

100. E. Heim: Ueber einige Nitroderivate des Phenyl-  
 $\beta$ -naphtylamins.

(Eingegangen am 17. Februar.)

Die von Clemm <sup>1)</sup> untersuchte Einwirkung des Brombinitrobenzols vom Schmelzpunkt 72° auf Anilin führt mit grosser Leichtigkeit zu einem ausgezeichnet krystallisirenden Dinitrodiphenylamin. Es ist bisher nicht versucht worden, durch Anwendung dieser Reaction auf die Naphtylamine zu Dinitroderivaten der Phenyl-naphtylamine zu gelangen. Auf Veranlassung von Hrn. Dr. Witt habe ich die Einwirkung des Brombinitrobenzols auf die Naphtylamine und das Verhalten der hierbei entstehenden Dinitrokörper gegenüber einigen Reductionsmitteln untersucht. Die mit dem  $\beta$ -Naphtylamin erhaltenen experimentellen Resultate sollen im Folgenden kurz mitgetheilt werden.

Dinitrophenyl- $\beta$ -naphtylamin.

Entsteht beim Erhitzen von Brombinitrobenzol (1 Molekül) und  $\beta$ -Naphtylamin (1 Molekül) im Druckrohr auf 150--160° und beim Kochen der alkoholischen Lösung von Brombinitrobenzol (1 Molekül) und  $\beta$ -Naphtylamin (2 Molekül).

10 g (1 Molekül) Brombinitrobenzol (Schmp. 72°) wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und 12 g (2 Molekül)  $\beta$ -Naphtylamin allmählich in die warme Lösung eingetragen, welche hierbei eine dunkelrothe Farbe annahm. Nach  $\frac{3}{4}$  stündigem Kochen derselben am Rückflusskühler begann die Abscheidung zinnoberrother säulenförmiger Krystalle von lebhaftem Glanze. Nach 3 Stunden war die Reaction beendet. Die abgeschiedene Krystallmasse, welche nahezu rein war, wurde auf dem Saugfilter gesammelt, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen, schliesslich behufs vollständiger Reinigung aus Eisessig umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 11 g.

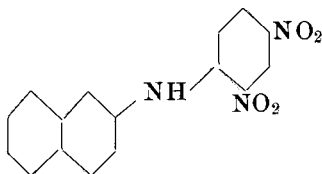
Der Körper schmilzt scharf bei 169.5°.

Die Analyse ergab:

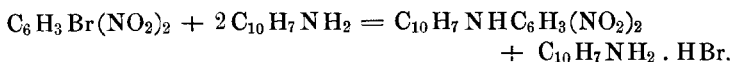
Ber. für $C_{16}H_{11}N_3O_4$	Gefunden			pCt.
	I.	II.	III.	
C 62.14	62.30	—	—	»
H 3.56	3.97	—	—	»
N 13.59	—	13.64	13.51	»
O 20.71	—	—	—	»

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 128.

Der Constitution des Körpers entspricht offenbar die Formel:



seiner Entstehung die Gleichung:



Der Körper ist leicht löslich in heissem Eisessig, in Aceton, ziemlich löslich in warmem Benzol und in Aether, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Concentrirte Schwefelsäure und alkoholisches Kali lösen ihn mit dunkelrother Farbe.

Eisenfeile und Essigsäure reduciren schnell zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich jedoch alsbald an der Luft bräunt.

Zinnchlorür und Salzsäure reduciren bei längerem Erwärmen zu einer dunkelgrünen Lösung, welche durch weitere Behandlung mit metallischem Zinn hellgelb, durch Entzinnen mittelst Schwefelwasserstoff farblos wird, sich aber leicht unter Bildung eines blauvioletten Farbstoffs oxydirt. Es gelang nicht, das offenbar gebildete  $\beta$ -Naphthyl-triamidobenzol zu isoliren.

Durch alkoholisches Schwefelammon wird die eine der beiden Nitrogruppen reducirt.

#### Nitroamidophenyl- $\beta$ -naphthylamin.

3 g sehr fein gepulvertes Dinitrophenyl- $\beta$ -naphthylamin wurden in einem Kolben mit 450 ccm Alkohol und 50 ccm käuflichem gelben Schwefelammon zusammengebracht und einen Tag lang unter häufigem Umschütteln verkorkt bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, dann 3 Stunden auf dem Wasserbade auf 70—75° erwärmt, wobei alles unter Dunkelfärbung in Lösung ging. Nach dem Erkalten wurde von dem abgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und der Alkohol bis auf  $\frac{1}{4}$  des Gesamtvolums abdestillirt. Beim Erkalten setzte sich dann ein krystallinischer, brauner, kantharidenglänzender Niederschlag ab, der abfiltrirt, behufs möglichster Entfernung des Schwefels mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

Der Körper zeigt einen eigenthümlichen Dimorphismus. Beim allmählichen Abkühlen einer nicht sehr concentrirten Lösung krystallisirt er in braunen kantharidenglänzenden Nadeln, aus concentrirten Lösungen in ziegelrothen kleinen Prismen. Er schmilzt bei

195°. Die Farbe der braunen Modification schlägt beim Erhitzen gegen 150° in hellroth um.

