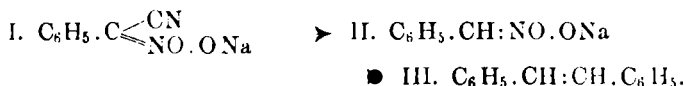


**80. Wilhelm Wislicenus und Henry Wren:  
Synthese von Arylnitromethanen und symmetrischen  
Stilbenderivaten.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 17. Januar 1905.)

In früheren Mittheilungen ist gezeigt worden<sup>1)</sup>, dass Aethylnitrat sich unter der Einwirkung von Natriumäthylat leicht mit Benzylcyanid condensiren lässt. Dabei entsteht die Natriumverbindung des Phenyl-isonitroacetonitrils (I). Kocht man diese mit Natronlauge, so spaltet sich die Cyangruppe in Form von Natriumcarbonat und Ammoniak ab, und aus der alkalischen Lösung kann man durch Säuren Phenyl-isonitromethan (II) fällen. Letzteres geht bekanntlich nach Hantzsch und Schultze von selbst in Phenyl-nitromethan über. Erhitzt man dieses oder auch die ursprüngliche Natriumverbindung des Phenylisonitroacetonitrils mit Natronlauge auf höhere Temperaturen, so entsteht unter weiterer Abspaltung von Natriumnitrit Stilben (III):



Die Ausbeuten sind so befriedigend, dass die Methode sich zur Darstellung des Phenylnitromethans und des Stilbens trefflich eignet. Wir bemühten uns, festzustellen, wie weit sich das Verfahren verallgemeinern lasse und können zunächst mittheilen, dass die gleichen Reactionen recht glatt überall da verlaufen, wo der Benzolkern durch Kohlenwasserstoffreste substituirt ist. So liessen sich aus den drei Xylole und den beiden Methylnaphtalinen die entsprechenden Nitroverbindungen und Stilbene leicht gewinnen. Die verlustreichste Operation ist auf diesem Wege immer die Ueberführung der Kohlenwasserstoffe in die Monochlor- oder Brom-Derivate. Diese und die daraus durch Kochen mit alkoholisch-wässriger Cyankaliumlösung entstehenden Cyanide wurden deshalb nicht völlig gereinigt, sondern nach einmaliger Vacuumfractionirung mit Aethylnitrat und einer alkoholischen Natriumäthylatlösung vermischt. Nach kurzem Stehen scheiden sich dann die Natrium-isonitroacetonitrile aus. Bei den leichter löslichen lässt sich die Krystallisation durch Zusatz von Aether vervollständigen.

Die Natriumverbindungen können aus Alkohol umkrystallisirt oder aus alkoholischer Lösung durch Aether krystallinisch gefällt werden.

<sup>1)</sup> W. Wislicenus und A. Endres, diese Berichte 35, 1755 [1902].

Doch sind sie nicht alle leicht in völlig analysenreinen Zustand zu bringen. Dies ist aber für die Weiterverarbeitung auch nicht nöthig.

Natrium-*o*-Tolyl-isonitro-acetonitril,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CN}) : \text{NO} \cdot \text{ONa}$ .

*o*-Xylylcyanid<sup>1)</sup>,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ , wird mit einer gleichmolekularen Menge von Aethylnitrat vermischt und zur absolut-alkoholischen Lösung von Natrium (1 Atom) hinzugegeben. Unter gelinder Erwärmung färbt sich die Flüssigkeit gelb und bei längerem Stehen dunkelbraunroth. Ist nach mehreren Stunden noch nichts ausgefallen, so kann man die Lösung durch Umrühren und Kratzen mit dem Glasstabe in einen Krystallbrei verwandeln. Die abgesaugte Natriumverbindung lässt sich mit Aether weiss waschen und aus wenig Alkohol umkrystallisiren. Die Abscheidung wird durch Aetherzusatz vervollständig. Die Ausbeute ist sehr gut.

In Wasser ist das Salz mit neutraler Reaction farblos löslich, mit Silbernitrat giebt die Lösung einen weissen Niederschlag. Die Eisenchloridreaction ist dunkelkirschroth.

0.1302 g Sbst.: 16.0 ccm N (19°, 736 mm).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Na}$ . Ber. N 14.1. Gef. N 13.9.

