5-89^{\circ}$, ist also offenbar identisch mit dem direkt aus Phenol darstellbaren gewöhnlichen Monochlorphenol, aus welchem Petersen durch Schmelzen mit Kalihydrat Hydrochinon dargestellt hat. Diese Beobachtung ist im Widerspruch mit der von mir früher gemachten, nach welcher beim Schmelzen von Phenolparasulfat mit Kali Resorcin gebildet wird. Ich muss übrigens bekennen, dass mir meine frühere Beobachtung schon seit lange zweifelhaft erscheint, und dass diese Zweifel mich veranlasst haben, die früheren Versuche wieder aufzunehmen.

257. C. Liebermann und Aug. Dittler: Ueber die isomeren α - und β -Derivate des Naphtalins.

Um Anhaltspunkte über die Stellung zu gewinnen, welche in den mit α und β bezeichneten isomeren Monosubstitutionsprodukten des Naphtalins die substituierende Gruppe einnimmt, hatte der Eine von uns früher Hr. Rother ¹⁾ veranlasst, das damals unbekanntes ²⁾ Acet-

¹⁾ Diese Ber. 1871, 850.

²⁾ Seitdem hat Hr. Tommasi (*Bullet. d. l. soc. chimique*, Mai 1873) das Acetnaphtalid von Neuem, jedenfalls ohne Kenntniss der Rother'schen Arbeit beschrieben.

naphthalid darzustellen und gewisse Derivate desselben zu untersuchen. Leider wurde die Endabsicht durch den baldigen Abgang Hrn. Rother's von hiesigem Laboratorium nicht erreicht; es wurde aber damals gezeigt, dass ein in das, bekanntlich zu den α -Derivaten gehörende Acetnaphthalid eintretendes Bromatom ebenfalls eine der α -Stellungen des Naphthalins einnimmt. In neuester Zeit wurden wir zur Wiederaufnahme dieser Versuche durch das von den HH. Andreoni und Biedermann ¹⁾ aufgefundene Mononitroacetnaphthalid veranlasst, welcher uns als ein sehr geeigneter Ausgangspunkt zur Lösung der obigen Frage erschien. Wir hatten vorher in Erfahrung gebracht, dass die genannten Herren in der von uns einzuschlagenden Richtung ihre Versuche fortzusetzen nicht beabsichtigten.

Die von uns versuchte Beweisführung geht von der Erlenmeyer-Graebe'schen Naphthalinformel und der Merz'schen Annahme aus, dass die Verschiedenheit der isomeren Naphthalinmonosubstitutionsprodukte auf der verschiedenen Stellung der ersetzten Wasserstoffe zu den nur mit Kohlenstoff verbundenen Kohlenstoffatomen beruhe. Als α -Mono-Substitutionsprodukte werden diejenigen bezeichnet, welche von der α -Naphthalinmonosulfosäure ausgehend durch einfachen Austausch der substituierenden Gruppen in einander überführbar sind, wie dies Wichelhaus schon früher ²⁾ gethan hat.

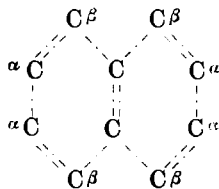
Gelingt es nachzuweisen, dass eine in ein α -Derivat des Naphthalins substituierend eingetretene Gruppe

1) sich in demselben Benzolkern wie die schon vorhandene befindet,

2) ebenfalls die α -Stellung einnimmt,

3) der zuerst vorhandenen benachbart steht,

so ist damit die α -Stellung, wie sie die Zeichnung angiebt, bewiesen,



oder die α -Derivate sind diejenigen, in welchen die substituierende Gruppe an einem der, von der dichteren Kohlenstofflagerung entferntesten Kohlenstoffatome sich befindet.

Wäre nämlich die in unserer Figur mit β bezeichnete die wahre α -Stellung, so könnten die beiden in einem Kern substituirt Gruppen

¹⁾ Diese Ber. 1873, 842.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 152, S. 314.

nicht benachbart, sondern müssten in der gegenseitigen Stellung 1 : 4 sein.

Im Folgenden geben wir die von uns ausgeführten Versuche.

Während Andreoni und Biedermann angeben, dass es ihnen nicht gelungen sei, durch Kochen mit Natronlauge die Acetylgruppe aus dem Nitroacetnaphtalid $(C_{10}H_6(NO_2) \cdot N \overset{H}{\underset{CO}{\parallel}} \cdot CH_3)$ zu entfernen ohne sogleich auch die Amidgruppe durch Hydroxyl zu ersetzen und zum Mononitronaphtol ¹⁾ zu gelangen, ist uns dieser Austausch durch einstündiges Kochen mit alkoholischem Kali geglückt. Auch hier geht unter Ammoniakentwicklung ein Theil der Substanz in Nitronaphtol über. Beide Verbindungen sind leicht zu trennen, indem Wasserzusatz zur alkoholisch alkalischen Lösung das Amid ausfällt, während das Naphtol gelöst bleibt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Nitronaphtylamin leicht rein in langen orangegelben, oft gruppenweis gestellten Nadeln.

