

rührung mit Ammoniak färbt es sich wie die nicht acetylierte Verbindung zunächst violett, dann schmutzig und geht in Lösung, welche auf Zusatz von Chlorbaryum eine amorphe, auch in verdünnter Essigsäure nicht ganz leicht lösliche, weisse Fällung abscheidet. Das getrocknete Bromprodukt enthält 31.6 pCt. Brom, denn 0.2738 g Substanz lieferten 0.1968 g AgBr, ist also entsprechend der Formel  $C_{15}H_{10}Br_2Ac_2O_4$ , welche 32 pCt. Brom verlangt, zusammengesetzt. Die Acetylgruppen wurden qualitativ nachgewiesen.

Worms a. Rh., den 12. August 1883.

### 391. Emil Friedländer: Ueber einige Derivate des $\alpha$ - und $\beta$ -Naphthols.

(Eingegangen am 13. August.)

Unter den einwerthigen Phenolen tauschen namentlich die beiden Naphthole ihr Hydroxyl leicht gegen Amid oder auch ein substituirtes Amid aus.

Sie werden beim Erhitzen mit Chlorcalcium-Ammoniak wenigstens ganz überwiegend in die zustehenden primären Amine verwandelt, aber auch Ammoniak allein veranlasst diese Metamorphose. Das Chlorzink-Ammoniak bewirkt sogar in vorherrschender Weise eine weitere Reaction, beziehungsweise die Bildung des  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Dinaphtylamins.

Durch Einwirkung von Chlorzink-Anilin, auch von Anilin allein oder von salzsaurem Anilin auf  $\beta$ -Naphthol ist das Phenyl- $\beta$ -naphtylamin dargestellt worden. Dagegen liegen über die sinnverwandte Gewinnung der entsprechenden  $\alpha$ -Naphthylverbindung, ebenso über die verschiedenen Tolylnaphtylamine noch keine ausführlichen Mittheilungen vor.

Auf Wunsch des Hrn. Prof. Merz habe ich die hier befindliche Lücke auszufüllen versucht. Weiter reihen sich an, Versuche über die Spaltung naphthylhaltiger, sekundärer Amine durch concentrirte Salzsäure.

Bei der Darstellung der sekundären Amine benutzte ich als wasserentziehendes Mittel Chlorcalcium. Dasselbe empfiehlt sich, nach mehrfacher Erfahrung im hiesigen Laboratorium, durch besonders glatte Reactionen.

Uebrigens sind die sekundären Amine, um über den Einfluss des Chlorcalciums bei deren Bildung eine genaue Vorstellung zu erhalten, auch ohne Weiteres aus den Naphtholen und Basen dargestellt worden. In ein Paar Fällen wurden nicht die Basen selbst, sondern ihre Salzsäureverbindungen angewandt.

Zunächst einige Erfahrungen über das  
Phenyl- $\beta$ -naphthylamin.

Dieses sekundäre Amin entsteht in grosser Menge und glatt beim Erhitzen einer Mischung von  $\beta$ -Naphthol und Anilin unter Verschluss mit Chlorcalcium.

Um über die besten Mengenverhältnisse für die Reaktion Auskunft zu erhalten, habe ich verschiedene Mischungen benützt, wie folgt:

- I. 2 Moleküle  $\beta$ -Naphthol, 2 Moleküle Anilin und 1 Molekül Chlorcalcium.
- II. 1 Molekül  $\beta$ -Naphthol, 2 Moleküle Anilin und 1 Molekül Chlorcalcium.
- III. 1 Molekül  $\beta$ -Naphthol, 1 Molekül Anilin und 1 Molekül Chlorcalcium.
- IV. 1 Molekül  $\beta$ -Naphthol, 2 Moleküle Anilin und 2 Moleküle Chlorcalcium.

Geht man stets von 15 g  $\beta$ -Naphthol aus, so ergeben sich auf Grund obiger Molekularverhältnisse die folgenden Gewichtsmengen:

- |           |                    |        |            |       |               |
|-----------|--------------------|--------|------------|-------|---------------|
| I. 15 g   | $\beta$ -Naphthol, | 9.7 g  | Anilin und | 5.8 g | Chlorcalcium. |
| II. 15 »  | »                  | 19.4 » | »          | »     | 11.6 »        |
| III. 15 » | »                  | 9.7 »  | »          | »     | 11.6 »        |

Die Molekularverhältnisse sub IV kamen erst später bei Versuchen, welche bei höherer Temperatur ausgeführt worden sind, in Anwendung. Immer verfuhr ich so, dass völlig wasserfreies, besonders destillirtes Anilin mit den berechneten Mengen an gepulvertem, käuflichem  $\beta$ -Naphthol, sowie geschmolzen gewesenem, ebenfalls gepulvertem Chlorcalcium gut vermengt, dann unter Verschluss erhitzt wurde.

Zunächst habe ich die Gemenge I bis III während 9 Stunden auf 220—230° erhitzt.

Das Reaktionsprodukt bildete in allen drei Versuchsröhren ziemlich übereinstimmend, eine bräunliche, strahlig krystallinische Masse, welcher einige dunkle Theilchen untermengt waren; sie lagerte scharf geschieden über Chlorcalcium.

Der Röhreninhalt wurde, um alles Chlorcalcium sowie eventuell unverändertes Anilin zu entfernen, mit salzsäurehaltigem Wasser bis zum Sieden erhitzt. Durchweg trat Schmelzung ein und sammelte sich auf dem Boden des Digerirgefässes ein braunes Oel an. Das von der überstehenden Säure durch Decantiren befreite, hierauf abgewaschene Oel erstarrte in der Kälte zu einer braunen, körnig krystallinischen Masse, welcher noch unverändertes Naphthol durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Natronlauge entzogen wurde.

Das anhaltende Kochen ist nothwendig, da sonst leicht etwas Naphthol zurückbleibt.

Der gut abgewaschene, getrocknete, sowie bis zum ruhigen Fluss erhitzte Rückstand erstarrte beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen, dunklen Masse.

Die Masse wog bei Versuch I. 12 g  
 » » » » » II. 13 »  
 » » » » » III. 13 »

Aus 15 g Naphtol sollen theoretisch erhalten werden 22.8 g Phenyl- $\beta$ -naphtylamin, also sind 13 g gleich 57 pCt. der denkbaren Ausbeute.

