

Nitrosomethylnitrobenzol angegeben ist, isolirt, einen mit Wasserdämpfen flüchtigen, in Nadeln krystallisirenden, bei 63—64° schmelzenden Körper darstellt; eine Verbrennung desselben führte zu folgendem Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{10}N_2O_3$
C	55.78	55.67 pCt.
H	5.45	5.16 »

Die Substanz löst sich leicht in Aether, Eisessig, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, aber mässig in kaltem Alkohol und Petroleumäther.

Die durch die vorangehenden Versuche dargethane Verschiedenheit zwischen dem methylyrten *m*-Nitrosomethylnitrobenzol und dem *m*-Nitrophenylmethylacetoxim schliessen, wenn man die obigen Schlussfolgerungen gelten lassen will, das *m*-Nitrosomethylnitrobenzol aus der Reihe der wahren Nitrosokörper aus, und das gleiche wird sich durch ähnliche Versuche voraussichtlich von den sämtlichen im Verlauf meiner früheren Arbeiten aus der Phenyllessigsäure erhaltenen Nitrosomethylkörpern beweisen lassen. Dennoch trage ich Bedenken, schon jetzt die Bezeichnung derselben als »Nitroso«verbindungen durch »Oximido«verbindungen zu ersetzen, weil noch unentschieden ist, ob man endgültig die Atomgruppierung  $\equiv C \equiv N \cdot OH$  und nicht etwa die Lagerungsformel  $\equiv C \begin{array}{c} \text{NH} \\ \vdots \\ \text{O} \end{array}$  annehmen soll.

Die erstere Formulirung ist wohl in Hinblick auf die leichte Löslichkeit der Substanz in Alkalien die wahrscheinlichste; doch darf man andererseits nicht vergessen, dass auch der Imidwasserstoff nicht allzuschwer durch die verschiedensten Metalle ersetzt zu werden vermag.<sup>1)</sup>

Ueber die Metallverbindungen der sog. Nitrosomethylverbindungen gedenke ich bald berichten zu können.

### 555. P. Boessneck: $\alpha$ -Naphtoylcyanid und Derivate desselben.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DX.]

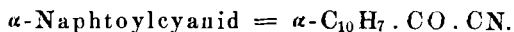
(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die Ueberführung eines Säurecyanids  $R \cdot CO \cdot CN$  in die dazu gehörige Ketonsäure  $R \cdot CO \cdot COOH$  ist zuerst von Claisen in der Phenyl-, später in der Aethylreihe bewerkstelligt worden; er erhielt Benzoylameisensäure oder Phenylglyoxylsäure  $C_6H_5 \cdot CO \cdot COOH$  aus

<sup>1)</sup> Vgl. auch Landsberg, Ann. Chem. Pharm. 215, 172.

Benzoylcyanid  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CN$  <sup>1)</sup>, resp. Acetylameisensäure oder Brenztraubensäure  $CH_3 \cdot CO \cdot COOH$  aus Acetylcyanid  $CH_3 \cdot CO \cdot CN$  <sup>2)</sup>. In analoger Weise haben alsdann Claisen und Antweiler <sup>3)</sup> aus dem Cyanid der Zimmsäure die Cinnamylameisensäure, und Claisen und Moritz <sup>4)</sup> aus dem Propionsäurecyanid die Propionylameisensäure dargestellt.

Wie die nachstehenden Versuche ergeben, ist das  $\alpha$ -Naphtoylcyanid einer gleichen Umwandlung fähig.