Nitronaphtylamin $C_{10}H_6 \overset{NH_2}{\underset{NO_2}{\parallel}}$ schmilzt bei 191^o, ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol, besitzt ein grosses Färbevermögen und färbt Wolle intensiv pikringelb. Es bildet keine Salze mehr, denn obwohl es sich beim Erwärmen in Salpetersäure stärker als in Wasser löst, so fällt es beim Erkalten doch wieder unverändert heraus. Es ist isomer mit dem von Beilstein und Kuhlberg ²⁾ aus Binitronaphtalin (vom Schmelzpunkt 212^o) dargestellten Nitronaphtylamin, welches bei 118—119^o schmilzt. Vom Nitroacetnaphtalid, mit dem es seiner Darstellung nach gemengt sein könnte, unterscheidet man es leicht dadurch, dass ein Tropfen sauren chromsauren Kalis die acetylierte Verbindung unverändert lässt, während aus dem Nitronaphtylamin grüne Flocken gefällt werden.

Beim Behandeln seiner concentrirten alkoholischen Lösung mit salpetriger Säure gelangt man nicht zu einem auf glattem Wege Nitronaphtalin liefernden Diazoderivat. Es scheidet sich eine aus kochendem Xylol umkrystallisirbare rothviolette Verbindung aus, wie sie Griess ähnlich bei Behandlung des Naphtylamins als Nebenprodukt und später Martius beobachtet hat, welche sich durch ihre prachtvoll blaue Lösung in concentrirter Schwefelsäure auszeichnet.

¹⁾ Der leichte Austritt von stickstoffhaltigen Gruppen aus den höheren Gliedern der aromatischen Reihe scheint überhaupt mit grosser Leichtigkeit zu erfolgen. So hat der Eine von uns vor längerer Zeit beobachtet, dass Binitroanthrachinon beim Kochen mit Kali unter Ammoniakentwicklung den grössten Theil seines Stickstoffs verliert; Amidoanthrachinon und Naphtylamin gehen beim Glühen mit Zinkstaub fast glatt in Anthracen resp. Naphtalin über.

²⁾ Diese Ber. IV, S. 479.

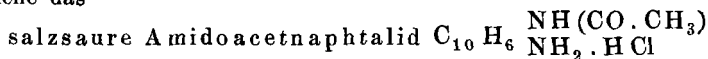
Hierin gleicht sie Piria's Naphtamein; sie scheint, der Analyse nach, das nitrirte Amidodinaphtylimid $C_{20}H_{23}(NO_2)_2N_3$ zu sein.

Leitet man unter Abkühlen salpetrige Säure in mit wässriger Salpetersäure angeschlammtes Nitronaphtylamin, so geht ein grosser Theil der Substanz in Lösung. Nach dem Filtriren wird die Lösung mit viel Alkohol gekocht, wobei sich Stickstoff entwickelt; beim Verdunsten des Alkohols scheidet sich Nitronaphtalin in öligen, bald erstarrenden Tropfen ab, die nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt, Zusammensetzung und alle Eigenschaften des bekannten (α) Nitronaphtalins zeigen.

Die Nitrogruppe verhält sich also beim Eintritt in das Acetnaphtalid in Bezug auf den Ort der Substitution genau wie das Brom; sie nimmt die α -Stelle ein.

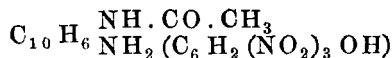
Auch Beilstein-Kuhlberg's isomeres Nitronaphtylamin (aus Binitronaphtalin) giebt α -Nitronaphtalin.

Mit Zinn und Salzsäure lässt sich Nitroacetnaphtalid leicht reduciren. Die Zinnchlorürdoppelverbindung wurde unter kochendem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Zuerst schieden nach dem Abfiltriren des Schwefelzinns sich beim Erkalten lange weisse Nadeln aus, welche das

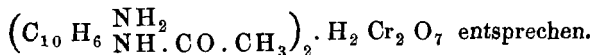


sind. Die Basis bildet einsäurige Salze. Mit saurem chromsaurem Kali giebt sie in concentrirteren, mit Pikrinsäure schon in viel verdünnteren einen gelben Niederschlag. In stark sauren Lösungen sind die Salze unlöslich.