Ich habe die bisher besprochenen Versuche auch bei höherer Temperatur sonst in gleicher Weise ausgeführt und zwar wurde 9 Stunden lang auf 280° erhitzt.

Auf je 10 g Naphtol und die dazu nach früheren Verhältnissen genommenen Mengen Anilin und Chlorcalcium, übrigens bei genau derselben Behandlung, lieferte:

Versuch I. 11 g,  
 » II. a) 14 » b) 15 g,  
 » III. » 14 » » 14 »  
 » IV. » 14 »

rohes, sekundäres Amin.

Hiernach hat Versuch II b mit 15 g die maximale Ausbeute, gleich 98.6 pCt. des theoretisch möglichen Betrages ergeben.

Das rohe Phenyl- $\beta$ -naphtylamin ging bei der Destillation gleichmässig als ein gelbliches Oel über, welches in der Vorlage sofort krystallinisch erstarrte.

Verluste bei der Destillation circa 8 pCt. vom Gewichte der angewandten Substanz.

Das aus warmem Weingeist krystallisirte, hierauf umkrystallisirte Präparat bildete zu Büscheln gestellte weisse Nadeln, welche constant bei 108° schmolzen, sowie überhaupt vollständig die Eigenschaften des von Merz und Weith<sup>1)</sup> beschriebenen Phenyl- $\beta$ -naphtylamins zeigten.

Eine Analyse erschien unter solchen Umständen als überflüssig.

Das bis jetzt bekannte beste Verfahren, Phenyl- $\beta$ -naphtylamin darzustellen, ist zweifellos dasjenige unter Anwendung von Chlorcalcium.

#### Phenyl- $\alpha$ -naphtylamin.

Angewandt: 1 Molekül  $\alpha$ -Naphtol auf 2 Moleküle Anilin und 1 Molekül Chlorcalcium.

Die innige Mischung der drei Stoffe wurde unter Verschluss während 9 Stunden auf 280° erhitzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1299.

Das Versuchsrohr enthielt nach dem Erkalten eine gelbe, dunkle, gelatinöse Masse, welche von strahlig krystallinischer Substanz durchsetzt war; darunter befand sich Chlorcalcium.

Die gesammte Masse habe ich mit verdünnter Salzsäure erwärmt, wobei ein braunes Oel sich ausschied, welches abgewaschen, hierauf, um intaktes Naphtol zu entfernen, mit Lauge gekocht, alsdann wieder gewaschen wurde und nun in den festen Zustand überging.

Behufs weiterer Reinigung wurde die Masse im Wasserstoffstrom erhitzt, wobei ein hellgelbes, dick flüssiges Oel destillirte, das sich an der Luft dunkler färbte und nach 24 Stunden zu einer strahlig büschlig krystallinischen Masse erstarrt war.

Auf 10 g  $\alpha$ -Naphtol erhielt ich 4 g destillirte Substanz, offenbar Phenyl- $\alpha$ -naphtylamin, was nur 26.3 pCt. der theoretischen Menge entspricht.

Das Präparat krystallisirte aus Ligroin in weissen, zu Drusen vereinigten Blättchen, welche durch Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol völlig rein erhalten wurden. Schmelzpunkt constant bei 60°. Die sonst farblosen Lösungen zeigten blaue Fluorescenz.

Hiernach war das zuerst von Girard und Vogt<sup>1)</sup> aus Naphtylamin und salzsaurem Anilin dargestellte Phenyl- $\alpha$ -naphtylamin erhalten worden.

Auch bestätigte eine Analyse diese Annahme.

|             | Berechnet | Gefunden   |
|-------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff | 87.67     | 87.74 pCt. |
| Wasserstoff | 5.93      | 6.13 »     |

#### *p*-Tolyl- $\beta$ -naphtylamin.

Verhältniss der Ingredienzien: 1 Molekül  $\beta$ -Naphtol, 2 Moleküle *p*-Toluidin und 1 Molekül Chlorcalcium.

Die innige Mischung habe ich in üblicher Weise 9 Stunden auf 280° erhitzt.

Im Versuchsrohr fand sich über einer Chlorcalciumschicht eine feste, blättrig krystallinische, grünlichgelbe Masse, untermengt mit röthlichen Theilchen.

Das Reaktionsprodukt wurde durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure von Chlorcalcium sowie überschüssigem Toluidin befreit.

Ungelöst blieb eine braune, ölige Substanz, welche beim Erkalten rasch erstarrte. Sie wurde abgewaschen, dann mit Natronlauge gekocht, wobei vollständige Schmelzung stattfand, und das Kochen längere Zeit unterhalten, um sämmtliches noch unverändertes Naphtol sicher in Lösung zu bringen. Die fest gewordene, körnig krystallinische

<sup>1)</sup> Jahresberichte 1871, 718.

Masse habe ich nach dem Abwaschen und vorläufigen Trocknen, um noch mechanisch eingeschlossene Feuchtigkeit zu entfernen, eine Zeit lang geschmolzen. Beim Erkalten entstand ein auf dem Bruche blättrig krystallinischer, an der Oberfläche strahlig aussehender Körper, welcher sich leicht zerreiben liess.

Ich habe dieses Präparat im Wasserstoffstrom destillirt, wobei ein hellgelbes Oel überging, welches in der Vorlage sofort erstarrte und zwar wieder blättrig krystallinisch. Diese Masse löste sich ziemlich leicht in kochendem Weingeist; sie krystallisirte daraus beim Erkalten in weissen, metallisch glänzenden, gehäuften Blättchen.

Als ohne Weiteres, also nicht unter Ausschluss der Luft durch Wasserstoff, destillirt wurde, bildete das Destillat zunächst ein himbeersaftartiges Oel und nach dem Festwerden eine rosafarbene, blättrig krystallinische Masse. Die gleiche Färbung zeigten auch die sonst wie früher beschaffenen Krystallisationen aus Weingeist und war sie, abgesehen von der Destillation im Wasserstoffstrom, durch keinen Kunstgriff wegzubringen.

Die weissen und ebenso die röthlich gefärbten Krystalle schmolzen constant bei 102—103°.

