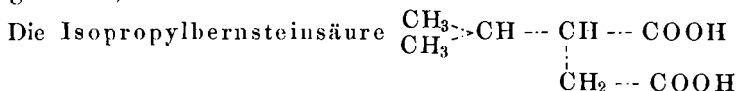


In ähnlicher Weise wurde versucht, die den eben erwähnten Körpern entsprechend zusammengesetzten Isopropylverbindungen zu gewinnen. Da es aber nicht gelang, den Isopropyläthylnitrilcarbon säureester rein zu erhalten, wurde das Einwirkungsprodukt von Isopropyljodür auf Natriumäthylnitrilcarbon säureester sofort verseift. Durch Erhitzen und Abspaltung von Kohlensäure resultirte aus der so gewonnenen Masse ein Gemenge von Bernsteinsäure und Isopropylbernsteinsäure. Die verschiedene Löslichkeit der Baryumsalze dieser Säuren ermöglichte es, dieselben zu isoliren.



ist krystallinisch, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 114°.

	Theorie	Versuch
C <sub>7</sub>	52.50	52.21 pCt.
H <sub>12</sub>	7.50	7.65 »
O <sub>4</sub>	40.00	—

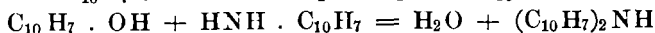
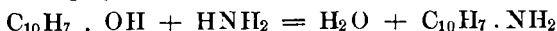
Obleich diese Säure bei derselben Temperatur schmilzt, wie die Pimelinsäure, so scheint sie doch nach bisher angestellten Löslichkeitsbestimmungen ihrer Salze nicht mit derselben identisch zu sein. Aehnlich verhält sie sich mit derselben insofern, als auch ihr leicht lösliches Ammon- und Baryumsalz mit Chlorcalcium beim Erwärmen das Calciumsalz krystallinisch ausscheidet.

Eine ausführliche Beschreibung dieser Versuche wird demnächst in Liebigs Annalen erscheinen.

## 121. Arthur Calm: Ueber die Umwandlung des Alpha- und Betanaphtols in amidirte Naphtaline.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

Wird  $\beta$ -Naphtol mit Chlorzinkammoniak auf 210° erhitzt, so entsteht<sup>1)</sup> viel Dinaphtylamin und nur wenig Mononaphtylamin.



Ein Verfahren, um auch das primäre Amin in ausgiebiger Weise zu erhalten, erschien als sehr wünschenswerth. Ich habe daher auf Veranlassung der Herren Merz und Weith eine Reihe von Versuchen vorgenommen — zunächst um zu ermitteln, ob der Bildung

<sup>1)</sup> V. Merz und W. Weith. Diese Berichte XIII, 1298.

von secundärem Naphtylamin nicht vollständig oder doch grossentheils gesteuert werden könne, wenn man auf das  $\beta$ -Naphtol nicht Ammoniak sondern ein Säureamid (partiell substituirtes Ammoniak) oder aber eine Mischung einwirken lässt, welche in erster Linie ein solches Amid liefern muss. Die Versuche sind später auch auf das  $\alpha$ -Naphtol ausgedehnt worden.

Unter den Säureamiden musste wohl zunächst an das Acetamid gedacht werden und schien es wahrscheinlich, dass es mit den isomeren 2 Naphtolen wie folgt reagiren würde:



Die Annahme indessen, dass die isomeren Naphtole und das Acetamid, weil es weniger reaktionsfähig ist wie das Ammoniak und weil zudem eine Verdrängung der Acetylgruppe durch Naphtyl wenig wahrscheinlich schien, kein sekundäres Amin liefern würden, hat sich nicht vollständig bestätigt. Uebrigens benutzte ich in der Regel kein fertiges Acetamid sondern das leichter zugängliche Ammoniumacetat oder aber eine Mischung von Natriumacetat und Salmiak, da ja diese Körper beim Erhitzen schliesslich doch Acetamid liefern. Der Dissociation des Ammoniumacetates in freie Säure und Ammoniak, welche eine erhöhte Bildung von Dinaphtylamin nach sich ziehen würde, habe ich durch die Mitankwendung von Eisessig vorzubeugen gesucht. Zunächst die Beobachtungen über das Verhalten von