Das pikrinsaure Salz kann durch Umkrystallisiren des Niederschlags aus kochendem Wasser leicht gereinigt werden, es bildet hübsche gelbe, schwerlösliche Nadeln und besitzt die Zusammensetzung:



Das chromsaure, in derselben Weise behandelt, erscheint in orangefarbenen Nadeln, welche bei 100° der Formel:



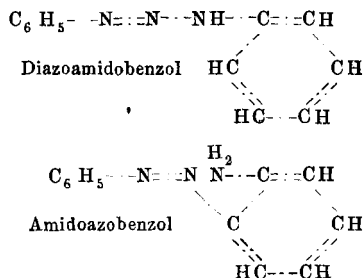
Durch Kochen mit verdünntem Alkali wird aus dem salzsauren Salz nicht allein die Base frei, sondern auch die Acetylgruppe leicht abgespalten und Biamidonaphtalin erhalten.

Diese Abspaltung vollzieht sich auch schon beim Eindampfen der salzsauren Lösung an einem grossen Theil des Produkts, so dass man meist die acetylrte Verbindung nur in geringer Menge erhält. Das salzsaure, salpeter- oder schwefelsaure Salz des Biamidonaphtalins erhält man in weissen, silberglänzenden Krystallschuppen beim Zusatz dieser Säuren zur Base.

Das Biamidonaphtalin (Naphtylendiamin) ist eine zwei-säurige Basis. Ihr salzsaures Salz ist $C_{10}H_6 \begin{matrix} NH_2 \cdot HCl \\ NH_2 \cdot HCl \end{matrix}$ zusammengesetzt. Sie gleicht in der Zusammensetzung der Salze, dem Ausfallen mit Säuren, der Krystallform, der Art sich zu oxydiren und andern Eigenschaften sehr dem von Perkin¹⁾ aus Azodinaphtyl-diamin mit nascirendem Wasserstoff, nicht dem von Hollemann²⁾ aus Binitronaphtalin dargestellten Biamidonaphtalin. Mit den von Aguiar³⁾ aus α - und β -Dinitronaphtalin erhaltenen Naphtyldiaminen war die Vergleichung bisher nicht möglich. Am auffallendsten ist die Oxydationsfähigkeit der Salze des Naphtylendiamins, die es auch sofort von der acetylrten Verbindung unterscheiden lässt. Während diese mit einer verdünnten Lösung von saurem chromsaurem Kalium gelbe Nadeln des chromsauren Salzes abscheidet, giebt Naphtylendiamin in den geringsten Spuren eine vergängliche, blattgrüne Färbung, in concentrirteren einen grünen Niederschlag, während zugleich heftiger Chinongeruch auftritt. In der That ist unser Naphtylendiamin, unzweifelhaft aus Anlass der gegenseitigen Stellung der Amidgruppen, mit dem Naphtochinon nahe verwandt. Dies ergibt sich schon daraus, dass die Base schon beim Eindampfen ihres salzsauren Salzes theilweise in das Letztere übergeht.

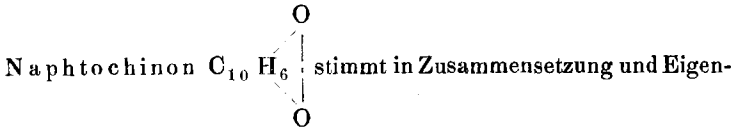
Versetzt man eine verdünnte Lösung des salzsauren Salzes mit dem gleichen Volum einer 1 Proc. Chromsäurelösung, so tritt schon in der Kälte heftiger Chinongeruch auf. Beim Kochen geht Naphtochinon in grosser Menge mit den ersten Wasserdämpfen über. Wir haben uns überzeugt, dass unter denselben Verhältnissen Naphtalin und Naphtylamin sich nicht verändern.

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 137, S. 359. — Wahrscheinlich sind beide Verbindungen identisch und die Azodi.....diamine (Kekule's Amidoazo..... Verbindungen) überhaupt 1:2 Derivate, da (siehe weiter unten) die NH_2 -Gruppen unsrer Verbindung die 1:2 Stellung haben. So würde sich folgende einfachste Umlagerungsweise der Diazoamido..... in die Amidoazo..... Verbindungen ergeben:



²⁾ Zeitschrift f. Chemie 1865, S. 555.

³⁾ Diese Ber. III, S. 27.



schaften vollkommen mit den Angaben Groves ¹⁾ überein; es schmilzt, sublimirt oder nicht, bei 125° und krystallisirt in massiven, schwefelgelben Krystallen aus Alkohol oder Aether beim Verdunsten des Lösungsmittels.

Das Hydrochinon krystallisirt in langen, weissen Nadeln von dem von Groves angegebenen Schmelzpunkt; es ist nur wenig empfindlich gegen Luft. Mit Schwefelsäure giebt Naphtochinon eine Sulfosäure, deren Barytsalz in orangegelben Nadeln krystallisirt; beim Verschmelzen mit Kali konnte daraus kein Naphtazarin erhalten werden ²⁾.