Die Elementaranalyse der weissen Substanz ergab auf die Formel des Tolylnaphtylamins:



stimmende Werthe.

|             | Berechnet | Gefunden   |
|-------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff | 87.55     | 87.42 pCt. |
| Wasserstoff | 6.44      | 6.74 »     |

Die Ausbeute an reinem Tolylnaphtylamin ist sehr bedeutend.

10 g  $\beta$ -Naphtol lieferten 15 g Amin, d. s. 92.7 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Das Paratolyl- $\beta$ -naphtylamin ist in kochendem Weingeist leicht, in kaltem nur wenig löslich; in Aether und Benzol löst es sich reichlich, aber nur spärlich und erst bei anhaltendem Kochen in Petroleumäther. Die an und für sich farblosen Lösungen zeigen eine blaue Fluorescenz.

Durch reine concentrirte Schwefelsäure geht das Tolylnaphtylamin unter gelblicher Farbe in Lösung; sie wird durch einen Tropfen concentrirter Salpetersäure braunroth. Kaliumbichromat und Schwefelsäure veranlassen eine himbeersaftähnliche Färbung.

#### Acetyl-*p*-tolyl- $\beta$ -naphtylamin.

*p*-Tolyl- $\beta$ -naphtylamin wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid schliesslich bis zum Sieden erhitzt. Die hierbei entstandene Lösung schied, in überschüssiges Wasser gegossen und damit erwärmt,

ein grünliches Oel aus, das beim Erkalten zähe und klebrig wurde, aber selbst nach längerem Stehen nicht erstarrte. Dagegen liessen sich aus stark verdünntem, warmen Weingeist farblose, kurze, dicke Nadeln erhalten, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 85° schmolzen.

Diese Krystalle waren in Alkohol, Aether und Benzol in der Kälte nur mässig, aber beim Erwärmen relativ leicht löslich.

Ihre Analyse bestätigte die erwartete Formel



|             | Berechnet | Gefunden   |
|-------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff | 82.91     | 82.74 pCt. |
| Wasserstoff | 6.18      | 6.22 »     |

Bei Anwendung von Chloracetyl war die obige Verbindung nicht so glatt und nicht leicht rein zu erhalten.

#### Benzoyl-*p*-tolyl- $\beta$ -naphthylamin.

Benzoylchlorid und *p*-Tolyl- $\beta$ -naphthylamin wechselwirken unter lebhafter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Die Reaktion wurde auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Beim Erkalten erstarrte die gebildete Benzoylverbindung zu einer gelblich-grünen Masse mit krystallinischer Bruchfläche. Sie wurde von anhängendem Benzoylchlorid durch Sodalösung befreit, dann in heissem Weingeist aufgenommen. Aus dieser Lösung krystallisirten beim Erkalten büschelförmig gestellte Lanzettnadeln, welche nach dem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 139° zeigten.

Die Verbindung löst sich nur mässig in kaltem, leicht in heissem Alkohol, auch leicht schon in kaltem Benzol, aber nur spärlich selbst beim Erwärmen in Aether.

Ihre Analyse entsprach der Formel:  $(C_{10}H_7 \cdot C_7H_7)NC_7H_5O.$

|             | Berechnet | Gefunden   |
|-------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff | 85.46     | 85.32 pCt. |
| Wasserstoff | 5.64      | 5.83 »     |

#### Tetrabrom-*p*-tolyl- $\beta$ -naphthylamin.

Lässt man Brom langsam schliesslich bis zum Ueberschuss in eine Schwefelkohlenstofflösung der Base tropfen, so entsteht eine erhebliche, gelbliche, pulverige Ausscheidung. Dieselbe sintert beim Trocknen und geht dabei in eine zwar bröcklige, aber harte Masse über.

Letztere krystallisirte aus warmem Alkohol in weissen, seidenglänzenden Nadeln, welche, mehrfach umkrystallisirt, fast silberglänzend wurden. — Schmelzpunkt constant 168—169°. Löslichkeit in Alkohol und Aether schon in der Kälte bedeutend.

Die Analyse der Verbindung führte zur Formel eines vierfach gebromten *p*-Tolyl- $\beta$ -naphtylamins:  $C_{17}H_{11}Br_4N$ .

|             | Berechnet | Gefunden   |
|-------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff | 37.16     | 37.39 pCt. |
| Wasserstoff | 2.00      | 2.10 »     |
| Brom        | 58.29     | 58.31 »    |

Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf in Eisessig gelöstes *p*-Tolyl- $\beta$ -naphtylamin entstand ein schön krystallisirter nahezu in allen Solventien wenig löslicher Körper, welchen ich jedoch nicht näher untersucht habe.

### *p*-Tolyl- $\alpha$ -naphtylamin.

Dieses Amin ist zuerst von Girard und Vogt<sup>1)</sup> durch Erhitzen von  $\alpha$ -Naphtylamin und salzsaurem Toluidin erhalten worden.

Ich benutzte eine innige Mischung von 1 Molekül  $\alpha$ -Naphtol mit 2 Molekülen *p*-Toluidin und 1 Molekül Chlorcalcium.

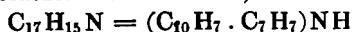
Die Mischung wurde während 9 Stunden unter Verschluss auf 280° erhitzt. In der erkalteten Versuchsröhre fand ich über einer scharf getrennten Schicht von Chlorcalcium ein gelbes, dickflüssiges, stellenweise teigiges Oel.

Ich habe den Röhreninhalt mit Salzsäure dann Natronlauge ausgekocht. Ungelöst blieb eine dunkelbraune, dickölige Substanz, welche beim wiederholten Abwaschen mit kaltem Wasser zu einem anscheinend amorphen Klumpen mit seifigem Anfühlen erstarrte. Derselbe wurde durch Schmelzen von aller Feuchtigkeit befreit, hierauf destillirt. Das Destillat, ein gelbliches Oel, färbte sich an der Luft röthlichbraun und erstarrte erst nach langem Stehen zu einer braunen, unregelmässig geformten Masse.

Abermalige Destillation, aber nun im Wasserstoffstrom, liess ein nur noch schwach gelbliches, leicht bewegliches Oel erhalten, welches langsam zähflüssig wurde, dann ganz allmählich in eine gelblichweisse, scheinbar amorphe Masse übergieng.