Um die Substanz analysenrein zu erhalten, bedarf es einer gründlichen Reinigung. Eine 4 mal aus absolutem Alkohol umkrystallisirte Probe lieferte folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{16}H_{13}N_3O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	68.82	68.71	— pCt.
H	4.66	5.14	— »
N	15.05	—	15.43 »
O	11.47	—	— »

Der Körper löst sich sehr leicht in Aether, Eisessig, Aceton, Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol und dessen Homologen. Er ist unlöslich in Ligroin.

Alkoholische Alkalien lösen ihn mit dunkelrother Farbe, die auf Zusatz von Mineralsäuren in hellgelb umschlägt.

Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die beim Erhitzen in dunkelgrün, dann auf Wasserzusatze in rothbraun übergeht; beim Verdünnen mit viel Wasser scheiden sich braune Flocken ab, ihrem Verhalten nach eine Sulfosäure.

Concentrirte Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure geben in der Wärme gelbe Lösungen, aus denen sich beim Erkalten die entsprechenden Salze als gelber Niederschlag abscheiden. Ausserdem erhält man ein salzsaures Salz in eigelben Flocken beim Einleiten trockenen Salzsäuregases in die concentrirte ätherische Lösung.

Der Körper färbt Seide leuchtend goldgelb.

Um zu entscheiden, welche der beiden Nitrogruppen reducirt war, wurde der Körper der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und von salpetriger Säure unterworfen.

#### Nitroacetylamidophenyl- $\beta$ -naphtylamin.

1 gr fein gepulvertes Amidonitrophenyl- $\beta$ -naphtylamin wurde mit 15 gr Essigsäureanhydrid 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Auf Zusatz von Alkohol und Wasser fiel die Acetylverbindung aus; dieselbe wurde durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in prachtvollen orangerothern glänzenden Nadeln rein erhalten, welche bei 200° unter Zersetzung schmelzen.

	Ber. für $C_{18}H_{15}N_3O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	67.29	66.98	— pCt.
H	4.67	5.07	— »
N	13.08	—	12.96 »
O	14.96	—	— »

Die Verbindung ist leicht löslich in Eisessig, Essigsäureanhydrid, Aceton, Chloroform und heissem Alkohol, schwerer in Benzol und Toluol, unlöslich in Ligroïns. Alkoholisches Kali löst mit dunkelrother Farbe.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist hellgelb und zeigt dasselbe Verhalten, wie die des vorstehend beschriebenen Nitroamidokörpers.

Beim Schmelzen, sowie beim längeren Erhitzen auf 170° oder unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel spaltet der Körper unter Bildung einer Anhydrobase 1 Molekül Wasser ab. Es entsteht

Nitrophenyläthethylamido- $\beta$ -naphthylamin.

Zur Darstellung desselben wurde das Nitroamidophenyl- $\beta$ -naphthylamin mit dem 10 fachen Gewicht Essigsäureanhydrid 7 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Aus der so erhaltenen missfarbigen Lösung wurde die Base durch Zusatz von Alkohol und Wasser gefällt. Durch häufiges Umkrystallisiren aus 50 procentigem Alkohol wurde der Körper analysenrein in farblosen, schwach gelblichen glänzenden Nadeln vom constanten scharfen Schmelzpunkt 162° erhalten.

Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		Gefunden	
		I.	II.
C	71.29	71.12	— pCt.
H	4.29	4.37	— »
N	13.86	—	13.82 »
O	10.56	—	— »

Der Körper ist leicht löslich in Mineralsäuren und Essigsäure, aus deren Lösungen er durch Ammoniak und freie oder kohlen saure Alkalien in Gestalt weisser Flocken gefällt wird.

Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, noch leichter in Benzol Toluol, Aceton, Chloroform.

Die Bildung dieser Anhydrobase lässt keinen Zweifel, dass im Nitroamidophenyl- $\beta$ -naphthylamin die Amidgruppe zur Imidgruppe in Orthostellung steht. Dasselbe beweist das Verhalten dieses Körpers gegen salpetrige Säure.

Nitroazoimidophenyl- $\beta$ -naphthylamin.

1 gr des mit Schwefelammon erzeugten Nitroamidokörpers wurden in 50 ccm Alkohol unter Zusatz einiger Cubikcentimeter concentrirter Salzsäure gelöst und dazu 10 ccm einer 25 procentigen alkoholischen Lösung von Aethylnitrit gesetzt. Es schied sich darauf eine erhebliche Menge eines graubraunen Niederschlages ab. Die Reaction begann schon in der Kälte; zu ihrer Vollendung wurde das Gemisch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die erwähnte Fällung setzte sich hierbei als krystallinisches Pulver am Boden ab. Ihre Menge betrug 1 gr.