Säuert man die eiskalte, wässrige Lösung an, so fällt das *o*-Tolyl-isonitroacetonitril als weisser, ätherlöslicher Niederschlag aus, der in frischem Zustande dieselbe Eisenchloridreaction giebt, wie die Natriumverbindung, sich aber bald verändert. Eine einfache Umlagerung in die normale Nitroverbindung findet aber nicht statt, denn die Substanz verschmiert zu einem rothen Harz.

*o*-Tolyl-nitromethan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ .

Die oben beschriebene Natriumverbindung wird mit gewöhnlicher Natronlauge so lange gekocht, bis kein Ammoniak mehr entwickelt wird. Säuert man nach dem Erkalten die rothe Lösung an, so fällt ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der — wie die dunkelrothe Eisenchloridlösung zeigt — die Isonitroverbindung ist. Aethert man diese aus und unterwirft sie dem von Holleman<sup>2)</sup> angegebenen Reinigungsverfahren, so erhält man ein hellgelbes Oel, das unter einem Druck von 23 mm bei 137—139° siedet.

0.1542 g Sbst.: 0.3632 g  $\text{CO}_2$ , 0.0835 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2158 g Sbst.: 17.7 ccm N (23°, 743 mm).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 63.6, H 5.9, N 9.3.

Gef. » 64.2, » 6.1, » 9.2.

Der Körper ist das bereits von Goldberg<sup>3)</sup> auf anderem Wege dargestellte *o*-Tolyl-nitromethan. Die Gabriel'sche Reaction<sup>4)</sup> auf Nitroverbindungen (Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure und

<sup>1)</sup> Vergl. Radziszewski und Wispek, diese Berichte 18, 1281 [1885].

<sup>2)</sup> Rec. trav. chim. 13, 406 [1894].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 2820 [1900]. <sup>4)</sup> Diese Berichte 18, 1254 [1885].

Phenol und nach dem Verdünnen mit Wasser Uebersättigen mit Natronlauge) giebt eine intensive Purpurfärbung. An der Luft färbte sich das Oel allmählich gelbroth und begann, Krystalle abzuscheiden, welche keine Eisenchloridreaction gaben. Sie wurden nicht weiter untersucht. Die Ausbeute aus 10 g der ursprünglichen Natriumverbindung war trotz der bei kleinen Mengen verhältnissmässig grossen Verluste und dem umständlichen Reinigungsverfahren 2.7 g und dürfte leicht auf wenigstens die Hälfte der Theorie zu bringen sein.

*o-o*-Dimethylstilben,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ .

Aus der Natriumverbindung des *o*-Tolyl-isonitroacetonitrils (s. o.) kann man das Di-*o*-dimethylstilben leicht darstellen. Man erhitzt mit der doppeltmolekularen Menge Natriumhydroxyd in starker, mindestens 20-procentiger Lösung etwa 8 Stunden im Rohr auf 200°. Nach dem Erkalten findet man das Dimethylstilben als krystallinisch erstarrten Kuchen vor. Die Ausbeute beträgt etwa 75 pCt. der Theorie. Die alkalische Flüssigkeit enthält Ammoniak, Natriumcarbonat und Natriumnitrit. Der Kohlenwasserstoff wird am besten aus möglichst wenig heissem Methylalkohol umkrystallisirt, den man behufs vollständiger Krystallisation schliesslich mit Eis kühlt. Man erhält so fast farblose, flache Nadelchen vom Schmp. 82.5–83°.

0.1068 g Subst.: 0.3614 g  $\text{CO}_2$ , 0.0752 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ . Ber. C 92.3, H 7.7.

Gef. » 92.3, » 7.9.

In den organischen Lösungsmitteln ist der Körper leicht löslich. Mit Pikrinsäure bildet er eine in schönen rothen Nadelchen krystallisirende Verbindung vom Schmp. 102–103°.

0.0907 g Subst.: 10.5 ccm N (23.4°, 735 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ . Ber. N 12.6. Gef. N 12.9.

Natrium-*m*-Tolyl-isonitro-acetonitril,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CN}):\text{NO} \cdot \text{O Na}$ .

Molekulare Mengen von *m*-Xylylcyanid<sup>1)</sup> und Aethylnitrat werden in Aether gelöst und zur alkoholischen Lösung der entsprechenden Quantität Natrium (1 Atom) gegeben. Gelinde Erwärmung und Dunkelfärbung traten wie beim *o*-Derivat ein. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Natriumverbindung in fester Form ab und kann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden. Die Ausbeute beträgt etwa 75 pCt. der Theorie.

