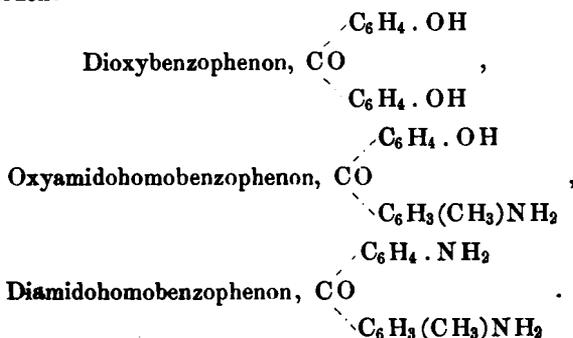


wurde es in hübschen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 192—193° erhalten.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	76.68	—	77.24 pCt.
H	4.95	—	4.83 »
N	—	3.57	3.22 »

Aus der Zersetzung des salzsauren Rosanilins mit Wasser bei hoher Temperatur sind daher bis jetzt folgende Spaltungsprodukte erhalten worden:



Das nächst höhere Homologe der ersten und die nächst niederen Homologen der beiden letzten Substanzen sind vielleicht auch noch in den Reaktionsprodukten enthalten; auch für Rosolsäure scheint dies der Fall zu sein. Sie alle gesondert zu erhalten, dürfte aber auch bei einem weit reichlicheren Material, als es mir zu Gebote stand, der Aehnlichkeit der Eigenschaften und des Zusammenkrystallisirens dieser Verbindungen wegen, nicht leicht gelingen.

Berlin, Organ. Laborat. d. techn. Hochschule.

### 356. L. Landshoff: Ueber eine neue Darstellungsmethode von $\beta$ -Naphtylaminsulfosäuren.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 23. Juli.)

Bis vor einigen Jahren war man der Ansicht, dass Phenole durch direkte Einwirkung von Ammoniakgas sich nicht oder nur schwer in die Amidverbindungen überführen lassen. So hatte das Benzolphenol beim Behandeln mit Ammoniak, selbst bei sehr hohen Temperaturen und unter Anwendung von Druck, nur spurenweise Anilin geliefert; es war daher von grossem Interesse, als es gelang, das  $\beta$ -Naphtol direkt in  $\beta$ -Naphtylamin überzuführen.

Indessen so verhältnissmässig leicht sich auch die Umwandlung von  $\beta$ -Naphthol in  $\beta$ -Naphthylamin vollzieht, so geht die Reaktion doch nicht vollständig und nicht einheitlich vor sich, indem ein grosser Theil  $\beta$ -Naphthol unverändert bleibt, und ferner durch Zusammentreten von  $\beta$ -Naphthol und  $\beta$ -Naphthylamin, unter Austritt von Wasser, sich mehr oder weniger  $\beta$ -Dinaphthylamin bildet.

Ich habe nun eine Reihe von Versuchen nach der Richtung hin angestellt, ob sich nicht günstigere Resultate erzielen lassen, wenn man anstatt vom  $\beta$ -Naphthol selbst von den Sulfosäuren des  $\beta$ -Naphthols ausgeht, und diese Versuche haben in der That ergeben, dass beim Erhitzen von Naphtholmono- und polysulfosauren Salzen mit Ammoniakentwickelnden Agentien, wie Kalk und Salmiak oder Soda und Salmiak, und mit etwas Wasser auf circa 230—250° die Bildung der entsprechenden  $\beta$ -Naphthylaminverbindungen vollständig und ohne Entstehung von Nebenprodukten erfolgt.

Diese Beobachtung wurde während des Verlaufs meiner Arbeiten auch von der Farbfabrik, vormals Brönner gemacht<sup>1)</sup>, welche die Umwandlung der Naphthol- in Naphthylaminmonosulfosäuren mittelst Ammoniak bei 180° unter Druck bewerkstelligte. Bei meinen weiteren Versuchen ergab sich jedoch das überraschende Resultat, dass die Bildung von  $\beta$ -Naphthylaminsulfosäuren aus Naphtholsulfosäuren nur von der Temperatur und nicht vom Druck abhängig ist, und dass daher die Anwendung geschlossener Gefässe sich vollkommen vermeiden lässt.

