

330. C. Liebermann und Fr. Scheiding: Ueber das isomere β -Naphtylamin.

(Eingegangen am 14. August.)

Obwohl zu mehreren der wichtigsten Monosubstitutionsprodukte des Naphthalins bereits das entsprechende Isomere bekannt ist (Sulfosäure, Naphtol, Cyanür, Carbonsäure), so fehlt dasselbe bisher für andere wichtige Glieder wie Brom-, Chlor-, Nitro- und Amidonaphthalin. Aber selbst die bekannten Isomeriefälle bieten das Eigenthümliche, dass sie nur Folge der Umwandlung der beiden isomeren Monosulfosäuren sind, und diese letzteren bisher die einzigen isomeren Naphthalinmonosubstitutionsprodukte darstellen, welche in derselben Reaction gleichzeitig neben einander entstehen. Dies Verhalten des Naphthalins bei der Substitution wäre sogar sehr auffällig, müsste man nicht annehmen, dass sobald nur die anderen Isomeren bekannt sein werden, auch wohl ihr gleichzeitiges Auftreten nachgewiesen werden wird. Aus diesen Gesichtspunkten, dann aber auch zur Prüfung der Anschauungen, welche in einer früheren Arbeit des Einen von uns mit Dittler gewonnen waren, hielten wir die Aufsuchung des isomeren Naphtylamins für sehr wünschenswerth.

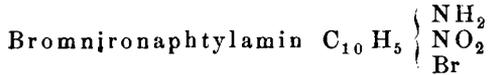
Der Gedankengang für den hierbei einzuschlagenden Weg war folgender. In dem Bromacetnaphthalid stehen sowohl das Brom als die Acetamidgruppe in der α -Stellung, und nach den Erfahrungen am Nitroacetnaphthalid zu schliessen, wahrscheinlich in einem und demselben Kern, in welchem alsdann alle α -Stellungen besetzt sind. Verwandelt man Bromacet- in Bromnitroacetnaphthalid, so kann deshalb die eintretende Nitrogruppe nur die β -Stellung einnehmen, falls sie sich in den schon substituirten Kern begiebt. Letzteres wird aber dadurch sehr wahrscheinlich, weil in dem so dargestellten Bromnitroacetnaphthalid, wie Biedermann und Remmers zeigten, die Nitrogruppe noch in derselben Weise die Acetamidgruppe beeinflusst, sie nämlich beim Kochen mit Natronlauge durch Hydroxyl ersetzbar macht, wie es beim Nitroacetnaphthalid der Fall ist, bei welchem sich nachgewiesenermaassen beide Gruppen in demselben Kern befinden. Wenn es nun gelingt, in dem Bromnitroacetnaphthalid alle Gruppen bis auf die Nitrogruppe durch Wasserstoff zu resubstituieren, so muss, obige Annahme einmal zugegeben, ein β , d. h. isomeres Nitronaphthalin oder bei dessen Reduction ein isomeres Naphtylamin entstehen.

Obwohl die Durchführung dieses Gedankens nicht ohne praktische Schwierigkeiten gewesen ist, so haben wir doch das vorgesteckte Ziel erreicht und das erwartete Resultat wirklich erhalten.

Es war zunächst zu untersuchen, ob die als Ausgangspunkt dienenden Verbindungen einheitliche seien.

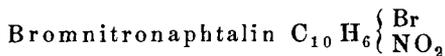
Dies wurde durch sehr oft und in grossem Maassstabe wieder-

holte fractionirte Krystallisationen und Schmelzpunktsbestimmungen sowohl für das Bromacetonaphthalid (Schmp. 192⁰) wie für das Bromnitroacetonaphthalid (Schmp. 232⁰)¹⁾, welche beide sehr schön krystallisiren, ausser Zweifel gesetzt.



(gefunden 45.2 pCt. C, 3.0 pCt. H, 10.5 pCt. N und 29.3 pCt. Br
berechnet 44.9 - C, 2.6 - H, 10.5 - N - 30.0 - Br)
wird durch mehrstündiges Erhitzen des Bromnitroacetonaphthalids mit so viel alkoholischem Ammoniak bei 160 — 170⁰ dargestellt, dass es beim Erkalten das Rohr durchweg in langen orange Nadeln erfüllt. Der Schmelzpunkt liegt bei 200⁰. Auch von der Einheitlichkeit dieser Substanz haben wir uns durch fractionirte Krystallisationen aus Alkohol überzeugt.

