

23. Eug. Lellmann: Ueber einige Derivate des Naphtalins.

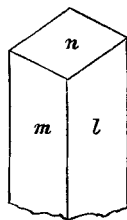
[Mittheilung aus dem chemischen Hauptlaboratorium zu Tübingen.]

(Eingegangen am 17. Januar.)

Die im Nachstehenden kurz beschriebenen Versuche wurden im hiesigen Laboratorium nach meinen Angaben von einem Praktikanten des Institutes, Herrn W. Schweitzer aus Kaiserslautern, ausgeführt. Da dieser unter hier nicht näher darzulegenden Verhältnissen die Arbeiten vorzeitig abgebrochen hat, theile ich auf Wunsch des Herrn Prof. Lothar Meyer die bis jetzt erzielten Resultate kurz mit, unter Vorbehalt einer ausführlichen Beschreibung der im Folgenden kurz skizzirten Verbindungen und Versuche.

Diese Versuche erstreckten sich hauptsächlich auf die schon von Anderen vorgenommene Nitrirung von α -Acetnaphtalid und förderten eine Reihe neuer Thatsachen zu Tage. Die Nitrirung wurde im Grossen und Ganzen nach den Angaben von Andreoni und Biedermann¹⁾ ausgeführt, nur fand man es zweckmässig, auch die Salpetersäure mit Eisessig zu verdünnen und die Lösung des Acetnaphtalids gut zu kühlen. Nach 24 Stunden fanden sich die auch von Liebermann²⁾ und von Andreoni und Biedermann beobachteten gelben Krystallkrusten am Boden des Gefässes; dieselben zeigten nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt 171° . Herr Prof. Reusch, der die Güte hatte, die Krystalle zu untersuchen, giebt über dieselben an: »Feine Nadeln von rhomboidalem Querschnitt. Das eine Paar l der Prismenflächen hat besser glänzende Flächen als das andere Paar m (Fig. 1). Am Ende einer Nadel wurde eine schiefe Fläche n beobachtet und gefunden: $ln = 125^{\circ} 42'$, $mn = 112^{\circ} 32'$, $lm = 115^{\circ} 30'$. Die Längenrichtung der Nadeln ist eine Richtung ausgezeichneter Elasticität; die Krystalle sind daher möglicherweise monoklin in der Art, dass das Prisma ln senkrecht zur Medianebene stände.«

Fig. 1.



Wie Liebermann haben wir die bei 171° schmelzende Verbindung in alkoholischer Lösung mit einer quantitativen Menge Kaliumhydroxyd zersetzt; nach dem Aufhören der Ammoniakentwicklung liess man erkalten und konnte bald darauf eine reichliche Abscheidung von α -Nitronaphtylamin beobachten. Um einen Anschluss an die von Hübner und Ebell³⁾ angestellten Versuche über die Nitrirung von

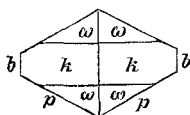
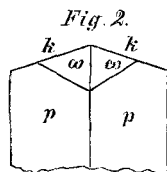
¹⁾ Diese Berichte VI, 342.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 183, 229.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 324.

α -Benzoylnaphtalid zu gewinnen, wurde durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das gereinigte α -Nitronaphtylamin vom Schmelzpunkt 190° das α -Nitrobenzoylnaphtalid dargestellt, welches wir in Uebereinstimmung mit Hübner und Ebell bei 224° schmelzend fanden. Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure lieferte ebenfalls das von denselben Chemikern dargestellte bei 186° schmelzende Naphtylendiamin.

Es erschien nun wünschenswerth, das α -Nitronaphtylamin durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid wieder in die Acetverbindung überzuführen; es entstand ein glatt bei 187° schmelzendes, in langen gelben Nadeln krystallisirendes α -Nitroacetnaphtalid. In den letzten Mutterlaugen dieser Acetverbindung fand sich jedoch in sehr geringer Menge ein neues bei 142° schmelzendes Nitroacetnaphtalid; das acetylrte α -Nitronaphtylamin war also entweder nicht völlig rein gewesen und hatte noch eine isomere Verbindung beigemischt enthalten, oder es war bei der Acetylirung eine Umlagerung eines kleinen Theiles vor sich gegangen. Diese Frage lässt sich heute noch nicht entscheiden und es sei nur bemerkt, dass das α -Nitronaphtylamin alle Kriterien der Reinheit zeigte. Die neue Verbindung, die δ -Nitroacetnaphtalid heissen möge, wurde bei einem zweiten Versuche in so geringer Menge erhalten, dass ihre Identificirung nicht mit Sicherheit gelang. Die zuerst erhaltenen Krystalle waren indessen wohl ausgebildet, so dass Herr Prof. Reusch dieselben krystallographisch untersuchte. »Die Krystalle gehören ins rhombische System.