#### $\beta$ -Naphtol und Acetamid (Ammoniumacetat).

Reines  $\beta$ -Naphtol (Schmelzpunkt  $122^\circ$ ) wurde mit überschüssigem Ammoniumacetat (zweifache theoretische Menge) unter Verschluss 8 Stunden auf  $270$ — $280^\circ$  erhitzt. Das Versuchsrohr enthielt eine gelblichgraue, körnig krystallinische Substanz mit eingemengten weissen Partikelchen. Sie gab beim Behandeln mit Wasser viel Rückstand; aus der Lösung fiel durch überschüssige Soda nur wenig von einem krystallinischen Körper nieder, welcher mit der Hauptmasse vereinigt wurde.

Wahrscheinlich enthielt diese Masse ausser  $\beta$ -Acetnaphtalid auch etwas freies primäres Amin. Um nun erstere Verbindung zu lösen und eventuell zugleich von der zweiten zu trennen, habe ich das Reaktionsprodukt anhaltend mit vielem Wasser unter Rückfluss erhitzt, dann aber einen Theil des Wassers abdestillirt, ihn wiederholt ergänzt und wieder abdestillirt. Aus dem Destillate schieden sich, wenn auch nicht sehr reichlich, weisse glänzende Blättchen ab. Dasselbe wurde mit Natronlauge versetzt (um begleitendes  $\beta$ -Naphtol zu beseitigen), dann mit Aether ausgeschüttelt und dieser abgehoben. Er lieferte einen nur geringen Rückstand, welcher aus heissem Wasser in weissen perlmutterglänzenden Blättchen anschoss und alle Eigenschaften des  $\beta$ -Naphtylamins hatte. Schmelzpunkt  $112^\circ$ .

Die im Destillationskolben verbliebene Flüssigkeit wurde von ungelöster Substanz noch heiss filtrirt; aus dem Filtrat schossen beim Erkalten massenhaft benzoësäureähnliche Nadeln an. Ich habe dieselben, um allenfalls noch anhängendes  $\beta$ -Naphtol zu entfernen, mit etwas Natronlauge versetzt, dann abfiltrirt, gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Die so erlangte Substanz schmolz bei  $132^{\circ}$  und besass alle Eigenschaften, welche C. Liebermann und L. Scheiding<sup>1)</sup> für ihr  $\beta$ -Acetnaphtalid anführen. Auch bestätigen die folgenden Analysen das Vorliegen dieses Körpers,  $C_{12}H_{11}NO$ .

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	77.84	77.90	78.18
Wasserstoff	5.94	6.51	6.15

Die von heissem Wasser nicht aufgenommene Substanz löste sich in kochendem Benzol; sie schoss daraus beim Erkalten in beinahe farblosen Blättchen an, welche alle Eigenschaften des von Merz und Weith<sup>2)</sup> beschriebenen  $\beta$ -Dinaphtylamins aufwiesen. Schmelzpunkt übereinstimmend  $170.5^{\circ}$ . — Beim Erhitzen von  $\beta$ -Naphtol mit Ammoniumacetat entsteht also in überwiegender Menge  $\beta$ -Acetnaphtalid, aber daneben auch sekundäre Base sowie etwas freies primäres Amin<sup>3)</sup>.

Um der Bildung von secundärer Base mehr zu begegnen, habe ich bei späteren Versuchen zur Mischung von  $\beta$ -Naphtol und Ammoniumacetat auch noch Eisessig gesetzt. Wirklich entstand viel weniger Dinaphtylamin, auch verschwand die freie primäre Base, bis an geringe Spuren.

Uebrigens ist das  $\beta$ -Acetylnaphtylamin in Wasser zu wenig löslich, als dass die Bestimmung des primären Amins in dieser Form nicht eine sehr mühsame wäre, weshalb ich versucht habe, das Amin direkt als solches zu fassen. Dabei kam es vor allem auf die Zersetzlichkeit des Acetylkörpers durch Laugen und Säuren an.

Wird das  $\beta$ -Acetnaphtalid mit überschüssiger dreiprocentiger Natronlauge unter Rückfluss erhitzt, so geht es bald in ölige Tropfen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 183, 271.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 1300.

