

Naphtol-, wie auch in der Phenolreihe, die mehratomigen Nitrosophenole nicht ausgeschlossen<sup>1)</sup>, 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  $\alpha$ -; wie auch in der  $\beta$ -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 $\beta$ -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 Untersuchungen<sup>2)</sup> 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,

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 174, 257.

die Charakterisirung der Nitronaphtoläther und ihrer durch das Ammoniak bewirkten Umwandlungen ist noch nicht zu Ende geführt und möchte ich mir durch nachfolgende vorläufige Mittheilung das weitere Studium derselben vorbehalten.

Die der Nitrirung unterworfenen Aethyl- und Methyläther des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthols wurden im Allgemeinen nach dem Verfahren von Schäffer<sup>1)</sup> erhalten.

Von Nitroäthern der Naphtole sind bisher nur dargestellt der Dinitro- $\alpha$ -naphtoläthyläther von Martius<sup>2)</sup> und die Trinitroderivate der Aethyl- und Methyläther des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthols von Städel.<sup>3)</sup>

Zur Gewinnung von Mononitro- $\beta$ -naphtoläthyläther wurde  $\beta$ -Naphtholäthyläther in Eisessig gelöst und das Doppelte der theoretischen Menge Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.43 unter Abkühlung allmählich hinzugefügt. Das Reaktionsprodukt, mit Wasser ausgefällt, wurde durch Krystallisation aus Eisessig gereinigt. Nach einigen Krystallisationen zeigte der neue Körper den constanten Schmelzpunkt 103—104<sup>0</sup> und erwiebs sich durch die Analyse als Mononitronaphtoläthyläther. Der Formel  $C_{10}H_6N O_2 \cdot O C_2H_5$  entsprechen die Werthe:

	Berechnet	Gefunden
C	66.41	66.27 pCt.
H	5.07	5.65 »
N	6.45	6.36 »

Der Aether ist in kaltem Alkohol und kaltem Eisessig schwer löslich, leicht in der Wärme und krystallisirt aus beiden Lösungsmitteln in hellgelben, langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. In Aether löst er sich leicht, in kochendem Wasser ist er fast unlöslich.

Die Anwendung derselben Nitrirungsmethode auf den  $\beta$ -Naphtholmethyläther und den  $\alpha$ -Naphtholäthyläther lieferte ebenfalls neue Produkte, die durch Krystallisation aus Eisessig mit Leichtigkeit zu reinigen waren, deren Untersuchung aber noch nicht abgeschlossen ist.

Um das Verhalten des neu gewonnenen Aethers gegen Ammoniak zu prüfen, wurde derselbe mit wässrigem Ammoniak 6 Stunden im geschlossenen Rohre auf 110—120<sup>0</sup> erhitzt. Es war keine Veränderung eingetreten. Erhitzt man höher auf 150—160<sup>0</sup>, so zeigt sich das Rohr mit einer dunkelorange gefärbten Flüssigkeit erfüllt, während an den Wänden eine schwarze, kohlige Masse haftet, die in kochendem Wasser und kochendem Alkohol unlöslich ist. Der filtrirte Inhalt des Rohres hinterliess beim Abdampfen einen geringen, orange gefärbten Rückstand, der mit Natronlauge übergossen Ammoniak entwickelte. Demnach scheint unter den angegebenen Bedingungen Ammoniak auf

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 152, 289.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1868, 82.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 899.

einen kleinen Theil des Aethers verseifend einzuwirken, indem sich Nitronaphtolammonium bildet, während der grössere Theil in die erwähnte dunkel gefärbte Materie übergeht, die nicht weiter untersucht wurde.

Die erwartete Zersetzung tritt dagegen bei 8stündigem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf  $160-170^{\circ}$  vollständig ein. Das Zersetzungsprodukt durch mehrmalige Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt, krystallisirt in langen, glänzenden, orangerothern Nadeln und schmilzt bei  $126-127^{\circ}$ . In Alkohol löst es sich leicht, in kochendem Wasser ist es nur wenig löslich. Eine Stickstoffbestimmung ergab:  $N = 14.55$ , die Formel  $C_{10}H_6NO_2 \cdot NH_2$  verlangt:  $N = 15.89$ . Das so erhaltene Nitronaphtylamin scheint mit dem von Jacobson<sup>1)</sup> aus Nitro- $\beta$ -acetnaphthalid dargestellten, dessen Schmelzpunkt ebenfalls bei  $126-127^{\circ}$  liegt, identisch zu sein. Für letztere Annahme sprechen namentlich die Eigenschaften eines Nitronaphtols, welches der Nitronaphtoläthyläther, aus welchem das Naphtylamin gewonnen wurde, mit alkoholischem Kali lieferte. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in hellbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt  $102-103^{\circ}$  und stimmt hierin mit dem von Jacobson aus dem Nitro- $\beta$ -acetnaphthalid, welches seinem Nitronaphtylamin zu Grunde liegt, dargestellten Nitronaphtol überein. Ich beabsichtige, um die Constitution des Nitronaphtylamins festzustellen, dasselbe nach den Angaben von Jacobson durch Reduktion der entsprechenden Acetverbindung in die Anhydrobase überzuführen.

#### 104. O. Wallach und A. Kölliker: Ueber die Einwirkung der Salzsäure auf Amidoazoverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 21. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bereits vor einiger Zeit ist mitgetheilt worden<sup>2)</sup>, dass salzsaures Amidoazobenzol beim Erhitzen mit Essigsäure leicht in einen indulinartigen Farbstoff übergeht. Dieselbe Umwandlung bewirkt, wie wir fanden, starke wässerige Salzsäure. Schliesst man Amidoazobenzol mit rauchender Salzsäure in Röhren ein und erhitzt einige Zeit auf  $100^{\circ}$ , so bilden sich erhebliche Mengen eines Indulin. Dem Plan, welcher uns zunächst bei der Verfolgung dieser Beobachtungen leitete, nämlich nach eingehendem Studium der angegebenen Bildungsweise

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1791.

<sup>2)</sup> O. Wallach, diese Berichte XV, 2829.