Ein rhombisches Prisma pp von 109° (Fig. 2) trägt ein Octaëder (ω), dessen längere Endkanten durch das Paar kk gerade abgestumpft sind. Der Kantenwinkel für zwei zusammenstossende ω ist $152^{\circ} 19'$, für die durch ein k getrennten Paare $95^{\circ} 39'$. Giebt man den Flächen die Zeichen p (110), ω (212), k (012), so findet man das Parameterverhältniss:

$$a : b : c = 0.713 : 1 : 0.682.$$

Würde man (ω) als Grundoctaëder annehmen, so erhielt man für die Axen a und c nur halb so grosse Werthe und für das Prisma p ein weniger passendes Zeichen.«

Beinahe die ganze Menge des Materials musste zum Zwecke der Analyse verbrannt werden, sodass die Darstellung des zugehörigen Nitronaphtylamins und Nitronaphtols auf später verschoben wurde.

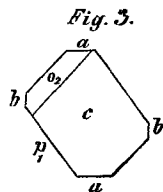
Aus den Mutterlaugen von der Darstellung des α -Nitronaphtylamins schieden sich nach längerer Zeit Krystalle ab, die ein Gemisch von β -Nitronaphtylamin und einer neuen isomeren Verbindung waren, die γ -Nitronaphtylamin heissen möge. Durch rationelles

Umkrystallisiren aus Alkohol gelang es, beide Verbindungen zu trennen. Das β -Nitronaphtylamin, welches Liebermann nicht in reinem Zustande zu erhalten vermochte, bildet kleine gelbe Nadelchen, die bei 198° schmelzen. Mit Benzoylchlorid gaben sie ein Benzoylderivat, das sich durch den Schmelzpunkt 175° mit dem von Hübner und Ebell durch Nitrirung von Benzoylnaphtalid erhaltenen Benzoylorthonitronaphtalid identificiren liess; ausserdem hat Worms ¹⁾ das Orthoderivat dieser Chemiker in β -Nitronaphtol überführen können, so dass die Zusammengehörigkeit dieser Verbindungen nicht mehr zweifelhaft zu sein scheint.

Es sei noch erwähnt, dass versucht wurde, auf dem Diazowege die Amidogruppe im β -Nitronaphtylamin zu eliminiren, um zu dem noch nicht bekannten β -Nitronaphtalin zu gelangen. Leider ist man bis jetzt zu keinem Resultate gekommen, da Aethylnitrit überhaupt erst unter Druck und höherer Temperatur auf die Nitroverbindung einwirkt und dann neben unangegriffenem β -Nitronaphtylamin unerquickliche Produkte entstehen lässt. Wiederholte Versuche werden vielleicht ein besseres Ergebniss liefern.

Das β -Nitronaphtylamin giebt bei der Acetylirung mit Essigsäureanhydrid ein bei 115° schmelzendes β -Nitroacetnaphtalid; wir erhielten dieses zuerst aus Essigsäureanhydrid in honiggelben, grossen, bei 111° schmelzenden Krystallen, die nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 115° schmolzen und eine hellere, schwefelgelbe Farbe angenommen hatten. Beide Präparate wurden Hrn. Prof. Reusch übergeben, welcher darüber Folgendes berichtete:

»Die schwefelgelben Krystalle und die honiggelben scheinen demselben triklinen Systeme anzugehören. Die schärfere Kante des Prisma pp_1 (Fig. 3) wird durch die Fläche a abgestumpft. Selten findet sich eine feine Abstumpfung b der stumpfen Prismenkante, welche mit a einen von 90° wenig verschiedenen Winkel macht. Weitere Flächen sind die schiefe Endfläche c und eine kleine Fläche o_2 , welche, in der Zone pc liegend, die scharfe Kante zwischen p und c wegnimmt. Gemessen wurden, so gut es ging, folgende Winkel:



$pa = 132^{\circ} 33'$	$pc = 111^{\circ} 44'$
$ap_1 = 131^{\circ} 32'$	$p_1c = 99^{\circ} 46'$
$pp_1 = 84^{\circ} 5'$	$co_2 = 122^{\circ} 16'$

Giebt man den Flächen die nachfolgenden Zeichen: a (100), p (110), c (001), o_2 ($\bar{1}\bar{1}$), so würden die gegebenen Winkel ausreichen