<sup>3)</sup> Das Benzolphenol ging selbst beim anhaltenden und hohen Erhitzen mit Ammoniumacetat nicht sicher nachweisbar in Amidverbindungen über. Auch die Anwendung von Anilin war ohne Erfolg. Dagegen wirkt das Anilin gegen  $300^{\circ}$  ohne weiteres auf Resorcin erheblich, auf Hydrochinon sehr stark ein — so zwar, dass einerseits das schon beschriebene Metaoxydiphenylamin (diese Berichte XIV, 2345), anderseits und zwar in grosser Menge die isomere elegant krystallisirende Paraverbindung entsteht. Letztere geräth zum Theil in weitere Reaktion. — An Stelle des Anilins kann rein Chlorhydrat gebraucht werden.

Näheres über die hier erwähnten und ähnliche andere Metamorphosen später.

über. Das Kochen wurde eine Stunde lang unterhalten und habe ich dann den Kolbeninhalt unter mehrfacher Erneuerung des verflüchtigten Wassers destillirt; zwar ging sehr viel  $\beta$ -Naphthylamin über, aber es hinterblieb doch eine nicht unbedeutende Menge von noch unverändertem Acetnaphthalid. — Auch bei Anwendung von 16.5 procentiger Natronlauge war nach einstündigem Kochen die Acetylverbindung nur partiell zersetzt. Auf 1.5 g derselben wurden 0.65 g unverändert zurückgehalten.

Während Lauge die Acetylverbindung nur langsam verändert, greift verdünnte siedende Salzsäure rasch ein. Das  $\beta$ -Acetylnaphthylamin löste sich in überschüssiger 6 procentiger Salzsäure beim Erhitzen unter Rückfluss bald auf. Das Kochen wurde übrigens eine Stunde lang unterhalten. Beim Erkalten krystallisirten massenhaft weisse Blättchen heraus. Durch Aether war der Mischung nichts zu entziehen; er hinterliess so gut wie keinen Rückstand. Die Krystallblättchen lösten sich leicht und vollständig in reinem Wasser auf; aus der Lösung wurde durch Lauge oder Ammoniak ohne weiteres reines  $\beta$ -Naphthylamin gefällt. Die Zersetzung des  $\beta$ -Acetnaphthylalids geht also hier leicht und glatt vor sich.

Auf diese Erfahrungen hin habe ich mich bei der Verarbeitung der Reaktionsmasse von  $\beta$ -Naphthol und Ammoniumacetat an den folgenden Weg gehalten.

Die Masse wurde zunächst, um alles unveränderte Naphthol zu entfernen, rückfliessend mit verdünnter Natronlauge gekocht. Offenbar wird hierbei auch ein Theil des  $\beta$ -Acetnaphthalids zersetzt. Was ungelöst blieb, habe ich abfiltrirt, gewaschen, dann mit 6 procentiger Salzsäure wiederholt und so lange gekocht, bis endlich eine Probe zeigte, dass nichts mehr sich löste. Das rückständige  $\beta$ -Dinaphthylamin wurde an der Luft getrocknet, eingeschmolzen und schliesslich gewogen. Aus der salzsauren Lösung fällte ich das  $\beta$ -Naphthylamin durch überschüssige Lauge, nahm es in Aether auf und schmolz die beim Abdestilliren des Aethers zurückgebliebene blättrig krystallinische Base, behufs der nachherigen Wägung, ebenfalls ein.

Um nun über den Verlauf der Reaction zwischen  $\beta$ -Naphthol und Ammoniumacetat, sowohl hinsichtlich der Zeit als der Temperaturverhältnisse, ein klares Bild zu bekommen, habe ich in systematischer Weise eine Anzahl von Versuchen ausgeführt, deren Ergebnisse in der folgenden Tabelle so aneinander gereiht sind, dass in erster Linie die Temperatur, in zweiter Linie die Operationsdauer in Betracht kommt:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.	XVI.
Stunden . . . . .	18	10	10	3	3	8	8	8	8	8	8	8	8	8	18	24
Temperatur . . . . .	180 —200	230 —240	230 —240	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270 <sup>o</sup>
$\beta$ -Naphтол . . . . .	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10 g
Natriumacetat, wasserfrei .	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	24	24	6	3	12 g
Salmiak . . . . .	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	16	16	4	2	2	8 g
Eisessig . . . . .			10		10		10	20	30	40	10	20 g				
$\beta$ -Naphthylamin . . . . .	34.4	51.4	44.8	52.2	38.2	62	68	64	66	64	74	74	37	24	12.8	51.8 pCt.
$\beta$ -Dinaphthylamin . . . . .	4.4	16.8	8	13.8	6.8	32	20	14	16	8	14.6	14	52	43	68.3	34.8 pCt.