Die Eisenchloridreaction ist dunkelbraunroth. Beim Ansäuern der wässrigen Lösung fällt zunächst die Isonitroverbindung als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, an dem man die dunkelrothe Eisen-

<sup>1)</sup> Radziszewski und Wispek, diese Berichte 18, 1282 [1885].

chloridreaction ebenfalls beobachten kann. Nach kurzer Zeit, und besonders rasch beim Erwärmen, verwandelt sich die Substanz in ein rothes Oel.

(Die Natriumverbindung enthielt eine Spur Brom, welches von der Bromirung des *m*-Xylols herrührte und einer wohl im Benzolkern bromirten Verunreinigung angehörte. Die Analyse gab aus diesem Grunde keine ganz scharfen Zahlen.)

0.1041<sup>7</sup>g Sbst.: 0.2044 g CO<sub>2</sub>, 0.0365 g H<sub>2</sub>O. — 0.1135 g Sbst.: 13.9 ccm N (16°, 736 mm). — 0.1685 g Sbst.: 0.0576 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Na. Ber. C 54.5, H 3.5, N 14.1, Na 11.6.

Gef. » 53.7, » 3.9, » 14.0, » 11.1.

Die Silberverbindung kann durch Fällen mit Silbernitrat als schwach gelblich gefärbter, beim Erhitzen verpuffender Niederschlag erhalten werden.

0.1514 g Sbst.: 0.2094 g CO<sub>2</sub>, 0.0323 g H<sub>2</sub>O. — 0.1805 g Sbst.: 15.7 ccm N (18°, 729 mm). — 0.1552 g Sbst.: 0.1034 g AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Ag. Ber. C 38.2, H 2.5, N 9.9, Ag 38.1.

Gef. » 37.7, » 2.4, » 9.8, » 38.3.

*m*-Tolyl-nitromethan, CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.NO<sub>2</sub>.

Das *m*-Tolyl-nitromethan erhält man aus der oben beschriebenen Natriumverbindung durch Kochen mit Natronlauge. Die Darstellung unterscheidet sich in nichts von der der entsprechenden *o*-Verbindung. Es ist ein gelbes Oel, das unter 19 mm Druck bei 128—132° siedet. Die Gabriel'sche Reaction führt zu einer prächtig blauen Färbung.

0.1357 g Sbst.: 0.3192 g CO<sub>2</sub>, 0.0752 g H<sub>2</sub>O. — 0.1282 g Sbst.: 10.7 ccm N (26.6°, 740 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 63.6, H 5.9, N 9.3.

Gef. » 64.1, » 6.1, » 9.0.

Die Verbindung ist von Heilmann<sup>1)</sup> und von Konowaloff<sup>2)</sup> bereits auf anderem Wege dargestellt worden. Durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit kalter Säure kann man die Isonitroverbindung als farblosen, krystallinischen, unbeständigen Niederschlag erhalten, der eine dunkelrothe Eisenchloridreaction giebt.

*m-m*-Dimethyl-stilben, CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:CH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>.

Die Natriumverbindung des *m*-Tolyl-isonitro-acetonitrils wird schon durch 10-procentige Natronlauge gespalten, wenn man sie damit etwa 8 Stunden im Rohr auf 180° erhitzt. Die Ausbeute an *m*-Dimethylstilben betrug nahe an 90 pCt. der Theorie. Es ist nicht leicht zu

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 3164 [1890].

<sup>2)</sup> Chem. Centralblatt 1899, I, 1238.

reinigen und gab, trotzdem das Präparat im Vacuum destillirt und aus sehr geringen Mengen Methylalkohol umkrystallisirt war, keine sehr genauen Analysenzahlen.

0.1136 g Sbst.: 0.3794 g CO<sub>2</sub>, 0.0794 g H<sub>2</sub>O. — 0.1181 g Sbst.: 0.3957 g CO<sub>2</sub>, 0.0847 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 92.3, H 7.7.  
Gef. » 91.1, 91.4, » 7.8, 8.0.

Das *m m*-Dimethylstilben ist in allen organischen Lösungsmitteln ungemeyn leicht löslich. Mit Pikrinsäure in Alkohol aufgeköcht, giebt es eine undeutlich krystallisirende, rothe, ebenfalls sehr leicht lösliche Verbindung vom Schmp. 96.5—97.5°.

0.1688 g Sbst.: 14.1 ccm N (23.6°, 738 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH). Ber. N 9.6. Gef. N 9.7.

