

prachtvoll rothe Färbung der Purpurinkaliumlösung. Das aus dieser Lösung durch Säure gefällte Purpurin färbte gebeiztes Zeug in der für das Purpurin charakterischen Weise. Die alkalische Lösung zeigte im Sonnenspectrum die der Purpurinlösung eigenthümlichen, beiden dunklen Streifen. Setzte man diese Lösung in einem Reagensglase, von dem die eine Hälfte mit schwarzem Papier umwickelt war, dem Lichte aus, so wurde der belichtete Theil in kurzer Zeit vollständig entfärbt; aus diesem Versuche folgt, dass das Purpurin und hieraus wieder, dass auch das zur Schmelze verwandte Xanthopurpurin rein war.

Org. Labor. d. technischen Hochschule zu Berlin.

76. S. Kleemann: Verhalten von nitrirten Acetaniliden und -naphtaliden gegen Alkali.

(Eingegangen am 12. Februar.)

Zur Gewinnung von β -Nitronaphtalin, eine Aufgabe, die durch die letzte Mittheilung Lellmann's jetzt gegenstandslos geworden ist, war ich unter anderem von dem durch Nitrirung des α -Acetnaphtalids entstehenden, leicht zu beschaffenden α -Nitro- α -acetnaphtalid ausgegangen und hatte dasselbe in die Acetylverbindung und diese wiederum in eine Nitroverbindung übergeführt.

Diacet- α (para)-naphtylendiamin. Die Acetylrung des nach Liebermann und Dittler¹⁾ dargestellten salzsauren α -Amidoacetnaphtalids gelingt durch 20 Minuten langes Erhitzen (längere Einwirkung verursacht die Entstehung von beträchtlichen Mengen schwarzen Harzes) mit der gleichen Menge entwässerten Natriumacetats und der vierfachen Quantität Essigsäureanhydrid. Man giesst das Reactionproduct in die 15—20fache Menge Wasser, stumpft den grössten Theil der Säure durch Ammoniak ab und erhält so, oft zu zähen Klumpen vereinigt, fast farblose Flocken, die durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether rein weiss, durch Umkrystallisiren aus Eisessig, worin sie in der Wärme leicht löslich sind, rein zur Analyse erhalten werden.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6(NH \cdot C_2H_5O)_2$
C	68.96	69.42 pCt.
H	6.23	5.78 »
N	11.81	11.57 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 183, 229.

Das Diacet- α -(para)-naphtylendiamin bildet farblose Krystalle, die unter dem Mikroskop betrachtet als stark glänzende Doppelpyramiden erscheinen, von denen fast immer 2 gegenüberliegende Ecken abgestumpft sind. Schmelzpunkt 303—304⁰. In Wasser und Aether fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich.

Nitrodiaacet- α -(para)-naphtylendiamin. Man rührt das fein gepulverte Diacetnaphtylendiamin mit Eisessig zu einem dünnen Brei an und giebt so lange abgeblasene Salpetersäure (spec. Gewicht 1.48) zu, bis eine tiefbraune, klare Lösung entsteht. Sodann giesst man in Eiswasser und filtrirt die rein gelb gefärbte Fällung ab. Die Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten Productes ergiebt unzweifelhaft, dass trotz des grossen Salpetersäureüberschusses nur eine einzige Nitrogruppe in die Verbindung eingetreten ist.

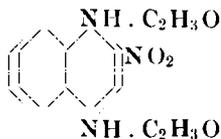
	Gefunden		für $C_{10}H_5 \cdot NO_2 \cdot (NH \cdot C_2H_3O)_2$	Berechnet
	I.	II.		
C	59.15	—		58.60 pCt.
H	4.97	—		4.52 »
N	14.63	14.69		14.63 »

Das Nitrodiaacetnaphtylendiamin bildet hellgelbe, äusserst feine, zu garbenförmigen Büscheln vereinigte Nadeln, welche gegen 295⁰ nicht ganz ohne Zersetzung schmelzen, in Wasser nicht, in Alkohol und Eisessig schwer, beim Erwärmen leichter löslich sind.

Ueber die Stellung der Nitrogruppe in dieser Verbindung kann, vorausgesetzt, dass letztere bei der Oxydation Phtalsäure liefert, kein Zweifel herrschen, da in dem zerstörten Kern nur noch die beiden β -Stellungen frei sind. In der That gelingt es, durch etwa 6stündiges Erhitzen der Substanz mit verdünnter Salpetersäure reichliche Mengen von Phtalsäure zu isoliren, die durch ihr Verhalten zu Wasser und beim Erhitzen, dann durch ihren Schmelzpunkt und durch den ihres Anhydrids genügend charakterisirt wurde. Chamäleonlösung führte nur zu schmieriger Substanz, nicht zu Phtalsäure, wohl deshalb, weil das Nitrodiaacetnaphtylendiamin nicht in Lösung ging und daher nicht gleichmässig der Wirkung des Oxydationsmittels ausgesetzt war.