Durch Zerlegung des Cyannaphtalins (Sdp. 297°) mit concentrirter roher Salzsäure in geschlossenen Röhren bei circa 200° erhaltene  $\alpha$ -Naphtoësäure (Schmp. 160°) wird nach A. W. Hofmann durch Phosphorpentachlorid leicht in  $\alpha$ -Naphtoylchlorid (Sdp. 297.5°) übergeführt <sup>5)</sup>. Digerirt man Letzteres mit etwas mehr als der berechneten Menge Quecksilbercyanid während 10 Stunden im Wasserbad, so erstarrt die ganze Masse nach dem Erkalten zu einem homogenen Gemisch von  $\alpha$ -Naphtoylcyanid und Quecksilberchlorid. Schüttelt man das Reactionsprodukt mit Wasser und Aether, so geht das  $\alpha$ -Cyannaphtoyl in diesen über und bleibt nach dem Verdunsten desselben als dunkelgefärbte Masse zurück, welche sich durch Destillation in ein gelbes, sofort erstarrendes Oel verwandelt. Das  $\alpha$ -Naphtoylcyanid krystallisirt aus Aether in schönen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 101°. Beim Kochen mit Wasser, leichter mit Alkalilauge spaltet es sich in Naphtoësäure und Cyanwasserstoff, und durch eine entsprechende Reaction giebt es mit Ammoniak oder Anilin das  $\alpha$ -Naphtoylamid (Schmp. 204°) resp.  $\alpha$ -Naphtanilid (Schmp. 160°).

Eine Verbrennung des Cyanids ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{10}H_7CO \cdot CN$	Gefunden
C	79.60	79.30 pCt.
H	3.87	4.11 »

Behufs Ueberführung des neuen Körpers in die  $\alpha$ -Naphtylglyoxylsäure =  $\alpha\text{-}C_{10}H_7 \cdot CO \cdot COOH$  wurde das Naphtoylcyanid zunächst mit concentrirter, rauchender Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.21 10 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen; indess trat die gewünschte Reaction nicht ein. Auch durch Auflösen in kalter, con-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 429. 844. 1663.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 620. 1563.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIII, 2123.

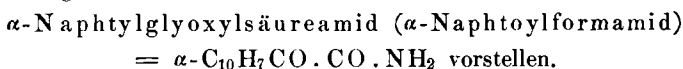
<sup>4)</sup> Diese Berichte XIII, 2121.

<sup>5)</sup> Diese Berichte I, 41.

centrirter Schwefelsäure und späteres Eingiessen in Wasser, sowie beim Erwärmen des Cyannaphtoyls mit salzsäuregesättigtem Eisessig entstand die Ketonsäure nicht, vielmehr schied sich Naphtöösäure aus.

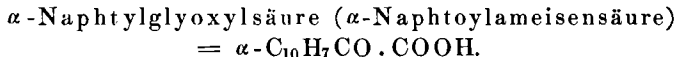
Anders verläuft die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur.

Bringt man das Säurecyanid mit dem mehrfachen Volumen salzsäuregesättigten Eisessigs zusammen, so löst es sich langsam auf, und nach 1—2tägigem Stehen beginnt die Ausscheidung weisser Nadeln, die sich nach einigen Tagen vollendet. Der in dem Eisessig verbliebene Rest der neuen Substanz wird durch Wasser ausgefällt und die vereinten Abscheidungen aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält schöne weisse, oft mehrere Centimeter lange Nadeln, welche der Analyse zufolge das



Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$	Gefunden
C     72.36	72.22 pCt.
H     4.52	4.79 »

Dieses Amid löst sich erst beim Erhitzen in Alkalien und schmilzt bei 151°.



Kocht man das  $\alpha$ -Naphtoylformamid mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler, so entwickelt sich unter Dunkelfärbung der Masse reichlich Ammoniak. Wird darnach der Alkohol verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, so hinterlässt dieser nach dem Verdunsten einen Syrup, der im Exsiccator zu farblosen Blättchen erstarrt. Eine neutrale Lösung desselben in Ammoniak gab mit Silbernitrat einen amorphen Niederschlag von  $\alpha$ -naphtylglyoxylsäurem oder  $\alpha$ -naphtoylameisensäurem Silber.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CO} \cdot \text{COOAg}$	Gefunden
Ag     25.18	24.87 pCt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.