

Mit der Fortsetzung dieser Untersuchungen bin ich beschäftigt und habe die Hoffnung, dadurch auch die Synthese des Coniins zu ermöglichen. Schon Hofmann's Arbeiten haben die Homologie des Coniins mit dem Piperidin sehr wahrscheinlich gemacht. Die Aehnlichkeit der Eigenschaften des γ -Aethylpiperidins mit der Base aus dem Schierling bestärken wesentlich derartige Vermuthungen, und man darf daher auf die Resultate der Untersuchung über Propylpiperidine, die mich augenblicklich beschäftigen, gespannt sein. Auch die letzten Zweifel über die Natur des Tropicidins werden voraussichtlich durch diese Arbeiten Erledigung finden.

H. Stöhr, der auch diesmal mich wieder unterstützte, sage ich besten Dank.

102. M. Ilinski: Vorläufige Mittheilung über die Einwirkung des Ammoniaks auf Nitrosonaphtole.

[Aus dem Laboratorium der königlichen Akademie zu Münster.]

(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von Hrn. Prof. H. Salkowski veranlasst, das Verhalten der Nitrosophenol- resp. Nitrosonaphtoläther gegen Ammoniak zu untersuchen, um einerseits möglicherweise zu den Nitrosoamidokohlenwasserstoffen zu gelangen, andererseits, um an das Verhalten der Nitronaphtoläther gegen Ammoniak, womit sich gegenwärtig im hiesigen Laboratorium Hr. stud. Wittkampff beschäftigt, eine in der Nitrosoreihe parallele Untersuchung anzuknüpfen, bin ich auf den Gedanken gekommen, zuerst die bis jetzt noch nicht bekannte Einwirkung des Ammoniaks auf Nitrosophenole selbst zu studiren.

Schon beim kurzen Aufkochen des Nitroso- β -naphtols mit wässerigem Ammoniak findet eine Einwirkung statt. Nach dem Ansäuern geht ein ganz beträchtlicher Theil in die Lösung über. Aus dem rothbraunen Filtrate fällt Ammoniak feine, schmutzig grüne Nadelchen aus.

Ganz quantitativ verläuft die Reaction erst beim kurzen (10 bis 15 Minuten) Erhitzen des Nitroso- β -naphtols mit wässerigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade. Nach dem Erkalten findet man im Rohr schön ausgebildete feine, dunkelgrüne Nadeln. Man giesst den Röhreninhalt in verdünnte Salzsäure, filtrirt von in sehr geringer Quantität entstandenem harzigem Rückstande ab und fällt mit Ammoniak.

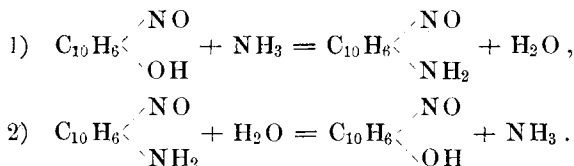
Der Körper ist in fast allen Lösungsmitteln in der Hitze löslich, scheidet sich aber beim Erkalten wieder aus. Am leichtesten ist der-

selbe in Alkohol löslich; in Wasser, auch in der Hitze, schwer löslich. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol bildet der Körper feine prismatische, schön dunkelgrüne Nadeln vom Schmelzpunkt 150—152°. Säuren, auch sehr verdünnte, nehmen den Körper mit Leichtigkeit auf; Ammoniak resp. verdünnte Kali- und Natronlauge fällen daraus dieselbe Base unverändert aus. Bemerkenswerth ist das Verhalten der neuen Base gegen concentrirte Kali- oder Natronlauge. Erhitzt man gelinde, so entsteht eine purpurrothe Lösung; die Reaction geht aber sogleich weiter und die Flüssigkeit füllt sich mit prachtvollen grünen, metallisch glänzenden Blättchen, gleichzeitig entwickelt sich Ammoniak in reichlicher Menge. Säuren verwandeln die grünen Blättchen in gelbe, seidenglänzende Nadeln.