Die Masse löste sich leicht in heissem Alkohol und krystallisirten daraus beim Erkalten büschlig gestellte, gelblichweisse, kurze Prismen, welche sich durch mehrfaches Umkrystallisiren ganz entfärben liessen und dann auch den constanten Schmelzpunkt 78.5—79° zeigten (Girard und Vogt geben 78° an).

Ihre Analyse brachte die erwarteten, auf:



stimmenden Werthe.

<sup>1)</sup> Jahresberichte 1871, 719.

|             | Berechnet | Gefunden   |
|-------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff | 87.55     | 87.59 pCt. |
| Wasserstoff | 6.44      | 6.67 »     |

Die Ausbeute an reinem Amin betrug 49.4 pCt. der theoretischen. 10 g  $\alpha$ -Naphtol ergaben 8 g Amin.

Das *p*-Tolyl- $\alpha$ -naphtylamin löst sich leicht in siedendem, aber nur spärlich in kaltem Alkohol, gleichfalls spärlich selbst in siedendem Petroleumäther, dagegen leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur in Aether und Benzol.

Alle diese Lösungen fluoresciren blau, sind sonst farblos.

Durch reine concentrirte Schwefelsäure wurde das Amin unter schwach gelblicher Farbe gelöst. Salpetersäure, ein Tropfen, zur Lösung gesetzt, bewirkte sofort eine dunkelgrünblaue Färbung, welche jedoch bald ins Gelbbraune umsprang. Durch etwas Kaliumbichromat statt der Salpetersäure erfolgt eine dunkelschmutzigrüne und durch mehr Chromat eine rothbraune Färbung.

#### *o*-Tolyl- $\beta$ -naphtylamin.

Dieses Amin ist analog wie die entsprechende *p*-Tolylverbindung dargestellt worden.

$\beta$ -Naphtol, *o*-Toluidiu und Chlorcalcium wurden im Verhältniss von ein, zwei und einem Molecül während 9 Stunden unter Verschluss auf 280° erhitzt.

Die Versuchsröhre enthielt auf Chlorcalcium gelagert ein dunkelgelbbraunes dickflüssiges, nach dem Chlorcalcium hin besonders consistent, sowie milchig trübe werdendes Oel.

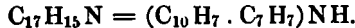
Der Röhreninhalt wurde der üblichen Behandlung mit Salzsäure, dann Natronlauge unterworfen. Zurück blieb ein dunkles Oel, das auch bei starker Abkühlung nicht erstarren wollte. Bei der Destillation im Wasserstoffstrom erhielt ich ein gelbliches, zunächst leichtflüssiges Oel, welches sich an der Luft oberflächlich bräunte, auch eine dickliche Consistenz annahm und schliesslich, nach mehrwöchentlichem Stehen im Eisschrank, langsam von der Oberfläche aus durch die ganze Masse erstarrte. Auf einem Durchschnitt erschien nur die obere Schicht braun, der Rest hellgelb und war das Anfühlen seifig.

Wiederholte Versuche, und zwar unter Benutzung verschiedener Lösungsmittel, um das *o*-Tolyl- $\beta$ -naphtylamin gut krystallisirt zu erhalten, führten nicht zum Ziel.

Das Amin ist in Alkohol, Aether und Benzol schon in der Kälte leicht löslich und wird von all diesen Flüssigkeiten beim Einengen als Oel abgesetzt. Dagegen lieferte die Lösung in Petroleumäther beim freiwilligen Eindunsten, obschon in nur geringer Menge, kleine, weisse, silberglänzende Blättchen, welche durch Umkrystallisiren aus Petroläther rein erhalten wurden und constant bei 95—96° schmolzen.



Die Analyse von zweimal destillirter Substanz stimmte ohne Weiteres auf die Formel:



|             | Berechnet | Gefunden   |
|-------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff | 87.55     | 87.51 pCt. |
| Wasserstoff | 6.44      | 6.63 »     |

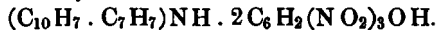
Die Ausbeute an *o*-Tolyl- $\beta$ -naphthylamin ist beträchtlich. — 10 g Naphtol lieferten 13 g destillirtes Amin statt möglicher 16.18 g, das sind 80.3 pCt. der theoretischen Menge.

Noch sei erwähnt, dass die schwach gelbliche Lösung des *o*-Tolyl- $\beta$ -naphthylamins in reiner concentrirter Schwefelsäure auf Zusatz vor etwas Salpetersäure eine dunkelrothgelbe, von Kaliumbichromat eine braunviolette Farbe annahm.

#### Pikrat des *o*-Tolyl- $\beta$ -naphthylamins.

Die Base und Pikrinsäure wurden im Verhältniss von 1 und 2 Molekülen in ätherischer Lösung zusammengebracht, wobei sich diese dunkelroth färbte. — Sie lieferte beim Eindunsten rothbraune, sammetglänzende Nadeln, welche, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether, constant bei 110° schmolzen.

Der Pikrinsäuregehalt der Verbindung stimmte annähernd auf die Formel:



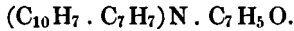
|             | Berechnet | Gefunden   |
|-------------|-----------|------------|
| Pikrinsäure | 66.28     | 67.20 pCt. |

#### Benzoyl-*o*-Tolyl- $\beta$ -naphthylamin.

*o*-Tolyl- $\beta$ -naphthylamin und Chlorbenzoyl (Ueberschuss) reagiren schon in der Kälte; auf dem Wasserbade entweichen Ströme von Chlorwasserstoff. Nach ungefähr einer halben Stunde erschienen in der homogenen Flüssigkeit hellgelbe, feste, krystallinische Theilchen, welche rasch zunahmen und schliesslich durch die ganze Masse griffen, worauf auch die Chlorwasserstoffentwicklung aufhörte. Durch Kochen mit Sodalösung wurde alles überschüssige Benzoylchlorid entfernt. — Das beim Erhitzen geschmolzene Reaktionsprodukt erstarrte nur schwierig, vollständig erst beim Abspülen mit Wasser, zu einer gelbbraunen, krystallinischen Masse. Diese krystallisirte aus warmem Alkohol in Drusen, welche aus Warzen zusammengesetzt waren, und wurden daraus nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein weisse, zu Drusen vereinigte Blättchen erhalten. Schmelzpunkt 117—118°.