Die reichliche Bildung von Phtalsäure beweist, dass die Nitrogruppe in denselben Kern eintritt, in welchem sich die beiden Acetamidgruppen bereits befinden.

Die Constitution der Nitroverbindung ist demnach:



Die Eliminirung der Acetylgruppen aus dem Nitrodiaacetnaphtylendiamin gelingt mit den üblichen Mitteln nicht, ohne gleichzeitig die

Amidogruppen wenigstens zum Theil in Hydroxyle zu verwaudeln. Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali lässt sich schon nach kurzer Zeit Ammoniak nachweisen und bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak, von Salzsäure oder Schwefelsäure entstehen Producte, deren Analysen nicht auf Nitronaphtylendiamin stimmen.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt das Nitrodiacetylnaphtylendiamin gegen Alkali. In alkoholischem Kali löst sich dasselbe sofort zu einer intensiv gelbrothen Flüssigkeit. Aber auch schon wässrige Kalilauge (1 : 2) bewirkt in der Kälte fast sofort vollständige Lösung mit gleicher Farbe und aus der Flüssigkeit scheidet sich weder beim Stehen noch beim Verdünnen mit Wasser irgend etwas aus. Erst Zusatz von Säure oder auch Einleiten von Kohlensäure bewirkt die Ausscheidung feiner gelber Nadelchen, die aber nach Analyse und Eigenschaften nichts anderes, als die ursprüngliche Substanz mit vielleicht ganz geringen Mengen eines zum Theil entacetylrten Productes sind. Diese Löslichkeit in Alkali ohne chemische Veränderung lässt sich wohl nur so erklären, dass in Folge der Anwesenheit der Nitrogruppe ein oder zwei Wasserstoffatome in den Acetamidgruppen durch Alkali ersetzt werden.

Es lag nahe, zuzusehen, ob andere acetylrte Nitroacetamine sich ähnlich verhalten. Die in dieser Richtung angestellten Versuche haben gezeigt, dass die Nitroacetverbindungen sich fast alle in kaltem Alkali und zwar zuerst unverändert lösen. Sie sind auch wesentlich leichter verseifbar, als bisher angenommen, und sowohl die Löslichkeit wie die Verseifbarkeit hängen von der Stellung der Nitro- zur Acetamidgruppe ab.

Zunächst wurden die Acetylverbindungen des *o*-Nitraniilins, *m*-Nitro-*p*-toluidins ($\text{NH}_2 : \text{NO}_2 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 4$), *p*-Nitraniilins und *m*-Nitraniilins untersucht.

1. Orthonitracetanilid vom Schmelzpunkt 78° löst sich mit gelber Farbe sehr leicht in kalter Kalilauge (1 : 2). Nach kurzer Zeit scheiden sich gelbe Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisiren bei $71-72^{\circ}$ schmelzen, also *o*-Nitraniilin sind.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{NO}_2$
N	20.4	20.3 pCt.

2. Metanitroparaacetoluid (Schmelzpunkt 94°), in welchem Nitro- und Amidogruppe ebenfalls in Orthostellung sich befinden, nach Gattermann ¹⁾ dargestellt, liefert beim Schütteln mit Kalilauge (1 : 2) selbst mit der äquivalenten Menge alsbald eine intensiv dunkelroth gefärbte, klare Flüssigkeit; momentan erfolgt die Lösung schon auf Zusatz weniger Tropfen Spiritus. Nach kurzem Stehen scheidet sich aus der

¹⁾ Diese Berichte XVIII. 1482.

Lösung nahezu quantitativ Metanitroparatoluidin in rothen Säulen aus. Schmelzpunkt 114⁰.

	Gefunden	Ber. für C ₆ H ₃ · CH ₃ · NH ₂ · NO ₂
N	18.1	18.4 pCt.

3. Paranitracetanilid (Schmp. 207⁰) löst sich in wässrigem Kali vollkommen, in mit etwas Weingeist versetzter Lauge noch leichter zu einer intensiv rothbraun bis orangegefärbten Flüssigkeit, aus welcher sich nach etwa 12stündigem Stehen der grösste Theil, indess nicht alles Paranitranilin in gelben, derben Prismen ausscheidet. Schmelzpunkt 147⁰.

	Gefunden	Ber. für C ₇ H ₇ NO ₂ · NH ₂
N	20.5	20.3 pCt.

4. Metanitracetanilid (Schmp. 141⁰) löst sich selbst nach langem Stehen und häufigem Umschütteln weder in wässrigem, noch in verdünntem, weingeistigem Kali. Erst nach wochenlangem Stehen zeigt ein Theil der am Boden des Gefässes befindlichen Krystalle die Form und den Schmelzpunkt des *m*-Nitranilins 110⁰.