¹⁾ Diese Berichte XV, 1813.

zur Bestimmung der Axenwinkel und Parameter; leider gelang es aber nicht, die wenig verschiedenen Winkel pa und ap_1 mit wünschenswerther Genauigkeit zu bestimmen. — Die honiggelben Krystalle sind meist tafelförmig nach den Flächen p_1 . Im Polarisationsinstrument mit grossem Sehfeld sieht man durch p am äussersten Rande eines der Ringsysteme und erkennt an demselben eine starke Dispersion der optischen Axen.«

Das oben erwähnte γ -Nitronaphtylamin schmilzt bei 144° und krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen Prismen, welche die Farbe des Kaliumpyrochromats und einen schwach grünen Reflex zeigen:

Hr. Prof. Reusch giebt über dieselben an:

»Die Krystalle sind monoklin. Die scharfen Kanten eines rhombischen Prisma $\pi\pi$ (Fig. 4) sind durch a gerade abgestumpft. Weiter treten hinzu die schiefe Endfläche c und die hintere Gegenfläche ρ ; endlich die Flächen ω , welche zu einem rhombischen Prisma gehören und in den Zonen $c\pi$ liegen. Die gemessenen Winkel sind folgende:

$$\begin{aligned} \pi\pi \text{ (über } a) &= 57^\circ 18', & ac &= 96^\circ 38', \\ c\rho &= 148^\circ 10', & \pi c &= 92^\circ 24', & \pi\omega &= 158^\circ 14'. \end{aligned}$$

Die stereographische Projektion des Krystalls und naheliegende Erwägungen führten dahin, den genannten Flächen folgende Zeichen beizulegen:

$$a(100), c(001), \rho(102), \pi(120), \omega(121).$$

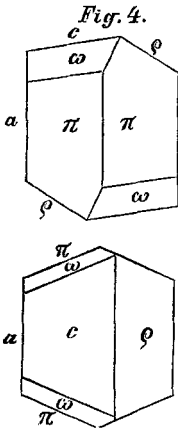
Auf graphischem Wege wurde das Parameterverhältniss

$$a : b : c = 0.941 : 1 : 1.092$$

gefunden, wo b die Orthoaxe und $ac = 96^\circ 38'$ der Winkel der schiefen Axe ist.

Durch Acetylirung des γ -Nitronaphtylamins wurde ein bei 194° schmelzendes γ -Nitroacetnaphthalid und beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Alkali ein γ -Nitronaphtol vom Schmelzpunkt 116° erhalten.

Liebermann erwähnt, dass er in den Mutterlaugen von der Bereitung des Nitroacetnaphthalids ein Nitroacetnaphthalid beobachtet habe, welches bei 190° schmolz und unerwarteter Weise α -Nitronaphtol lieferte. Es gelang, dieses Nitroderivat ebenfalls zu finden, dessen Zusammensetzung durch gut stimmende Analysen, die Liebermann nicht erzielte, als ein Nitroacetnaphthalid festzustellen und die Identität dieser Verbindung durch Schmelzpunkt und Derivate mit α -Nitroacetnaphthalid zu constatiren; der dieser Isomeren von Liebermann gegebene Index γ wurde mithin disponibel und konnte



einem oben beschriebenen neuen Nitroacetnaphtalid zugewiesen werden. Liebermann fand den Schmelzpunkt seiner nicht ganz reinen Verbindung bei 190° , wir haben denselben stets bei 187° beobachtet. Die Identität mit α -Nitroacetnaphtalid ergibt sich unzweifelhaft bei der Vergleichung der Schmelzpunkte der Derivate der angeblichen γ -Reihe mit denen der α -Reihe.

Aus α -Nitroacetnaphtalid dargestellt	Schmp.	Aus Liebermann'schem γ -Nitroacetnaphtalid gewonnen	Schmp.
Nitronaphtylamin	190 ^o	Nitronaphtylamin	190 ^o
Nitronaphtol	164 ^o	Nitronaphtol	164 ^o
Benzoylnitronaphtalid	224 ^o	Benzoylnitronaphtalid	224 ^o
Benzoylnaphtylendiamin . . .	186 ^o	Benzoylnaphtylendiamin . . .	186 ^o

Es existiren mithin jetzt vier Nitroderivate des α -Acetnaphtalids. Wie diese Isomeren entstehen, ob sie sich gleich bei der Nitrirung des Acetnaphtalids bilden und also sämmtlich in der bei 171° schmelzenden Substanz enthalten sind, oder ob bei der Abspaltung oder Einführung der Acetylgruppe Umlagerungen eintreten, lässt sich zur Zeit noch nicht entscheiden; es sei hier nur noch erwähnt, dass vergeblich versucht wurde, durch Vereinigung der Lösungen von α - und β -Nitroacetnaphtalid das bei 171° schmelzende Gemisch synthetisch zu erzeugen.