Groves, welcher das Naphtochinon durch Behandeln des Naphtalins in Eisessig mit Chromsäure darstellte, scheint nur kleine Mengen dieser Verbindung in Händen gehabt zu haben. Nach unserer Methode bildet es sich dagegen sehr reichlich und ist beim Abtreihen mit Wasserdampf sofort vollkommen rein; wir werden den Versuch demnächst quantitativ controlliren.

Diese Bildung des Naphtochinons stimmt mit der in der Phenylgruppe längst bekannten völlig überein. Im Geruch, im Aussehen der Flüchtigkeit, der Beständigkeit seines Hydrochinons, steht das Naphtochinon dem Benzolchinon so nahe und unterscheidet sich so weit von dem Anthrachinon, dass es in näherer Beziehung zu Ersterem als zu Letzterem zu stehen scheint.

Für uns war die Oxydation des Naphtochinons von grösstem Interesse, um daran nachzuweisen, ob die beiden substituierenden Gruppen der aus dem Nitroacetnaphtalid abgeleiteten Derivate in ein und demselben Benzolkern sich befinden. Wie zu erwarten, erhielten wir durch Eindampfen des Naphtochinons mit reiner Salpetersäure reichliche Mengen Phtalsäure. Bei dem bisher nur einmal angestellten Versuch wurden merkwürdigerweise nicht mehr als Spuren von Oxalsäure erhalten.

In dem Vorhergehenden haben wir durch den Nachweis, dass die Nitrogruppe des Nitronaphtylamins die α -Stellung einnimmt, durch Ueberführung des Naphtylendiamins in Naphtochinon, und durch die Umwandlung des Letzteren in Phtalsäure die drei, zur absoluten Bestimmung der α -Stellung im Naphtalin, eingangs aufgestellten Postu-

¹⁾ Ann. der Chem. u. Pharm. 167, 357.

²⁾ Wir werden das Naphtochinon, dessen Untersuchung Groves sich vorbehalten hat, natürlich nicht weiter bearbeiten und beabsichtigen nur noch zur Identificirung Dampfdichte und Krystallform zu bestimmen.

late erfüllt. Der einzige, nicht ganz einwurffreie Punkt liegt in der Verwendung des Chinons zur Bestimmung der 1:2 Stellung, wegen der bekannten Schwierigkeiten, welche die Entstehung des Chinons und die Aufklärung seiner Stellung in der Phenylreihe veranlassen. Was den ersteren Punkt anbetrifft, so haben wir bereits die reichliche Bildung des Naphtochinons in unserer Reaction hervorgehoben. In Bezug auf den zweiten halten wir es noch immer für sehr wahrscheinlich, dass das Benzolchinon die Stellung 1:2 besitzt. Wir werden aber noch auf einem andern Wege den Nachweis der benachbarten Stellung der Gruppen im Nitronaphtylamin zu führen versuchen, in der Hoffnung, so auch die Stellung der O-Atome im Chinon zu entscheiden.

Schliesslich wollen wir noch hervorheben, dass unsere Resultate mit denen Rother's, ferner mit den Beobachtungen V. Meyer's über den Eintritt substituierender, saurer Gruppen in Aminbasen, und endlich mit den von Wichelhaus über die α -Stellung der Naphtalinderivate von andern Gesichtspunkten aus geltend gemachten Anschauungen übereinstimmen.

Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

238. C. Liebermann: Zur Zersetzung des Rosanilins mit Wasser.

Vor einiger Zeit ¹⁾ habe ich gezeigt, dass beim Erhitzen des Rosanilins mit Wasser auf Temperaturen über 240° die Stickstoffatome dieser Verbindungen successive als Ammoniak eliminirt und durch gleichwertige Wasserreste ersetzt werden. Seitdem ist es mir gelungen das stickstofffreie Endprodukt der Reaction, welches ich damals von den stickstoffhaltigen Verbindungen nicht hatte isoliren können, in reinem Zustande darzustellen. Trotzdem habe ich die Arbeit zu dem gehofften theoretischen Abschluss nicht bringen können, und theile hier nur zur Vervollständigung meiner früheren Angaben die erlangten Resultate mit, da ich diese Untersuchung vorläufig nicht fortzusetzen gedenke.

Beim Arbeiten im kupfernen Digestor (Glasröhren explodirten stets), bildet sich die stickstofffreie Substanz bei und über 270° in etwas grösserer Menge. Sie wird von gleichzeitig entstehendem Phenol durch langes Kochen im Wasserdampf und von kohligen Nebenprodukten durch Auskochen mit Wasser getrennt, woraus sie sich beim Erkalten in schönen Krystallen, aber zugleich mit den früher erwähnten stickstoffhaltigen Verbindungen abscheidet. Von diesen befreit

¹⁾ Diese Berichte V, 114.