Natrium-*p*-Tolyl-isonitro-acetonitril,  
CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C(CN):NO.ONa,

bildet sich ebenso leicht, wie die entsprechenden Verbindungen der *o*- und *m*-Reihe aus *p*-Xylylcyanid, Aethylnitrat und Natriumäthylat. Durch Kochen mit Natronlauge erhält man daraus das bereits von Konowaloff<sup>1)</sup> beschriebene *p*-Tolylnitromethan. Erhitzt man die Natriumverbindung aber mit der doppelmolekularen Menge etwa 10-procentiger Natronlauge mehrere Stunden im Rohr auf 180—200°, so gewinnt man in sehr glatter Weise das

*p-p*-Dimethyl-stilben, CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:CH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>.

Aus Alkohol krystallisirt es in glänzenden, blättrigen Krystallen, deren Schmelzpunkt zu 179—180° gefunden wurde. Die Substanz ist bereits mehrfach auf verschiedenen Wegen erhalten worden.

0.1734 g Sbst.: 0.5829 g CO<sub>2</sub>, 0.1208 g H<sub>2</sub>O. — 0.1126 g Sbst.: 0.3795 g CO<sub>2</sub>, 0.0817 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 92.3, H 7.7.  
Gef. » 91.7, 91.9, » 7.7, 8.1.

$\alpha$ -Naphtyl-methylchlorid, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CH<sub>2</sub>Cl.

Die Chlorirung von  $\alpha$ -Methylnaphtalin scheint nach der Arbeit von Scherler<sup>2)</sup> in recht complicirter Weise zu verlaufen. Für die Gewinnung des  $\alpha$ -Naphtylmethylchlorids in möglichst reinem Zustand ist während des Processes ein Ueberschuss von Methylnaphtalin günstig. Verhältnissmässig gute Erfolge werden bei folgendem Verfahren erzielt.

Durch Methylnaphtalin, welches auf 250° erhitzt ist, wird ein sehr rascher Chlorstrom durchgeleitet, aber unterbrochen, wenn erst die Hälfte der be-

<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt 1899, I, 1238.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 3929 [1891].

rechneten Gewichtszunahme erreicht ist<sup>1)</sup>. Durch die darauf folgende Fractionirung werden dann etwa 60 pCt. des unveränderten Kohlenwasserstoffes zurückerhalten, der für neue Chlorirungen verwendet wird. Der Rückstand wird im Vacuum destillirt und giebt etwa 30 pCt. vom Ausgangsmaterial als gelbliches Öl, das bei 15 mm Druck zwischen 148° und 153° siedet und ungefähr den Chlorgehalt des  $\alpha$ -Naphthylmethylchlorids hat.

0.1936 g Sbst.: 0.1513 g AgCl.

$C_{11}H_9Cl$ . Ber. Cl 20.1. Gef. Cl 19.4.

Der Rest besteht aus dickflüssigen, dunklen Oelen, die sich bei der Destillation theilweise zersetzen. Schädlich für die Ausbeute scheint namentlich ein längeres Chloriren in der Hitze zu sein. Die normale Gewichtszunahme wurde nie erreicht, weil sich bald Zersetzungsproducte zu verflüchtigen beginnen.

#### $\alpha$ -Naphthyl-acetonitril<sup>2)</sup>, $C_{10}H_7.CH_2.CN$ .

Zur Umwandlung in das  $\alpha$ -Naphthylacetonitril wurde das Chlorid in wenig 96-procentigem Alkohol gelöst und mit einer concentrirten, wässrigen Cyankaliumlösung mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Danach wurde mit Wasser und Aether geschüttelt und der Rückstand aus der ätherischen Lösung der Fractionirung im Vacuum unterworfen.

Ein gelbliches Öl, dessen Hauptfraction unter 18 mm Druck bei 191—194° siedete, besass annähernd den für das Nitril berechneten Stickstoffgehalt.

0.1671 g Sbst : 10.9 ccm N (14°, 740 mm).

$C_{10}H_9N$ . Ber. N 8.4. Gef. N 7.6.

Die Ausbeute betrug etwa 40 pCt. vom angewendeten Chlorid.

#### Natrium- $\alpha$ -Naphthyl-isonitro-acetonitril,

$C_{10}H_7.C(CN):NO.ONa + H_2O$  (?).