Weiter wurden noch untersucht: Metanitracetmetaxylydin



und Metanitracetmesidin



Dieselben verhalten sich dem Metanitracetanilid entsprechend, lösen sich in der Kälte nicht in Alkali und werden erst nach mehrtägigem Stehen und nur zum geringsten Theil unter Abspaltung der Acetylgruppen zersetzt.

Während sich also Acetanilid gegen Kali in der Kälte völlig resistent zeigt, löst sich die entsprechende Orthonitroverbindung mit Leichtigkeit und die Paraverbindung nicht viel schwerer in kaltem Alkali zuerst unverändert auf und verliert dann die Acetylgruppe. Dagegen nähert sich die Metaverbindung in ihrem Verhalten mehr dem nicht nitrirten Acetylproduct, als ihren Isomeren.

Darnach führt das vergleichende Studium der acetylrten Nitroamine zu dem Schlusse, dass der basische Charakter des Anilins durch die Nitrogruppe immer mehr geschwächt wird, je nachdem dieselbe nacheinander Meta-, Para-, Orthostellung einnimmt. Den gleichen Schluss hat bereits Lellmann¹⁾ aus den Resultaten seiner Untersuchungen über das Verhalten der 3 Nitranilinchlorhydrate zu Wasser und aus einer Reihe ähnlicher in der Literatur vorliegender Beobachtungen gezogen.

Um nun diese Erscheinungen in der Naphtalinreihe zu verfolgen, wurde das Orthonitro- β -acetnaphtalid von Liebermann und Jacob-

¹⁾ Diese Berichte XVII. 2719.

son¹⁾, das von Liebermann und Dittler²⁾ zuerst beobachtete Nitracetnaphtalid vom Schmelzpunkt 190° und das Nitracetnaphtalid 170—172° dargestellt.

Das Orthonitro- β -acetnaphtalid (Schmp. 123°), in welchem Nitro- und Acetamidgruppe in benachbarter Stellung sich befinden, verhält sich dem Orthonitracetanilid analog. Es löst sich mit Leichtigkeit in Kali mit Orangefarbe und liefert alsbald glänzende, orangegelbe, bei 126° schmelzende Nadeln des α -Orthonitro- β -naphtylamins.

	Gefunden	Ber. für. $C_{10}H_6NH_2 \cdot NO_2$
N	14.91	14.89 pCt.

Von den beiden Nitracetnaphtaliden, Schmp. 190° und 170—172°, haben bereits Lieberman und Dittler nachgewiesen, dass sie mit Kali die gleichen Spaltungsproducte liefern; Lellmann hat diese Versuche wiederholt und gelangt auf Grund dieser und einiger neuen Beobachtungen zu der Annahme, das Product vom Schmelzpunkt 190° sei überhaupt das reine α -Acetnitronaphtalid.

In der That liefert es nicht bloss mit Kali dasselbe Nitronaphtylamin und Nitronaphtol, sondern auch nach meinen Beobachtungen mit Zinn und Salzsäure das gleiche Reductionsproduct und dieses wiederum mit Natriumacetat und Acetanhydrid das gleiche in den Eingangs beschriebenen charakteristischen Formen krystallisirende Diacetnaphtyldiamin vom Schmelzpunkt 303—304°.

Im Verhalten zu verdünntem, weingeistigem Kali besteht insofern ein kleiner Unterschied zwischen den beiden Nitroacetnaphtaliden, als das höher (190°) schmelzende, weil in feinen, dünnen Nadeln krystallisirend sich entschieden leichter darin auflöst, als das bei 170—172° schmelzende, compacte. Daher rührt es, dass, wenn noch Acetnitronaphtalid 190° beigemischt ist, was durch den Schmelzpunkt allein nicht möglich ist zu constatiren, bei der Extraction des Nitroacetnaphtalids 170—172° mit verdünnt weingeistigem Kali in der Kälte die ersten Auszüge nur das bei 190° schmelzende Nitracetnaphtalid und erst die späteren Extracte das niedriger schmelzende enthalten.

Lässt man die tiefrothen Lösungen der Acetnitronaphtalide (Schmp. 190° und 170—172°) in kalter Kalilauge etwa 12 Stunden stehen, so erstarren dieselben zu einem Brei von orangegefärbten Krystallen, die sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in beiden Fällen als dasselbe Nitronaphtylamin (Schmp. 190°) erwiesen.

	Gefunden		Ber. f. $C_{10}H_6 \cdot NH_2 \cdot NO_2$
	I.	II.	
N	15.08	15.20	14.89 pCt.

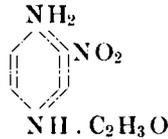
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 211. 36.

²⁾ l. c.

