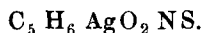


Zahlen beim quantitativen Spaltungsversuch) — das andere CN aber entweder am zweiten Aldehydrest als Pseudocyan oder vielleicht an dem beide Aldehydreste verkettenden NH angelagert sei; für letztere Annahme stimmt die ungemein leichte Zersetzung in Aldehyd und CNH.

Aehnlicher Natur wie diese Verbindung scheinen die bei Einwirkung von fertigem CNH auf Aldehydammoniak gefundenen Verbindungen von A. & H. Strecker, das Hydrocyanalidin  $C_9 H_{12} N_4$  und die noch unbenannte Base  $C_9 H_{15} N_5$  zu sein; da sich wenigstens aus der ersteren nach Angaben (Annal. d. Chem. 91, S. 349) durch  $AgNO_3$  ebenfalls  $AgCN$  und Aldehyd abspaltet. Verbindung mit  $HCl$  findet nur bei  $C_9 H_{15} N_5$  (Annal. d. Chem. 130. 217.) statt.

Ueber die Einwirkung von  $HCl$  auf CNK, CNSK und Aceton, die nach der für die obige Verbindung beschriebenen Darstellungsweise vorgenommen wurde, sei vorläufig kurz erwähnt, dass bei Anwendung von CNSK statt der Sauerstoffverbindung nicht ein dem Acetylharnstoff entsprechendes einfaches Additionsprodukt Acetylschwefelharnstoff erhalten wurde, sondern eine Verbindung von der Formel  $C_5 H_7 O_2 NS$ ;  $C_3 H_6 O + KCN + KSCN + H_2 O + 3HCl = 2KCl + NH_4 Cl + C_5 H_7 O_2 NS$ . Mit Säuren ( $HCl$ ) erhitzt spaltet sich  $CO_2$ ,  $SH_2$ , Acetonsäure und aller N als  $NH_4 Cl$  ab. Mit  $AgNO_3$  in sehr verdünnter Lösung versetzt entsteht wie bei Acetylharnstoff ein schwer lösliches Silbersubstitutionsprodukt



Conc. Lösungen schwerer Metallsalze scheinen auf den Schwefel einzuwirken.

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei  $152^\circ$ , er sublimirt leicht in langen Nadeln, ist sehr löslich in Aether, schwerer in kaltem Wasser.

### 308. Rud. Biedermann: Ueber Nitronaphtol.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CLXXX; vorgetragen in der Sitzung v. Verf.)

(Eingegangen am 10. August.)

Im vorigen Hefte der Berichte<sup>1)</sup> haben die HHrn. Liebermann und Dittler in sehr geistreicher Weise den Beweis für die benachbarte  $\alpha$ -Stellung der Nitro- und Amidogruppe im Nitronaphtylamin geführt. Sie haben das Nitronaphtylamin aus dem Nitroacetnaphtalid durch Kochen mit alcoholischer Kalilauge dargestellt. Als ich in Gemeinschaft mit Hrn. Andreoni<sup>2)</sup> denselben Versuch anstellte, hatten

<sup>1)</sup> Diese Ber. VI, 945.

<sup>2)</sup> Diese Ber. VI, 342.

wir uns concentrirter wässriger Kalilauge bedient und dabei gefunden, dass die Amidogruppe in diesem Fall durch Hydroxyl ersetzt wird. Ich habe seither wohl erkannt, dass die Reaction um so besser verläuft, je concentrirtere Alkalilösung angewandt wird. Je verdünnter die Lauge ist, desto geringer ist die Ammoniakentwicklung, desto mehr bildet sich Nitronaphtylamin. Das Kochen des Nitroacetnaphtalids mit concentrirter Natronlauge ist aber gradezu als Darstellungsmethode des Nitronaphtols zu bezeichnen. Ich erlaube mir, die Beschreibung einiger Salze des auf diese Weise erhaltenen Nitronaphtols, welches selbst schon früher beschrieben worden ist<sup>1)</sup>, zur Vervollständigung des früheren Berichts zu geben.