Die Blättchen lösten sich schon erheblich in kaltem Weingeist, leicht in heissem, aber nur wenig in Aether sowie in Benzol und fast gar nicht in Petroläther.

Die Elementaranalyse stimmte auf die Formel:



|             | Berechnet | Gefunden   |
|-------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff | 85.45     | 85.26 pCt. |
| Wasserstoff | 5.63      | 5.98 »     |

*o*-Tolyl- $\alpha$ -naphthylamin.

Wurde in analoger Weise wie die  $\beta$ -Verbindung durch Erhitzen von 1 Molekül  $\alpha$ -Naphthol, 2 Molekülen *o*-Toluidin und 1 Molekül Chlorcalcium während 9 Stunden auf 280° dargestellt.

Im Versuchsrohr fand sich ein dickflüssiges, dunkelgelbes Oel, unter diesem eine Chlorcalciumschicht, welche auch noch ölige Theilchen umschlossen hielt.

Der Röhreninhalt wurde mit Salzsäure, dann Natronlauge ausgekocht. Ungelöst blieb ein dunkelbraunes, zähflüssiges Oel, welches ich unter Anwendung von Aether möglichst gesondert, dann im Wasserstoffstrom destillirt habe.

Das gleichfalls ölige, nach dem Erkalten wenig bewegliche, etwa goldgelbe Destillat verwandelte sich in einer Schnee-Kochsalzmischung, in eine gelatinöse Masse, welche allmählich kleine, weisse Nadeln zu bilden anfang, die nach einigen Tagen, immer in der Kältemischung, durch die ganze Masse gedrunken waren. Den Krystallen hing noch gelatinöse Substanz an, doch verschwinden sie, wenn einmal entstanden, auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Schüttelt man derartiges Präparat mit Petroläther, so lösen sich die noch gelatinösen Theile und es bleibt eine Menge kleiner, weisser, glänzender Nadelchen zurück.

Die Nadelchen waren schon in kaltem Alkohol, Aether oder Benzol reichlich löslich. Dagegen lösten sie sich nur wenig selbst in warmem Petroläther, aus dem beim Erkalten strahlig von einem Punkte ausgehende, lange flache Nadeln anschossen. Dieselben schmolzen bereits nach einmaligem Umkrystallisiren constant bei 94 bis 95°.

Ihre Analyse führte zu der erwarteten Formel:  $C_{17}H_{15}N$ .

|             | Berechnet | Gefunden   |
|-------------|-----------|------------|
| Kohlenstoff | 87.55     | 87.56 pCt. |
| Wasserstoff | 6.44      | 6.21 »     |

Die Ausbeute an *o*-Tolyl- $\alpha$ -naphthylamin war, wie überhaupt diejenige an Alphaverbindungen gegenüber den Betaverbindungen, nicht besonders gross.

Ich erhielt auf 10 g Naphthol 6 g reines Amin, das sind 37 pCt. der theoretischen Menge.

Die schwach grünlich gelbe Lösung des *o*-Tolyl- $\alpha$ -naphtylamins in reiner concentrirter Schwefelsäure wird durch einen Tropfen Salpetersäure vorübergehend dunkel grünblau, hierauf gelblich braun tingirt. Kaliumbichromat und Schwefelsäure veranlassen eine schmutzig dunkelgrüne Färbung, die durch mehr Chromat ins Rothbraune umschlägt.

Im Anschluss an die bisher gemachten Mittheilungen erwähne ich einiger Versuche, bei denen das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol nur allein mit Anilin oder allein mit *o*- oder *p*-Tolnidin, also unter Ausschluss von Chlorcalcium erhitzt wurde.

Absicht war, den Einfluss, welchen das Chlorcalcium bei der Reaction oben genannter Naphtole und Basen ausgeübt hatte, näher kennen zu lernen.

Die angedeuteten Versuche wurden in übereinstimmender Weise ausgeführt; immer habe ich 1 Molekül  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtol und 2 Moleküle des aromatischen Amins unter Verschluss während neun Stunden auf 280—290° erhitzt.

Auf diese Mengenverhältnisse komme ich daher später nicht wieder zu sprechen.

#### Phenyl- $\beta$ -naphtylamin.

Angewandt:  $\beta$ -Naphtol und Anilin.

Das Versuchsrohr enthielt eine bräunlich violette, krystallinische Masse, untermengt mit dunklern Theilchen. Sie wurde mit Salzsäure, hierauf Natronlauge ausgekocht, alsdann der in der Kälte krystallinisch erstarrte Rückstand destillirt. Das übergelbende gelbe Oel verwandelte sich sehr bald in eine gelblich weisse, krystallinische Substanz. Diese krystallisirte aus warmem Alkohol in glänzenden Nadelchen, welche nach dem ganzen Habitus, Schmelzpunkt 108°, zweifellos das Phenyl- $\beta$ -naphtylamin waren.

Die Ausbeute ist erheblich geringer wie bei Mitbenutzung von Chlorcalcium.

10 g  $\beta$ -Naphtol und 12.91 g Anilin lieferten 5.7 g reines Amin, welche Menge 37.5 pCt. des theoretischen Betrages entspricht.

#### Phenyl- $\alpha$ -naphtylamin.

Angewandt:  $\alpha$ -Naphtol und Anilin. Reaktionsprodukt: Gelbes Oel, das sich an der Luft oberflächlich braun färbte.

Die übliche Verarbeitung, unter Anwendung von Salzsäure und Natronlauge, ergab ein braunes, öliges Residuum, welches ich unter Benutzung von Aether isolirt, hierauf im Wasserstoffstrom destillirt

habe. Das hellgelbe, zunächst leicht flüssige Destillat dunkelte bald an der Luft, wurde dickflüssiger und verwandelte sich schliesslich in eine hellgelbe, blättrig krystallinische Masse.

Durch Umkrystallisiren aus wässrigem Weingeist erhielt ich weisse Blättchen, welche sich durch ihren Schmelzpunkt zu  $60^{\circ}$ , durch die Löslichkeitsverhältnisse und Farbenreaktionen als Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin zu erkennen gaben.

10 g  $\alpha$ -Naphtol und 12.91 g Anilin lieferten 3 g reines Amin, das sind 19.7 pCt. der theoretischen Ausbeute.