Das oben beschriebene, noch nicht völlig reine Nitril wurde mit molekularen Mengen Aethylnitrat und Natriumäthylat in absolut-alkoholischer Lösung stehen gelassen. Aus der dunkelgefärbten Flüssigkeit scheidet sich binnen 24 Stunden eine weisse Natriumverbindung ab, deren Menge durch Aetherzusatz noch vermehrt wird. Aus Alkohol kann die Verbindung unkrystallisirt werden. Die wässrige Lösung reagirt neutral und giebt beim Ansäuern einen weissen Niederschlag, der die Gabriel'sche Reaction auf Nitroverbindungen (grün) und in frischem Zustande eine rothe Eisenchloridreaction zeigt. Danach ist es die Isonitroverbindung. Es geht bald von selbst in ein rothes Harz über.

<sup>1)</sup> Vergl. das Patent von L. Marekwald No. 142939, Chem. Centralblatt 1903, II. 609.

<sup>2)</sup> Von Boessneck aus  $\alpha$ -Naphthylacetamid bereits in geringer Menge dargestellt. Diese Berichte 16, 642 [1883].

Die Natriumverbindung hat eine abnorme Zusammensetzung, indem man nach den Ergebnissen der Analyse der erwarteten Formel noch ein Molekül Wasser hinzufügen muss, wie in der Kapitelüberschrift angegeben. Doch ist es zweifelhaft, ob Krystallwasser vorliegt, denn im Vacuumexsiccator verliert die Substanz nichts von ihrem Gewichte.

0.1448 g Sbst.: 0.3030 g CO<sub>2</sub>, 0.0481 g H<sub>2</sub>O. — 0.1499 g Sbst.: 15.1 ccm N (18°, 733 mm). — 0.1394 g Sbst.: 14.3 ccm N (19°, 734 mm). — 0.6370 g Sbst.: 0.1681 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.2887 g Sbst.: 0.0772 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Na.H<sub>2</sub>O. Ber. C 57.1, H 3.6, N 11.1, Na 9.1.  
Gef. » 57.1, » 3.7, » 11.4, 11.6, » 8.6, 8.7.

Dass nicht etwa die Nitril- in die Carbonamid-Gruppe übergegangen ist, zeigte sich darin, dass man das

$\alpha$ -Naphthyl-nitroacetamid, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CH(NO<sub>2</sub>).CO.NH<sub>2</sub>,

leicht rein darstellen kann, während das Nitril, wie erwähnt, in ein rothes Harz übergeht. Wenn man die oben beschriebene Natriumverbindung mit verdünnter Natronlauge kocht, entwickelt sich nur wenig Ammoniak. Beim Ansäuern der erkalteten Lösung fällt ein weisser Niederschlag aus, der in frischem Zustand eine braunviolette Eisenchloridreaction zeigt. Er verliert dieselbe aber bald. Aus Benzol krystallisirt der Körper in schönen, abgestumpften Krystallnadeln, die unter geringer Zersetzung bei 155—156° schmelzen.

0.1309 g Sbst.: 0.2996 g CO<sub>2</sub>, 0.0594 g H<sub>2</sub>O. — 0.1332 g Sbst.: 14.8 ccm N (28°, 738 mm).

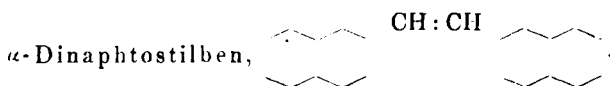
C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 62.8, H 4.3, N 12.2.  
Gef. » 62.4, » 5.0, » 12.3.

$\alpha$ -Naphthyl-nitromethan, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CH<sub>2</sub>.NO<sub>2</sub>.

Kocht man die oben beschriebene Natriumverbindung mit stärkerer (mindestens 20-procentiger) Natronlauge, so entwickelt sich reichlich Ammoniak. Beim Ansäuern in der Kälte erhält man einen schmutzig weissen Niederschlag, der frisch eine intensiv dunkelbraune Eisenchloridreaction giebt und sich so als Isonitroverbindung kennzeichnet. Er lagert sich bald in die normale Form ohne Eisenchloridreaction um. Aus Petroläther krystallisirt dieselbe in gelblich gefärbten, sternförmig gruppirten Nadelchen vom Schmp. 72—73°.

0.1720 g Sbst.: 0.4454 g CO<sub>2</sub>, 0.0360 g H<sub>2</sub>O. — 0.2141 g Sbst.: 14.5 ccm N (28°, 735 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 70.6, H 4.8, N 7.5.  
Gef. » 70.6, » 5.2, » 7.4.