Die Ausbeutebeträge an primärem und sekundärem Amin sind überall in Procenten vom Gewicht des angewandten Naphtols mitgetheilt.

Es werde hier erwähnt, dass ich in den meisten Fällen ungefähr doppelt so viel Ammoniumacetat (Mischung von Natriumacetat und Salmiak) genommen habe wie die Theorie für die Umbildung des  $\beta$ -Naphtols in Naphtylamin beansprucht.

Uebersieht man die Tabelle, so ergibt sich, dass die Ausbeute an primärem Amin ganz besonders durch einen grossen Ueberschuss an Ammoniumacetat gefördert wird; Eisessig ist von geringerem Einfluss. Dagegen drängt der Eisessig das sekundäre Amin zurück; umgekehrt entsteht es bei Anwendung von nur wenig Ammoniumacetat, sowie bei langem und starkem Erhitzen in grösserer Menge.

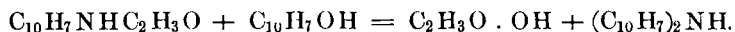
Ueberdies wird die Ausbeute an Dinaphtylamin durch Wasser und andererseits auch durch wasserentziehende Substanzen (Chlorzink) erhöht, wie folgende Beispiele zeigen.

10 g  $\beta$ -Naphtol, 20 g krystallisirtes Natriumacetat ( $C_2H_3NaO_2 + 3H_2O$ ) und 8 g Salmiak lieferten nach 8stündigem Erhitzen auf  $270^\circ$  35 pCt.  $\beta$ -Naphtylamin aber über 50 pCt.  $\beta$ -Dinaphtylamin.

Andererseits gaben 10 g  $\beta$ -Naphtol, 26 g wasserfreies Zinkacetat und 8 g Salmiak unter den gleichen Verhältnissen wie oben nur 17 pCt. primäres, dagegen nahezu 60 pCt. sekundäres Amin.

Einige Versuche unter Anwendung von fertigem Acetamid — und zwar theils mit, theils ohne Eisessig — lieferten gleich gute oder eher noch bessere Resultate wie die Versuche mit dem Ammoniumacetat. — Das Probirrohr enthielt eine mehr oder weniger zähe rothbraune Flüssigkeit, aus welcher nur ganz allmählich körnig krystallinische Substanz sich abschied. Beim Erhitzen von gleichen Theilen  $\beta$ -Naphtol, Acetamid und Eisessig während 8 Stunden auf  $270^\circ$  bekam ich 60—70 pCt. vom Gewicht des Naphtols an primärem Amin. Daneben war auch zu 10—12 pCt. sekundäre Base entstanden.

Auffallender Weise erhält man wenigstens etwas Dinaphtylamin unter allen Umständen — selbst dann, wenn sehr viel Essigsäure zugegen ist und wurde dadurch nahe gelegt, dass überschüssiges Naphtol auf fertig gebildetes Acetnaphtalid zersetzend einwirken dürfte, nämlich im Sinne der Gleichung:



Der Versuch hat in der That gezeigt, dass die Acetylverbindung durch überschüssiges Naphtol bei  $270$ — $280^\circ$  zersetzt wird — obschon nicht in grossem Betrage. Wie erwartet, entsteht freie Essigsäure und das sekundäre Naphtylamin (Schmelzpunkt  $170.5^\circ$ ).

$\alpha$ -Naphthol und Acetamid (Ammoniumacetat).

Das  $\alpha$ -Naphthol ging beim längern Erhitzen mit überschüssigem Ammoniumacetat auf 270—280° in ein dunkles Oel über, welches ganz allmählich Krystallnadeln absetzte.

Ich habe diese Reactionsmasse genau so untersucht, wie c. p. diejenige des  $\beta$ -Naphthols. Dabei ergab sich, dass in überwiegender Menge  $\alpha$ -Acetnaphthalid, untergeordnet sekundäres, nur spurweise freies primäres Amin entstanden war.