Um einen Vergleich mit dem Eingangs beschriebenen Nitrodiacetyl-naphtylendiamin in der Benzolreihe herbeizuführen, wurde schliesslich nach Ladenburg's Angabe¹⁾ durch Nitrierung von Diacetylparaphenyldiamin das Mononitrodiacetylparaphenyldiamin vom Schmelzpunkt 186° hergestellt. Dasselbe löst sich äusserst leicht schon in der Kälte in Kalilauge (1:2) mit intensiver Orangefarbe und ist nach wenigen Stunden völlig zersetzt in Nitromonoacetylparaphenyldiamin, dieselbe Verbindung, welche Ladenburg durch gelindes Erwärmen mit Natronlauge erhielt. Nach einmaligem Umkrystallisiren zeigt die Substanz die angegebenen Eigenschaften.

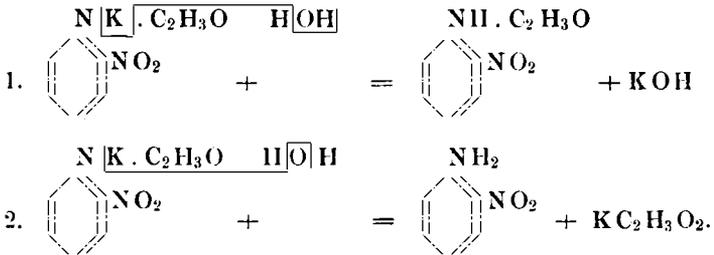
	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot NH \cdot C_2H_3O \cdot NH_2$
N	21.4	21.5 pCt.

Ohne Zweifel wird durch Kalilauge in der Kälte die in Orthostellung zur Nitrogruppe befindliche Acetylgruppe abgespalten, so dass dem resultirenden Nitromonoacetylparaphenyldiamin die Constitution:



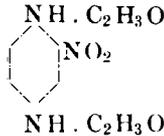
zukommt. Da der zweite, noch unveränderte Acetamidrest der Nitrogruppe gegenüber die Metastellung einnimmt, kann es nicht auffallen, dass diese Verbindung gleich dem Metanitracetanilid in der Kälte von Kalilauge nicht gelöst, geschweige zersetzt wird.

Die Löslichkeit der hier besprochenen Nitroacetamine lässt sich, wie oben bereits angedeutet, nur so erklären, dass die betreffenden Verbindungen durch die Acetyl- und Nitrogruppe schwache Säurenatur angenommen haben und den an Stickstoff gebundenen Wasserstoff durch Alkali ersetzen lassen. Diese Salze können aber nur in concentrirter Lösung bestehen und zerfallen mit Wasser in Nitroacetamin und freies Alkali oder, wenn die Einwirkung längere Zeit anhält, in Nitramin und essigsäures Salz.



¹⁾ Diese Berichte XVII, 148.

Durch diese Annahme wird namentlich auch genügend sowohl die auffallend leichte Löslichkeit der nitrirten Diacetamine in Kali, wie der Umstand erklärt, dass aus solchen Lösungen nicht durch blosses Verdünnen mit Wasser, wie dies bei Nitromonoacetaminen der Fall ist, sondern erst durch Zusatz von Säure oder durch Einleiten von Kohlensäure die ursprüngliche Substanz wieder ausfällt. Denn in diesen Verbindungen von der Formel:



sind zur Salzbildung zwei derartige Wasserstoffatome vorhanden, von denen allerdings das in Orthostellung befindliche hauptsächlich zur Säurenatur beitragen wird.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

77. M. Ilinski: I. Ueber die Nitrosonaphtole und einige Derivate derselben.

[III. Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Januar¹⁾ von Hrn. Liebermann.)

Vor längerer Zeit²⁾ bezieht ich mir die nähere Untersuchung der von mir früher als Nitrosoamidonaphtalin kurz beschriebenen Verbindung vor, welche durch die Einwirkung von Ammoniak auf Nitroso- β -naphtol gebildet wird. Das Studium der mannigfaltigen Derivate dieses Körpers, sowie des Verhaltens der Aether der Nitrosonaphtole gegen Hydroxylamin (welchen Weg ich zur Aufklärung der Constitution der Nitrosonaphtole bereits früher vorschlug) führte mich durchwegs zu deutlich ausgesprochenen Isonitrosoverbindungen, wie es freilich nach der von H. Goldschmidt³⁾ und H. Schmid⁴⁾ veröffentlichten Reihe von Arbeiten sehr wahrscheinlich war.

¹⁾ Vor dem Einlaufen der in Heft 2 dieses Jahrgangs abgedruckten, einen ähnlichen Gegenstand behandelnden Arbeit von Koreff.

²⁾ Diese Berichte XVII, 391, 2589, 2592.

³⁾ Diese Berichte XVII, 213, 801.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 2060, 2066; XVIII, 568, 2224.