Durch Krystallisation aus absolutem Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle wurde der Körper rein in zarten weissen Nadeln vom Schmelzpunkt  $203-204^{\circ}$  erhalten.

Die Analyse ergab:

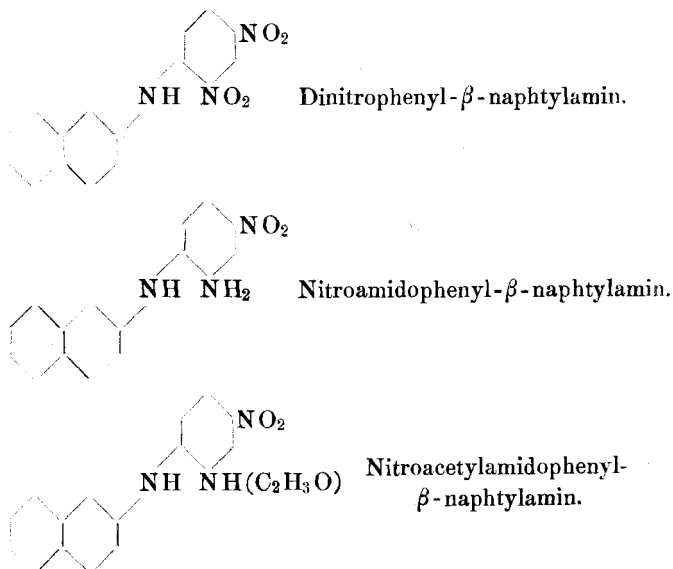
	Ber. für $C_{16}H_{10}N_4O_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	66.21	66.24	—	»
H	3.45	3.72	—	»
N	19.31	—	19.19	»
O	11.03	—	—	»

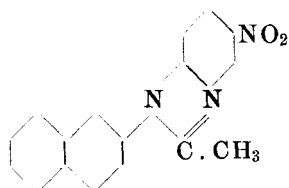
Der Körper löst sich schwer in Alkohol, leicht in Aether, Eisessig, Benzol, Chloroform, spielend in Aceton.

Er ist ganz indifferent selbst gegen kräftige Reagentien. Weder starke Mineralsäuren, noch alkoholisches Kali greifen ihn an. In concentrirter Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid löst er sich farblos und fällt aus den Lösungen auf Wasserzusatz in Gestalt weisser Flocken aus.

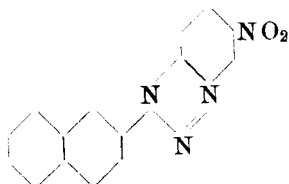
Derselbe Körper scheidet sich beim Eintragen von gepulvertem Natriumnitrit in die warme Lösung des Nitroamidokörpers in verdünnter Schwefelsäure als gelblicher, flockiger Niederschlag ab.

Aus diesem Verlauf der Einwirkung von salpetriger Säure erhellt gleichfalls, dass die Reduction durch Schwefelammon in dem anfangs beschriebenen Dinitrokörper in der Orthostellung zur Imidgruppe stattgefunden hat. Es ergeben sich demnach für die erhaltenen Körper folgende Constitutionsformeln:





Nitrophenyläthylenamido-  
 $\beta$ -naphtylamin.



Nitroazoimidophenyl- $\beta$ -naphtyl-  
amin.

Ich bin mit der Ausführung der analogen Versuche mit dem  $\alpha$ -Naphtylamin beschäftigt.

Berlin, im Februar 1888.

Pharmakologisches Institut der Universität.

### 101. A. G. Ekstrand und C. J. Johanson: Zur Kenntniss der Kohlehydrate.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der vorigen Mittheilung<sup>1)</sup> haben wir gesagt, dass in den Rhizomen verschiedener anderer Gramineen wie Calamagrostis, Agrostis, Trisetum, Hierochloa dasselbe Kohlehydrat wie in der Baldingera vorzukommen scheint; das ist nun aber nicht ganz der Fall, wenigstens nicht was das Kohlehydrat aus Trisetum betrifft, für dessen nähere Untersuchung Hr. Prof. Th. M. Fries uns aus dem hiesigen botanischen Garten das nöthige Material gütigst überlassen hat.

#### Kohlehydrat aus Trisetum alpestre L.

Die Rhizomen der Pflanze wurden im letzten Januarmonat eingesammelt, zerhackt und mit Glaspulver gerieben, und der so erhaltene Brei mit Wasser durchfeuchtet. Nach einem Tage wurde die Masse ausgepresst und die Lösung mit Bleiessig versetzt, so lange ein Niederschlag entstand; die durch Schwefelwasserstoff entbleite, vom Ueber-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3310.