1) Nitronaphtolkalium  $C_{10}H_6(NO_2)OK$ . Es wurde erhalten durch Auflösen von Nitronaphtol in Kaliumcarbonat und öfteres Umkrystallisiren aus heissem Alcohol, wodurch es bald von anhängendem Carbonat gereinigt wird. Es bildet kleine, tief orangeroth gefärbte Krystalle, die leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alcohol und Aether löslich sind.

2) Nitronaphtolnatrium  $(C_{10}H_6(NO_2)ONa + 2H_2O)$ . Es wird wie das Kaliumsalz erhalten. Es krystallisirt in leuchtend carmoisinrothen feinen Nadeln. Beim Erhitzen auf  $110^{\circ}$  verliert es seine beiden Moleküle Krystallwasser. Das wasserfreie Salz ist blauerth. In Wasser und Alcohol ist es leicht löslich.

3) Nitronaphtolammonium. Nitronaphtol löst sich leicht in Ammoniak. Bei Anwendung ganz concentrirter Ammoniakflüssigkeit gelingt es bisweilen, gelbrothe sternförmig gruppirte Krystalle zu erhalten, welche äusserst löslich sind. Beim Abdampfen zersetzt sich aber das Salz wieder in Ammoniak und Nitronaphtol.

4) Nitronaphtolbarium  $(C_{10}H_6(NO_2)O)_2Ba + H_2O$  wurde durch Auflösen des Nitronaphtols in Barytwasser, Fällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure und öfteres Umkrystallisiren rein erhalten. Es krystallisirt in starkglänzenden dunkelrothen zugespitzten Nadeln, die einen schönen, blauen Dichroismus zeigen. In Alcohol ist es schwer, in Wasser leicht löslich.

5) Nitronaphtolcalcium  $(C_{10}H_6(NO_2)O)_2Ca + 3H_2O$  wurde in ähnlicher Weise wie das vorige Salz erhalten. Es krystallisirt in dunkelrothen feinen verfilzten Nadeln, ist schwer in Alcohol, leicht in Wasser löslich.

6) Nitronaphtolblei  $(C_{10}H_6(NO_2)O)_2Pb$  ist ein leuchtend scharlachrothes, in Wasser wenig lösliches Pulver, das aus der Lösung des Natriumsalzes durch eine Bleisalzlösung gefällt wird.

7) Nitronaphtolsilber  $C_{10}H_6(NO_2)OAg$  stellt, auf gleiche Weise wie das vorige Salz erhalten, ein carmoisinrothes Pulver dar,

<sup>1)</sup> a. a. O

dessen Farbe aber durch das Licht alterirt wird. Mercurousalze fallen ein gelbrothes Quecksilbersalz.

Es war nun meine Absicht, auch auf anderm Wege zu einem Mononitronaphtol zu gelangen, um es mit dem von Andreoni und mir dargestellten direct oder in entsprechenden Reductionsprodukten zu vergleichen, eine Vergleichung, die durch die schöne Arbeit der HHrn. Liebermann und Dittler um so mehr Werth erlangt haben würde.

Ich habe mir zunächst reines  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol nach der von Merz und später von Schäffer <sup>1)</sup> angewandten Methode dargestellt und zunächst das  $\alpha$ -Naphtol in Arbeit genommen. Dasselbe kann nicht direct nitriert werden, auch wenn es in essigsaurer Lösung mit der berechneten Menge Salpetersäure, die mit viel Eisessig vermischt ist, zusammengebracht wird. Es tritt stets eine plötzliche Reaction ein, bei welcher ein unbrauchbares Harz entsteht. Ich habe dann durch gelindes Digeriren von  $\alpha$ -Naphtol mit Chloracetyl den schon von Hrn. Schäffer beschriebenen Naphtolacetyläther  $C_{10}H_7O$  ( $C_2H_3O$ ) dargestellt und diese so leicht zersetzliche Substanz zu nitriren versucht, ohne indess ein besseres Resultat als vorhin zu erhalten.