#### *p*-Tolyl- $\beta$ -naphthylamin.

Angewandt:  $\beta$ -Naphtol und *p*-Toluidin. Reaktionsprodukt: Grauviolette, blättrig krystallinische Masse. Dieselbe wurde nach Beseitigung von noch unverändertem Naphtol und Toluidin im Wasserstoffstrom destillirt.

Das hellgelbe, zunächst ölige Destillat erstarrte sehr rasch zu einer blättrig krystallinischen Substanz, welche aus warmem Alkohol in weissen Blättchen anschoss, die, wie das früher beschriebene *p*-Tolyl- $\beta$ -naphthylamin, bei  $102$ — $103^{\circ}$  schmolzen und überhaupt durchaus mit ihm identisch waren.

10 g  $\beta$ -Naphtol und 14.9 g *p*-Toluidin lieferten 8 g *p*-Tolyl- $\beta$ -naphthylamin statt 16.18 g, also 49.4 pCt. der theoretischen Ausbeute.

#### *o*-Tolyl- $\beta$ -naphthylamin.

Ausgangsmaterial:  $\beta$ -Naphtol und *o*-Toluidin.

Reaktionsmasse: Dunkelgelbes Oel, welches ich, nach der gewöhnlichen Verarbeitung, im Wasserstoffstrom destillirt habe.

Das Destillat bräunte sich an der Luft, wurde bald dick syrupförmig, erstarrte aber erst nach mehrwöchentlichem Stehen in der Kälte.

Aus einer freiwillig eindunstenden Lösung dieser Substanz in Petroleumäther krystallisirten weisse Blättchen, die bei  $95$ — $96^{\circ}$  schmolzen und auch sonst mit dem *o*-Tolyl- $\beta$ -naphthylamin völlig übereinstimmten.

10 g  $\beta$ -Naphtol und 14.9 g *o*-Toluidin gaben 6 g secundäres Amin, also 49.4 pCt. des theoretischen Betrages.

#### *o*-Tolyl- $\alpha$ -naphthylamin.

Ausgangsmaterial:  $\alpha$ -Naphtol und *o*-Toluidin.

Reaktionsmasse: Gelbes dickflüssiges Oel. Verarbeitung wie üblich. Bei der Destillation im Wasserstoffstrom ging ein hellgelbes Oel über, das an der Luft dunkelte, beim Erkalten dickflüssig wurde,

aber erst nach mehrtägigem Stehen bei niedriger Temperatur in ein Gemenge aus weissen Krystallnadelchen und gelatinöser Masse sich verwandelte.

Die unter Anwendung von Ligroin gereinigten Nadelchen schmolzen bei 93° und waren auch nach den übrigen Eigenschaften offenbar das *o*-Tolyl- $\alpha$ -naphthylamin.

Auf 10 g  $\alpha$ -Naphtol und 14.9 g *o*-Toluidin erhalten 3.3 g Amin, d. s. 20.4 pCt. der theoretischen Menge.

Anhangsweise sei noch zweier Versuche gedacht, bei denen Beta-naphtol nicht auf die freien Basen, sondern auf ihre Salzsäureverbindungen wurde einwirken gelassen. Da bei 280° destruktive Prozesse eintraten, so habe ich nur auf 230°, übrigens jeweiligen neun Stunden lang erhitzt.

#### Phenyl- $\beta$ -naphthylamin.

Angewandt: 1 Molekül  $\beta$ -Naphtol auf 2 Moleküle salzsaures Anilin.

Beim Oeffnen des Versuchsrohres zeigte sich schwacher Druck und entwich Chlorwasserstoff.

Das Reaktionsprodukt, eine rothbraune, kompakte, blos stellenweise krystallinische Masse, wurde, behufs Entfernung des unveränderten Anilins sowie Naphtols, nach einander mit Wasser und Natronlauge ausgekocht, dann im Wasserstoffstrom destillirt.

Das rothgelbe Destillat erstarrte bald, jedoch wiederum nur theilweise krystallinisch.

Durch Krystallisation aus Alkohol erhielt ich die wohl bekannten Krystallnadeln des Phenyl- $\beta$ -naphthylamins. Schmelzpunkt 108°.

10 g Naphtol und 18 g salzsaures Anilin lieferten 8 g des secundären Amins (hochsiedendes Destillat), also 52.6 pCt. der theoretischen Menge.

#### *p*-Tolyl- $\beta$ -naphthylamin.

Ausgangsmaterial: 1 Molekül  $\beta$ -Naphtol auf 2 Moleküle salzsaures *p*-Toluidin.

Im Versuchsrohr, welches unter geringem Druck sich öffnete (Chlorwasserstoff), fand sich eine rothbraune, theils deutlich krystallinische, theils scheinbar amorphe Masse. — Sie wurde mit kochendem Wasser, dann Natronlauge ausgezogen, hierauf, unter Luftausschluss durch Wasserstoff, destillirt. Das Destillat, welches fast sofort aber nur theilweise erstarrte, konnte aus Weingeist, besser Aether, in weissen Blättern krystallisirt erhalten werden, die nach Schmelzpunkt

(102 — 103°) und andern Eigenschaften das *p*-Tolyl- $\beta$ -naphtylamin waren.

10 g  $\beta$ -Naphtol und 20 g salzsaures *p*-Toluidin lieferten 9 g des sekundären Amins, d. h. 55.6 pCt. der theoretischen Menge.

Spaltungen einiger sekundären Amine mit concentrirter Salzsäure.

Streiff<sup>1)</sup> macht die überraschende Mittheilung, dass das Phenyl- $\beta$ -Naphtylamin beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 240° zersetzt werde unter Bildung von Naphtylamin und Naphtalin.

Ich bin dadurch veranlasst worden, zunächst das *p*-Tolyl- $\beta$ -naphtylamin und *o*-Tolyl- $\beta$ -naphtylamin in analoger Richtung zu untersuchen.

#### *p*-Tolyl- $\beta$ -naphtylamin.

Obige Verbindung wurde mit viermal ihrem Gewicht an concentrirter Salzsäure 6 Stunden auf 240° erhitzt.

Im Versuchsrohr fand sich eine weisse, blättrig krystallinische Masse mit eingeschlossener gelblicher Flüssigkeit und darunter relativ wenig von einer schwarzen, krystallinisch erstarrten Substanz. — Durch überschüssiges heisses Wasser gingen die Krystalle in Lösung, während der dunkle Körper nicht aufgenommen wurde.

