

Der grösste Theil des Schwefels scheidet sich dabei aus und es liesse sich auf diese Weise das ausserordentlich reiche Vorhandensein von Schwefel in dem Absatze erklären.

Liverpool, Juni 1880.

Far and Ammonia-works Chas. Kurtz and Sons.

334. A. Hantzsch: Ueber die Umwandlung des α -Naphtylamins in α -Naphtyl-Methyläther.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXII; vorget. v. Hrn. A. W. Hofmann.)

Die leichte und direkte Umwandlung eines aromatischen Amins in Derivate des zugehörigen Phenols dürfte an sich schon einiges Interesse besitzen; sodann ist diese in der Naphtylreihe beobachtete Metamorphose, deren das Anilin unter gleichen Bedingungen nicht fähig ist, ein neuer Beweis dafür, dass die Analogie zwischen Benzol- und Naphtalinderivaten nicht so weit geht, als man für gewöhnlich annimmt.

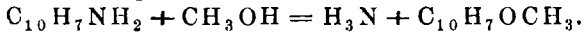
Naphtylmethyläther entsteht ziemlich quantitativ durch Erhitzen von ungefähr 3 Th. Naphtylamin, ebensoviel Methylalkohol und 4. Th. Chlorzink im zugeschmolzenen Rohre auf 180—200°. Nach 6—7stündiger Einwirkung zeigen die Röhren beim Oeffnen einen geringen durch Methyläther veranlassten Druck; ihr Inhalt wird mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, die Abscheidung des hierin nicht löslichen, gelbbraunen Oeles durch Ausschütteln mit einem Gemisch von Aether und Benzol befördert, und die von der wässrigen getrennte ätherische Schicht mit verdünnter Natronlauge behandelt. Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat und nach dem Abdestilliren des Aethers und des Benzols erhält man durch Destillation eine bei 262—267° übergehende Flüssigkeit, die nochmals fraktionirt bei 263—265° siedet und zufolge der Analysen und des chemischen Verhaltens Naphtylmethyläther ist:

	Theorie für $C_{10}H_7OCH_3$		Versuch	
C_{11}	132	83.54	83.70	83.21
H_{10}	10	6.33	6.75	6.81
O	16	10.13		
	<hr/>			
	158	100.00		

Das Naphtanisol ist frisch destillirt ein farbloses Oel von schwach aromatischem Geruch, welches allmählich erst gelb, dann bräunlich wird und namentlich in ätherischer Lösung eine schön blaue Fluorescenz zeigt. Mit Pikrinsäure bildet es eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung, die sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen beider Ingredienzien ausscheidet. In Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. ist es leicht, in Wasser nicht löslich, aber mit Wasserdämpfen

leicht flüchtig. Durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure auf etwa 150° wird es in α -Naphthol und Chlormethyl, jedoch unter ziemlich starker Verharzung, gespalten.

Man erhält 75—80 pCt. der theoretischen Ausbeute, und es vollzieht sich also zum grössten Theile folgende Umsetzung:



In der That enthält die salzsaure Flüssigkeit neben Spuren von unverändertem Naphtylamin grosse Mengen von Ammoniak; zugleich verläuft aber noch eine Nebenreaktion, wie aus dem Auftreten von Methyläther und von Naphtol hervorgeht; letzteres lässt sich nämlich in der zum Ausschütteln verwandten Natronlauge in nicht unbedeutenden Mengen nachweisen, und zeigt gereinigt den Schmp. 94° und den Sdp. 278 — 280° . Die Bildung und das gleichzeitige Auftreten beider Körper erklärt sich dadurch, dass das Zinkchlorid einen Theil des Methylalkohols in Methyläther und Wasser zerlegt, und dass letzteres bei der hohen Temperatur das Naphtylamin partiell in Ammoniak und Naphtol verwandelt.

Die nahe liegende Verruthung, dass andere Alkohole und auch Phenole in gleicher Weise mit Naphtylamin reagiren würden, hat sich nicht bestätigt. Bei der Anwendung von Aethylalkohol zeigen die Röhren beim Oeffnen einen enormen Druck und ihr Inhalt ist fast vollständig verharzt; doch lässt sich, am besten durch Destillation mit Wasserdämpfen, eine kleine Menge einer Flüssigkeit isoliren, die annähernd den Siedepunkt des Naphtyläthyläthers, 272° , besitzt. Zweifellos wird hier der Alkohol durch das Zinkchlorid in Aethylen und Wasser gespalten, ehe er mit dem Naphtylamin in Reaktion treten kann. Ohne Gegenwart des Zinkchlorides findet übrigens in diesem wie in obigem Falle keine Einwirkung statt.

Gelegentlich sei noch angefügt, dass sich das Dimethylnaphtylamin analog dem Dimethylanilin durch Erhitzen des trockenen Hydrochlorates mit Methylalkohol auf 180° ziemlich glatt erhalten lässt. Der nach der Reaktion in zwei Flüssigkeitsschichten getheilte Röhreninhalt zeigt durch den beim Oeffnen auftretenden, starken Druck und das heftige Aufkochen die Gegenwart von viel Methyläther an; ausserdem lässt sich neben einer geringen Menge Harz etwas Naphtol und Ammoniak nachweisen, so dass auch hier die oben angedeutete Nebenreaktion sich abspielt. Das durch Natronlauge abgeschiedene und mit Aether ausgeschüttelte Dimethylnaphtylamin zeigt schon bei der ersten Destillation fast genau den Siedepunkt 267° und erweist sich auch sonst durch alle Eigenschaften mit dem durch die Einwirkung von Methyljodid erhaltenen identisch.