Die Eigenschaften des Acetylkörpers (Schmelzpunkt 160°) stimmten zu den bekannten Angaben und wurde seine Gegenwart weiter durch eine Analyse sichergestellt.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	77.84	77.70
Wasserstoff	5.94	6.25

Das  $\alpha$ -Acetnaphthalid wird durch kochende verdünnte Salzsäure und durch kochende Lauge leicht und vollständig gespalten, so dass die quantitative Bestimmung des primären Amins keine Schwierigkeiten macht. Uebrigens hatte dieses Amin in jeder Beziehung die Eigenschaften des Reduktionsproductes aus dem Nitronaphthalin.

Das  $\alpha$ -Dinaphtylamin erhielt ich zunächst nur in Form eines braunen und schwer zu reinigenden Harzes. Wiederholte Destillation im luftverdünnten Raum, später öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol, wobei zuerst blos warzige Bildungen anschossen, führten schliesslich zu einer in quadratischen Täfelchen krystallisirten Substanz, welche bei 111° schmolz und überhaupt die von Landshoff<sup>1)</sup> für sein Dinaphtylamin angegebenen Eigenschaften besass. Auch habe ich in derselben Weise wie Landshoff das Nitrosoderivat des sekundären Amins dargestellt und genau den gleichen Körper bekommen. Schmelzpunkt gegen 260°.

Immerhin muss ich noch erwähnen, dass mir die völlige Reinigung des  $\alpha$ -Dinaphtylamins in einigen Fällen, trotz aller Sorgfalt, nicht hat gelingen wollen. Aus Weingeist krystallisirten constant nur warzige Bildungen resp. waren Krystalltafeln nicht zu erhalten.

Die Ergebnisse einiger Versuche mit  $\alpha$ -Naphthol und Ammoniumacetat sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 638.

	I.	II.	III.	IV.
Stunden . . . . .	8	8	8	8
Temperatur . . . . .	270	270	270	270°
$\alpha$ -Naphtol . . . . .	10	10	10	10 g
Natriumacetat, wasserfrei . . . . .	12	12	24	3 g
Salmiak . . . . .	8	8	8	8 g
Eisessig . . . . .		10	10	
$\alpha$ -Naphtylamin . . . . .	52.8	44	62	25 pCt.
$\alpha$ -Dinaphtylamin . . . . .	16.4	13	16.6	31 pCt.

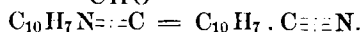
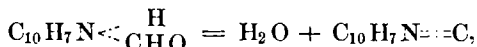
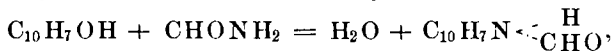
Die Ausbeute an primärem Amin aus dem  $\alpha$ -Naphtol ist hiernach nicht ganz so bedeutend wie diejenige aus dem  $\beta$ -Isomeren.

Übrigens entsteht auch das  $\alpha$ -Amin am reichlichsten, wenn für sehr viel überschüssiges Ammoniumacetat gesorgt wird.

Das fertige Acetamid wirkte auf  $\alpha$ -Naphtol relativ energisch ein. Als ich gleiche Gewichtsteile der beiden Substanzen gemengt mit ebensoviel Eisessig 8 Stunden auf 270° erhitzt hatte, waren 56 pCt. Naphtylamin und 8.8 pCt. Dinaphtylamin (bezogen auf das Gewicht des Naphtols) entstanden.

Zum Schluss erwähne ich noch der Einwirkung des Ammoniumformiates (Natriumformiat und Salmiak) auf die beiden Naphtole.

Ich hoffte nämlich, dass in erster Linie Formnaphtalid, weiter Naphtylisocyanür, endlich das normale Cyanür sich bilden möchte.



Doch verläuft die Reaktion (überschüssiges Ammoniumformiat, mehrstündiges Erhitzen auf 250°) in anderer Weise — nämlich so, dass die zweifellos präformirten Formverbindungen glatt auf in Naphtylamin und Kohlenoxyd zerfallen, weshalb die Versuchsröhren unter gewaltigem Drucke sich öffneten.

Die Ausbeute an  $\alpha$ - resp.  $\beta$ -Naphtylamin ist eine recht erhebliche — aber sekundäre Amine, wengleich nicht in beträchtlicher Menge, waren auch hier entstanden.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.