Zur warmen Lösung gefügte Natronlauge bewirkte eine starke Trübung und entstanden beim Erkalten glänzende Blättchen. Ich habe die Krystalle mit Aether ausgeschüttelt, welcher beim Eindunsten weisse Blätter zurückliess.

Der Destillation unterworfen, versiedete diese Substanz vollständig bei 200°; sie erstarrte im Destillate grossblättrig krystallinisch, schmolz bei 45°, roch blumenartig und war nach diesen Eigenschaften sicher *p*-Toluidin.

Die Laugelösung (siehe oben) wurde mit überschüssiger Salzsäure versetzt, wobei voluminöse weisse Flocken niederfielen; sie lösten sich leicht in Aether, und krystallisirten aus diesem beim Eindunsten weisse Blättchen. Schmelzpunkt 119°. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser erhielt ich abermals weisse, glänzende Blättchen, welche nun constant bei 122° schmolzen und hiernach sowie auch gemäss dem übrigen Verhalten, namentlich der intensiv blauen Farbenreaktion mit warmer Kalilauge und Chloroform<sup>2)</sup>, zweifellos  $\beta$ -Naphtol waren.

Der schwarze krystallinische Körper aus dem Versuchsrohr konnte Naphtalin enthalten, und wurde er, um solches abzuscheiden, mit

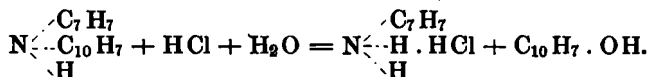
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 209, 157.

<sup>2)</sup> Lustgarten, Monatschr. für Chemie III, 720.

Wasserdampf destillirt. Doch fand eine bloß sehr langsame Verflüchtigung statt. Aus dem Destillate habe ich unter Benutzung von Aether nur etwas  $\beta$ -Naphtol (Schmelzpunkt  $122^{\circ}$ ) darstellen können.

Anderes  $\beta$ -Naphtol fand sich im dunkeln Rückstande und konnte ich es durch Auskochen mit Lauge, Fällern mit Salzsäure u. s. w. isoliren.

Das *p*-Tolyl- $\beta$ -naphtylamin wird also beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure zersetzt unter Bildung von *p*-Toluidin und  $\beta$ -Naphtol — offenbar im Sinne der Gleichung:



#### *o*-Tolyl- $\beta$ -naphtylamin.

Auch dieses Amin wurde mit ungefähr der vierfachen Menge concentrirter Salzsäure 6 Stunden auf  $240^{\circ}$  erhitzt.

Das Versuchsrohr enthielt scheinbar nur wenig gelbe, klare Flüssigkeit, aber viel weisse, blättrige Krystallmasse und in geringer Menge einen dunkeln, kompakten Körper. Warmes Wasser löste die Krystalle, aber nicht den dunkeln Körper.

Die Lösung wurde mit überschüssiger Lauge versetzt, wobei milchige Trübung und ölige Ausscheidung stattfand, dann unter Benutzung von Aether so verarbeitet, wie beim *p*-Tolyl- $\beta$ -naphtylamin mitgetheilt worden ist. Der Aether hinterliess ein etwas röthliches Oel, das bei  $198$ — $199^{\circ}$  farblos destillirte, sich an der Luft bald gelblich färbte und, nach der Behandlung mit Chlorkalk in Gegenwart von Aether, beim Schütteln des abgehobenen Aethers mit verdünnter Schwefelsäure, die für das *o*-Toluidin so sehr charakteristische, rothviolette Färbung lieferte — also auch zweifellos dieser Körper war.

Die alkalische Flüssigkeit, der das *o*-Toluidin durch Aether entzogen worden war, gab mit überschüssiger Salzsäure einen flockigen, weissen Niederschlag, welcher in der beim *p*-Tolyl- $\beta$ -naphtylamin mitgetheilten Weise untersucht und als  $\beta$ -Naphtol erkannt wurde.

Die kompakte, dunkle Masse aus dem Versuchsrohr entliess, mit Wasserdampf destillirt, kein Naphtalin — nur  $\beta$ -Naphtol ging über, das ich auch im Rückstand nachgewiesen habe.

Das *o*-Tolyl- $\beta$ -naphtylamin wird hiernach durch concentrirte Salzsäure nicht anders zersetzt, wie die isomere *p*-Tolyl- $\beta$ -naphtylverbindung.

Da sich das *o*-Tolyl- und *p*-Tolyl- $\beta$ -naphtylamin zu Salzsäure in ganz anderer Weise verhält, als Streiff für das

#### Phenyl- $\beta$ -naphtylamin

angiebt, so habe ich die Spaltung auch der Phenylverbindung untersucht.

Das Gewichtsverhältniss von Base und concentrirter Salzsäure, ebenso die Operationsdauer und die Temperatur waren wie bei den frühern Versuchen.

Röhreninhalt, abgesehen von saurer Flüssigkeit, weisse, blättrige Krystalle sowie eine schwarze, krystallinisch erstarrte Substanz. Allein die Krystalle lösten sich in warmem Wasser. Die Lösung wurde, unter Anwendung von Lauge, dann Ausschütteln mit Aether, im Wesentlichen so wie früher bei den Tolylnaphtylaminen verarbeitet. Der Rückstand aus Aether, ein braunes Oel, versiedete gegen 184°, verhielt sich zu Chlorwasser wie Anilin und war auch nach den andern Eigenschaften offenbar diese Base.

Aus der alkalischen Flüssigkeit (siehe oben) fällt Salzsäure  $\beta$ -Naphtol, welches, schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisirt, weisse, glänzende Blättchen bildete. Schmelzpunkt 122° und sonst alle Eigenschaften und Reaktionen des  $\beta$ -Naphtols.

Weiteres Naphtol, aber kein Naphtalin, wurde in der kompakten Masse (Menge dieser nicht bedeutend) aus dem Versuchsrohr nachgewiesen.

Die Spaltung des Phenyl- $\beta$ -naphtylamins durch concentrirte Salzsäure verläuft nicht anders wie diejenige der beiden Tolylnaphtylamine.