Es wurde noch der Versuch unternommen, ein Bromsubstitutionsprodukt darzustellen, dieses zu nitriren und das Reductionsprodukt des Körpers nach Ersetzung des Broms durch Wasserstoff mit einem etwa darstellbaren Reductionsprodukt des Nitronaphtols zu vergleichen. Es wurde Naphtol in der 3fachen Menge Eisessig gelöst und unter Abkühlung die für Monobromnaphtol berechnete Menge Brom, ebenfalls in der 3fachen Menge Eisessig gelöst, nach und nach hinzugefügt. Alsbald trat unter Bromwasserstoffentwicklung eine reichliche Krystallisation ein. Die Krystalle wurden nach möglichster Entfernung des Eisessigs aus Alcohol umkrystallisirt. Die Analyse zeigte, dass nicht Monobromnaphtol, sondern

Bibromnaphtol  $C_{10}H_5Br_2OH$  entstanden war.

	Theorie.		Versuch.
$C_{10}$	120	39.73	39.65
$H_5$	6	1.98	3.25
$Br_2$	160	52.98	52.94
O	16	5.31	—
		100.00	

Das Bibromnaphtol krystallisirt in farblosen, seideglänzenden, langen, biegsamen Nadeln, welche bei  $111^{\circ}$  schmelzen. Es bildet mit den Basen krystallisirende Verbindungen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alcohol, Aether, Eisessig. Es siedet nicht

<sup>1)</sup> Schäffer, diese Ber. II, 90.

ohne Zersetzung. Beim Behandeln mit alcoholischem Kali wird das Br leicht vollständig herausgenommen, und es resultirt ein Bioxynaphtol, das durch rapiden Farbenwechsel seine leichte Zersetzbarkeit dokumentirt. Der Versuch, das Bibromnaphtol zu nitriren, gelang nicht in gehoffter Weise. Zu der Lösung des Körpers in Eisessig wurde die berechnete Menge mit Eisessig gemischter Salpetersäure gefügt; aber bei plötzlicher Reaction bildeten sich stets harzartige Körper. Durch öfteres Lösen in Alkali, Wiederfällen, Lösen in Alcohol u. s. w. wurde schliesslich ein bei  $120^{\circ}$  bis  $125^{\circ}$  schmelzender Körper erhalten, dessen Brombestimmung auf ein Bibromnitronaphtol deutete. Die Ausbeute war aber zu gering, um die Reduction des Körpers zu versuchen. Auch lud das Verhalten des Nitronaphtols beim Amidiren nicht zu dem Versuch ein.

Sowohl bei der Reduction des Nitronaphtols in alkalischer Lösung mittelst Schwefelwasserstoff, als auch bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure, wurden Amidoprodukte erhalten, deren rapide Veränderlichkeit eine genaue Beobachtung unmöglich machte. Die Zinnchlorürdoppelverbindung bildet wohlausgebildete, farblose Krystalle. Wird das Zinn entfernt und die Lösung im Schwefelwasserstoffstrom eingedampft, so bekommt man leicht veränderliche Krystallnadeln. Verföhrt man rasch, so kann man aus deren wässriger Lösung mit Alkali eine braune amorphe Masse fällen, deren Farbe rasch durch Violett in Schwarz übergeht. Analytische Zahlen, selbst genaue Schmelzpunktbestimmungen konnten unter diesen Umständen nicht erwartet werden.

### 309. G. Kraemer: Erwiderung.

(Eingegangen am 10. August.)

In dem letzterschienenen Hefte dieser Berichte veröffentlicht Herr Barbaglia einen Aufsatz „Zur Kenntniss des käuflichen und des reinen Isobutylaldehyds und Isobutylalcohols“ (S. 910), in welchem er mittheilt, dass seine frühern Publicationen über Derivate des Isobutylaldehyds, erhalten durch Einwirkung von Chlor auf denselben, auf einem Irrthum basirten, dass sein vermeintlicher Monochlorpropylaldehyd nichts anderes als Monochloraceton gewesen sei, und dass dasselbe einem Acetongehalt des aus der Fabrik von C. A. Kahlbaum bezogenen Isobutylaldehyds zu danken sei.

Es ist freilich ausser allem Zweifel gesetzt, dass der Isobutylaldehyd, welchen Herr Barbaglia aus der von mir geleiteten Fabrik bezogen hat, acetonhaltig gewesen ist, allein anstatt die Entstehung des Acetons der zu weit gehenden Oxydation des Isobutylalkohols zu-