Was nun die Construction der isomeren Nitroverbindungen anbetrifft, so lässt sich über γ - und δ -Nitroacetnaphtalid nichts Näheres angeben. Die Constitution des α -Derivates ist zweifellos $C_{10}H_6NH_2NO_2$. Für das β -Nitroacetnaphtalid machen die Versuche von Hübner und Ebell und von Worms die Formel $C_{10}H_6NH_2NO_2$ wahrscheinlich; dann müsste aus dieser Verbindung und einem Nitro- β -naphtylamin, dem nach Jacobson¹⁾ die Formel $C_{10}H_6NO_2NH_2$ zukommt, dasselbe Naphtylendiamin entstehen. Dieses ist jedoch nicht der Fall. Bei der Reduktion des β -Nitronaphtylamins mit Zinn und Salzsäure erhielt man ein Naphtylendiamin, welches eine zweisäurige Base darstellt, wie die Analysen des salzsauren und schwefelsauren Salzes ergaben. Hr. E. Würthner hat im hiesigen Laboratorium das Nitronaphtylamin der Formel $C_{10}H_6NO_2NH_2$ ebenso reducirt und eine einsäurige Base, wie die Analyse des schwefel-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 805.

sauren Salzes ergab, erhalten. Die Basen selbst liessen sich wegen ihrer unerquicklichen Eigenschaften bisher nicht rein darstellen und vergleichen. Auch entwickelte das von uns dargestellte salzsaure Naphtylendiamin, $C_{10}H_6(NH_2 \cdot HCl)_2$, mit Benzaldehyd keine Salzsäure und kann daher, falls die Regel Ladenburg's für Naphtalinderivate überhaupt zutrifft, keine Orthoverbindung sein. Ich muss mir Versuche zur Lösung dieser scheinbaren Widersprüche vorbehalten. Die eben erwähnte Base liefert ein Platindoppelsalz der Formel $[C_{10}H_6(NH_2 \cdot HCl)_2]_2 \cdot PtCl_4$ und ein pikrinsaures Salz, welches in kleinen gelben Nadeln krystallisirt und bei 241° schmilzt.

Es schien nicht uninteressant zu sein, die isomeren Nitroacetnaphtalide nochmals der Nitrirung zu unterwerfen, um festzustellen, ob sich dieselben Dinitroderivate in mehreren Fällen bildeten; von der Nitrirung des γ - und δ -Nitroacetnaphtalids musste aus Mangel an Material vorläufig abgesehen werden. β -Nitroacetnaphtalid lieferte beim Eintragen in kalte, rauchende Salpetersäure mit Leichtigkeit ein bei 247° schmelzendes Dinitroacetnaphtalid, welches Liebermann bei der direkten Nitrirung von Acetnaphtalid erhielt; die Constitution desselben ist $C_{10}H_5 \overset{I}{N}HCO \overset{II}{C}H_3 \overset{IV}{NO_2} \overset{III}{N}O_2$.

Soweit die Beobachtungen bis jetzt reichen, bildet sich bei der Nitrirung von α -Nitroacetnaphtalid ein anderes Dinitroderivat, welches sich durch grosse Zersetzlichkeit von der isomeren Verbindung unterscheidet und daher bis jetzt nicht in reinem Zustande gewonnen werden konnte. Ich gedenke auch das bei 171° schmelzende Gemisch von isomeren Nitroacetnaphtaliden der Nitrirung zu unterwerfen, um dadurch vielleicht einen Anhaltspunkt über die Natur dieses Körpers zu gewinnen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass versucht wurde, das bei 170° schmelzende β -Dinitronaphtalin partiell zu reduciren; man kam jedoch ebensowenig wie früher Beilstein und Kuhlberg¹⁾ zu einem greifbaren Resultate. Alkoholisches Schwefelammonium wirkt unter Druck bei 80 — 100° wohl auf β -Dinitronaphtalin ein, bis jetzt liess sich jedoch aus dem theerartigen Reaktionsprodukt kein Nitronaphtylamin isoliren. Weitere Mittheilungen hoffe ich bald machen zu können.

Tübingen, den 14. Januar 1884.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 169. 90.