Diese Modifikation des Verfahrens ist insofern nicht ohne Werth, als der beim Arbeiten in geschlossenen Gefässen entstehende Druck sehr bedeutend ist und daher das technische Arbeiten recht gefahrvoll macht.

Ich bediente mich bei meinen Versuchen eines Apparates, der von Hr. Dr. G. Tobias construirt ist. Dieser Apparat besteht aus einem eisernen, an beiden Seiten offenen, liegenden, cylindrischen Gefässe, das von einem eisernen Mantel, der als Luft- oder Oelbad dient, umgeben und mit einem seitlichen Rührwerk sowie dicht verschliessbaren Öffnungen für Thermometer versehen ist. Die Form dieses Apparates kann leicht modificirt werden. Als Ammoniak-Entwickler dient am besten eine mit Ammoniakgas gesättigte Chlorcalciumlösung.

In einem solchen Apparate wurden die Salze der  $\beta$ -Naphtholmono-, -di- und -trisulfosäuren, von denen sich am besten die Alkalisalze eignen, circa 12 Stunden hindurch auf 200—250° erhitzt, während ein langsamer Strom Ammoniakgas durchgeleitet wurde. Das Ammoniakgas wirkt, ob feucht oder durch Kalk getrocknet angewandt, in gleicher Weise, es verlangen jedoch die monosulfosauren Salze höhere Temperaturen, als die Salze der Polysulfosäuren, die bei zu starkem Erhitzen leicht  $\beta$ -Naphthylamin abspalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1517.

Man kann verschiedene  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäuren auf diesem Wege gleichzeitig darstellen, indem sich mehrere Apparate, die mit verschiedenen Naphtolsulfosauren Salzen beschickt sind, hintereinander befinden; etwa unabsorbirtes Ammoniak gelangt in eine mit Wasser oder mit Chlorcalciumlösung gefüllte Vorlage.

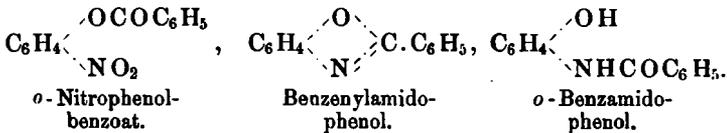
Die entstandenen  $\beta$ -Naphtylaminmono-, -di- und -trisulfosauren Salze geben, diazotirt und mit Aminen oder Phenolen combinirt, eine Reihe von Farbstoffen, die sich in der Phenolreihe zwischen gelb, orange und braun, in der  $\alpha$ -Naphtolreihe zwischen roth und blaviolett, in der  $\beta$ -Naphtolreihe zwischen gelborange und rothorange bewegen.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

### 357. Willy Böttcher: Ueber Umlagerungen in der Orthoreihe.

(Eingegangen am 31. Juli.)

Vor längerer Zeit wurde von mir<sup>1)</sup> bei der Reduktion des *o*-Nitrophenolbenzoats,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \text{COC}_6H_5 \\ \diagdown \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$ , eine Umlagerung in *o*-Benzamidophenol,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{NHCO}C_6H_5 \end{smallmatrix}$ , beobachtet. Die dabei auftretende, scheinbare Wanderung der Benzoylgruppe vom Sauerstoff zum Stickstoff beruht, wie damals bewiesen wurde, auf der Bildung eines Zwischenproduktes, des Benzenylamidophenols, welches, wie die folgenden Formeln zeigen, den Vorgang vollkommen erklärt:



Dadurch war die Umlagerung als die Folge zweier aufeinander folgenden Reaktionen, von denen die eine eine Wasserabspaltung, die andere dagegen eine Wasseranlagerung im entgegengesetzten Sinne ist, erkannt. Diese Erfahrung veranlasste mich zu untersuchen, ob die erwähnte Reaktion eine einzelne Erscheinung oder eine den Säureäthern der *o*-Nitrophenole gemeinsame Gruppenreaktion sei.



Zu diesem Zwecke schien mir zunächst der Acetyläther des Nitrophenols sehr geeignet. Denn der Uebergang des Aethenylamidophenols,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 629.