#### Zusammenfassung.

Werden die beiden Naphtole in Gegenwart von Chlorcalcium mit Anilin, *o*- oder *p*-Toluidin auf 230—280° erhitzt, so entstehen in reichlicher Menge sekundäre Amine.

Auf 1 Molekül  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtol wurden in der Regel 2 Molekül Base und 1 Molekül Chlorcalcium angewandt.

Inr Abwesenheit von Chlorcalcium war die Ausbeute an sekundären Aminen eine erheblich geringere, meistens nur etwa halb so gross.

#### *Phenyl- $\beta$ -naphtylamin.*

War schon früher dargestellt worden. Krystallisirte, gemäss vor-handener Angabe, in büschlig gruppirt, weissen Nadeln, welche bei 108° schmolzen.

Ausbeute an sekundärem Amin in Gegenwart von Chlorcalcium über 90, ohne dasselbe gegen 38 pCt. des theoretischen Betrages.

#### *p - Tolyll- $\beta$ -naphtylamin.*

Krystallisirt aus warmem Weingeist in weissen, glänzenden Blättchen; Schmelzpunkt 102—103°.



Erhalten mit Chlorcalcium ca. 90 pCt., in dessen Abwesenheit 49 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Durch Einwirkung auf das sekundäre Amin:

a) von Essigsäureanhydrid entstand die dicknadlig krystallisierende Verbindung:



b) von Benzoylchlorid das Lanzettnadeln bildende Derivat:



*p*-Tolyl- $\beta$ -naphtylamin und überschüssiges Brom lieferten die in weissen, fast silberglänzenden Nadeln krystallisierende Tetrabromverbindung:  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{Br}_4\text{N}$ . Schmelzpunkt 168—169°.

#### *Phenyl- $\alpha$ -naphtylamin.*

War bereits aus  $\alpha$ -Naphtylamin und salzsaurem Anilin dargestellt worden.

Uebereinstimmende Eigenschaften. Weisse Krystallblättchen. Schmelzpunkt 60°.

Ausbeute an sekundärem Amin in Gegenwart von Chlorcalcium ungefähr 27, in dessen Abwesenheit 20 pCt. der theoretischen Menge.

#### *p*-Tolyl- $\alpha$ -naphtylamin.

Buschlig gruppirte weisse Prismen. Schmelzpunkt 78.5—79°. Ausbeute (mit Chlorcalcium) circa 50 pCt. der theoretischen Menge.

#### *o*-Tolyl- $\beta$ -naphtylamin.

Bleibt hartnäckig ölig. Krystallisirt aus Petroläther in weissen, silberglänzenden Blättchen. Schmelzpunkt 95—96°.

Ausbeute an sekundärem Amin 80, anderseits 49 pCt. des theoretischen Betrages.

Dasselbe gab mit Pikrinsäure eine nur mässig lösliche, in rothbraunen Nadeln krystallisierende Verbindung:



Durch Benzoylchlorid entstand das Derivat:



welches zu Drusen gruppirte Blättchen bildet. Schmelzpunkt 117—118°.

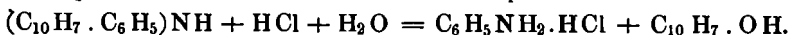
#### *o*-Tolyl- $\alpha$ -naphtylamin.

Kleine, weisse, glänzende Nadelchen. Schmelzpunkt 94—95°. Erhalten 37, anderseits 20 pCt. des theoretischen Betrages.

Die hier angeführten verschiedenen Daten zeigen, übrigens im Einklang mit sonstigen Erfahrungen, dass das  $\beta$ -Naphtol um ein ganz Erkleckliches reaktionsfähiger ist als sein  $\alpha$ -Isomeres.

Alle besprochenen Amine gaben mit Salpetersäure, ferner mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Farbenreaktionen, und zwar sind es bei den  $\beta$ -Naphthylverbindungen überwiegend gelbe bis rothbraune, bei den Alphaverbindungen grüne bis grünblaue Nüancen.

Durch concentrirte Salzsäure bei 240° wurden das Phenyl-, das Paratolyl-, sowie das *o*-Tolyl- $\beta$ -naphthylamin in durchgreifender Weise so zersetzt, dass überall  $\beta$ -Naphthol und anderseits Anilin, beziehungsweise *p*- oder *o*-Toluidin sich bildete. Beispielsweise:



Die Angabe, dass bei der Spaltung des Phenyl- $\beta$ -naphthylamins durch concentrirte Salzsäure Naphtalin und Naphthylamin auftreten, hat nicht bestätigt werden können.

Universität Zürich, Laborat. des Prof. V. Merz.

### 392. R. Nietzki: Ueber einige Derivate des Chinons.

(Eingegangen am 13. August.)

Vor etwa 6 Jahren machte ich der Gesellschaft Mittheilung über eine Substanz, welche ich durch Einleiten von salpetrigen Säure in eine ätherische Hydrochinonlösung erhielt, und welche die Zusammensetzung eines Dinitrodioxychinons  $\text{C}_6(\text{HO})_2(\text{NO}_2)_2\text{O}_2$  besass. Da dieser Körper als Analogon der Chlor- und Bromanilsäure aufgefasst werden muss, schlug ich für denselben den Namen Nitranilsäure vor. In einer späteren ausführlichen Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich eine weitere Bildungsweise dieses Körpers mitgetheilt, nämlich durch Behandeln des Dinitrohydrochinons mit kalter, rauchender Salpetersäure.

Obwohl die letztere Methode für die Darstellung etwas vorteilhafter ist als die ersterwähnte, bereitet die Beschaffung grösserer Mengen der Substanz immer erhebliche Schwierigkeiten. Vor Allem lässt die Darstellung des Dinitrohydrochinons aus dem Diacetylhydrochinon in Betreff der Ausbeute viel zu wünschen übrig.

Versuche, welche ich zur Beseitigung dieser Schwierigkeiten unternahm, haben mich zu einer direkten Darstellungsmethode der Nitranilsäure geführt, welche leicht die Beschaffung beliebiger Mengen dieses Körpers gestattet.

Da das Diacetylhydrochinon durch kalte rauchende Salpetersäure häufig nur zum Theil nitrirt, beim Erwärmen dagegen leicht verbrannt wird, versuchte ich die Nitrirung mit einem Salpeterschwefelsäure-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 215, 127.