Dieses Verhalten der neuen Base führte mich zu der Vermuthung, dass hier möglicherweise eine Rückbildung des Nitroso- β -Naphthols stattfände. In der That ist das Endprodukt der Einwirkung der Alkalien auf die neue Base mit dem Ausgangsmaterial, dem Nitroso- β -naphtol, identisch, was durch das ganze Verhalten des entstandenen Körpers, wie auch durch die Wiederbildung der grünen Base mit Ammoniak erwiesen ist.

Wenn man von dem von Goldschmidt in dem letzten Hefte dieser Berichte (S. 213) ausgesprochenen Zweifel über die Constitution der Nitrosophenole vorläufig absieht, so wäre die einzig mögliche Constitution der neuen Base, die des Nitrosoamidonaphthalins¹⁾.

Die Bildung der Base, wie auch die Einwirkung der Alkalien darauf, wären dann durch folgende einfache Gleichungen ausgedrückt:



Die ausgeführte Stickstoffbestimmung bestätigt die Richtigkeit dieser Annahme.

	Gefunden	Berechnet
N	16.68	16.29 pCt.

In gleicher Weise reagirt das β -Nitroso- α -naphtol, jedoch erst bei höherer Temperatur. Das nähere Studium dieser Reactionen in der

¹⁾ Eine im Jahre 1860 von Wood dargestellte, von A. W. Hofmann (Ann. 113, 96) unter dem Namen Dinaphtylamin besprochene Base derselben Zusammensetzung, welche durch Reduktion des Dinitronaphthalins in alkoholischer, schwach ammoniakalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff entstanden ist, ist mit diesem Körper jedenfalls nicht identisch.

Naphtol-, wie auch in der Phenolreihe, die mehratomigen Nitrosophenole nicht ausgeschlossen¹⁾, möchte ich mir durch diese vorläufige Mittheilung vorbehalten.

Bemerkenswerth ist die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf Nitrosonaphtole. Im Gegensatz zu dem Nitrosophenol, auf welches bekanntlich (Jäger, diese Berichte VIII, 1499) erst schmelzendes Kali reagirt, erfolgt die Reaktion sowohl in der α -; wie auch in der β -Reihe schon beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100°. Es resultiren dabei Salze amorph, ziegelroth bis violetteroth gefärbter Säuren, unter gleichzeitiger Reduktion der Nitrosogruppe zu Ammoniak. Ob der Stickstoff dabei ganz eliminirt wird oder nur zum Theil, vermag ich vorläufig nicht zu entscheiden. Das Studium dieser Reaktionen wird fortgesetzt.

Von Interesse wäre ferner festzustellen, ob die Nitrosonaphtoläther mit Ammoniak dieselben Körper liefern wie die Nitrosonaphtole selbst, resp. die dabei eintretende Reaktion kennen zu lernen.

Ueber diese, sowie über einige bei der Darstellung der Nitrosonaphtole gesammelte Erfahrungen und die nähere Charakterisirung der von Stenhouse und Groves kurz erwähnten Salze des Nitrosob β -naphtols sowie dessen Methyläther hoffe ich bald Mittheilung machen zu können.

103. L. Wittkampff: Ueber Nitronaphtoläther und ihr Verhalten gegen Ammoniak.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akademie zu Münster in Westfalen.]
(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. Prof. H. Salkowski veranlasste mich, die nitrirten Naphtoläther und ihr Verhalten gegen Ammoniak im Sinne seiner in der Phenolreihe ausgeführten Untersuchungen²⁾ zu studiren. Hiernach gehen die Nitrophenoläther durch die Einwirkung des Ammoniaks unter Abspaltung der Oxyalkylgruppe in Amine über und zwar zeigt sich die Leichtigkeit, mit welcher die Reaktion erfolgt, von der Zahl der im Molekül des Aethers enthaltenen Nitrogruppen abhängig, sie erfolgt um so leichter, je mehr Nitrogruppen vorhanden sind. Die nach dieser Richtung in der Naphtolreihe angestellte Untersuchung,

¹⁾ Stenhouse und Groves (Ann. 188, 353) beobachteten eine Zersetzung des Dinitrosoorcins beim Stehen mit alkoholischem Ammoniak, ohne die Reaktion weiter zu verfolgen. Es ist wahrscheinlich, dass auch dort die oben besprochene Umsetzung stattfindet.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 174, 257.