Am meisten Schwierigkeiten bietet die Darstellung des Bromnitronaphthalins, weil dasselbe bei der Darstellung leicht verharzt. Wir fanden zuletzt folgendes Verfahren am zweckmässigsten: Bromnitronaphthylamin wird in concentrirter Schwefelsäure gelöst und so lange unter Umrühren mit Wasser versetzt bis die vorher dunkelrothgelbe Flüssigkeit hell geworden ist, ohne dass eine wesentliche Wiederauscheidung der Substanz stattgefunden hat. In die gutgekühlte Lösung leitet man salpetrige Säure bis zur Sättigung ein und versetzt die so erhaltene dunkle Flüssigkeit ganz allmählig mit ihrem doppelten Volumen absoluten Alkohols. Die hierbei eintretende sehr stürmische Reaction wird durch Abkühlen gemildert, nach Beendigung derselben der überschüssige Salpetrigäther auf dem Wasserbade verjagt. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer voluminösen Masse kleiner röthlicher Nadeln, welche abfiltrirt und in Alkohol gelöst werden. Diese Lösung siedend mit heissem Wasser bis zur Trübung versetzt, scheidet beim Erkalten das Bromnitronaphthalin in gelblich weissen Nadeln ab.



(gefunden 47.8 pCt. C, 2.8 pCt. H, 31.9 pCt. Br und 6.1 pCt. N
berechnet 47.6 - C, 2.4 - H, 31.8 - Br - 5.6 - N)
bildet bei 131⁰ schmelzende, gut sublimirende, helbgelbliche Nadeln.

Die Reduction wurde durch längeres Kochen mit Zinn und verdünnter Salzsäure bewerkstelligt. Hierbei geht schliesslich alle Substanz in Lösung. Nach dem Versetzen mit überschüssiger Natronlauge wird das Flüchtige mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben.

¹⁾ Die Nitrirung des Bromacetonaphthalids in Eisessig vollzieht sich erst gegen 60 — 70⁰.

Aus dem Destillat scheiden sich weisse Blättchen einer Base ab. Sie wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt, ist bromfrei und besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_9N$ (gefunden 83.5 und 84.4 pCt. C, 6.4 und 6.5 pCt. H und 9.5 pCt. N, berechnet 83.9 pCt. C, 6.3 pCt. H und 9.8 pCt. N).

β -Naphthylamin $C_{10}H_7$ } NH_2 krystallisirt in perlmutterglänzenden Plättchen, die bei 112° schmelzen. Es reagirt nicht gegen Lakmuspapier. Es ist leicht löslich in kalter verdünnter Salzsäure; beim Abkühlen warmer concentrirter Lösungen fällt das salzsaure Salz in Blättern aus. Das Platindoppelsalz bildet hellgelbe Blättchen. Aus den Salzen fällt Ammoniak die Base, deren wässrige Lösungen im Gegensatz zu den nicht fluorescirenden Salzlösungen stark blau fluoresciren. Die Acetverbindung krystallisirt aus kochendem Wasser in langgestreckten, benzoësäureähnlichen, glänzenden Blättern, die bei 132° schmelzen.

Das β -Naphthylamin zeigt nicht den charakteristischen Geruch des gewöhnlichen. Während letzteres mit Eisenchlorid, Chromsäure, Chlorkalk, salpetrigsäurehaltigem Alkohol und wenig Salzsäure, die bekannten Fällungen und Farbreactionen giebt, zeigt β -Naphthylamin diese Erscheinungen nicht. Genau so verhält sich β -Naphthol dem α -Naphthol gegenüber. Auch der Schmelzpunktsunterschied zwischen β - und α -Naphthylamin liegt in derselben Richtung wie der zwischen β - und α -Naphthol.

Der Schluss des Semesters hat uns vorläufig verhindert, die Salze der Base und ihre Umwandlung in andere β -Naphthalinverbindungen weiter zu studiren.

Berlin.

Organ. Laboratorium der Gewerbeakademie.

331. E. Nölting: Ueber die Umwandlung von Benzolsulfosäuren in Benzolcarbonsäuren.

(Eingegangen am 16. August.)

Unter Anleitung von Hrn. Prof. V. Meyer hatte ich eine Arbeit über aromatische Sulfosäuren begonnen, deren erste Resultate in diesen Berichten (VII, S. 1308) bereits veröffentlicht sind. Nachdem die gemeinsame Fortführung der Untersuchung durch meinen Eintritt als Assistent in ein anderes Laboratorium unmöglich geworden, hat Hr. Meyer mir nicht nur dieselbe bereitwilligst überlassen, sondern mich auch weiter durch seinen Rath unterstützt, wofür ich ihm meinen besten Dank sage.

Es sei mir gestattet, kurz den Plan und die bis jetzt gewonnenen Resultate der Arbeit ins Gedächtniss zurückzurufen. Zur Zeit des