Wenn man die oben beschriebene Natriumverbindung mit 10-procentiger Natronlauge 8—10 Stunden lang im Rohr auf 150—160° erhitzt, so findet man nach dem Erkalten das  $\alpha$ -Dinaphtostilben als bräunlich gefärbten Krystallkuchen, während die wässrige Lösung Ammoniak, Natriumcarbonat und Natriumnitrit enthält. Aus heissem Alkohol, dem man ein wenig Thierkohle zusetzt, krystallisiren gelbliche, gespitzte Nadelchen vom Schmp. 158.5—159°. Die Lösung fluorescirt blau.

0.1268 g Sbst.: 0.4384 g CO<sub>2</sub>, 0.0632 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 94.3, H 5.7.

Gef. » 94.3, » 5.6.

Elbs<sup>1)</sup> hat diesen Körper bereits aus dem Naphtyltrichloräthan erhalten und giebt den Schmelzpunkt zu 161° an.

$\beta$ -Naphtyl-acetonitril, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CH<sub>2</sub>.CN.

$\beta$ -Methylnaphtalin wurde nach K. E. Schulze<sup>2)</sup> und Scherler<sup>3)</sup> chlorirt und nach O. Blank<sup>4)</sup> in das  $\beta$ -Naphtylacetonitril übergeführt. Zur Reinigung wurde es mit Wasserdampf destillirt und dann aus Ligroin und Alkohol umkrystallisirt. Da Blank keine Stickstoffbestimmung anführt, so wurde die Substanz vollständig analysirt.

0.1312 g Sbst.: 0.4128 g CO<sub>2</sub>, 0.0629 g H<sub>2</sub>O. — 0.2127 g Sbst.: 16.4 ccm. N (19°, 732 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N. Ber. C 86.2, H 5.4, N 8.4.

Gef. » 85.8, » 5.4, » 8.7.

Aus der alkalisch reagirenden Mutterlauge wurde durch Ansäuern und Ausäthern eine nicht unbeträchtliche Menge von  $\beta$ -Naphtyl-essigsäure (Schmp. 137—138°) erhalten.

Natrium- $\beta$ -Naphtyl-isonitro-acetonitril,

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.C(CN):NO.ONa.

Das  $\beta$ -Naphtylacetonitril wird mit Aethylnitrat in Aether oder Benzol gelöst und mit einer absolut-alkoholischen Natriumäthylatlösung in molekularen Mengen vermischt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelroth, und nach kurzer Zeit beginnen sich weisse Kryställchen auszuscheiden, welche aus der Natriumverbindung des  $\beta$ -Naphtylisonitro-acetonitrils bestehen. Die Substanz wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 47, 56 [1893].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 1529 [1884]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 3928 [1891].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 29, 2373 [1896].



0.1172 g Sbst.: 0.2624 g CO<sub>2</sub>, 0.0329 g H<sub>2</sub>O. — 0.1084 g Sbst.: 11.7 ccm N (17°, 740 mm). — 0.1559 g Sbst.: 0.0467 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Na. Ber. C 61.5, H 3.0, N 12.0, Na 9.8.  
Gef. » 61.1, » 3.1, » 12.4, » 9.7.

Die neutral reagirende, wässrige Lösung giebt beim Ansäuern den Isonitrokörper als farblosen, krystallinischen Niederschlag, dessen alkoholische Lösung im frischen Zustand eine braune Eisenchloridreaction zeigt.

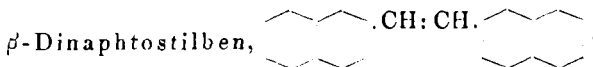
*β*-Naphthyl-nitromethan, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CH<sub>2</sub>.NO<sub>2</sub>.

Die Natriumverbindung des *β*-Naphthyl-isonitro-acetonitrils wird mit Natronlauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht und kalt angesäuert. Der weisse Niederschlag giebt zunächst mit Eisenchlorid eine braune Färbung, die er schon während des Trocknens im Exsiccator verliert. Die Substanz ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, schmilzt unsharp gegen 72° und zersetzt sich unter Gasentwicklung, wenn man einige Grade höher erhitzt. Die Ausbeute erreicht 90 pCt. der Theorie.

0.1772 g Sbst.: 0.4582 g CO<sub>2</sub>, 0.0804 g H<sub>2</sub>O. — 0.2197 g Sbst.: 14.9 ccm N (26°, 736 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 70.6, H 4.8, N 7.5.  
Gef. » 70.5, » 5.0, » 7.5.

Erwärmt man die Substanz mit concentrirter Schwefelsäure und Phenol und dann mit Wasser, so erhält man eine rothe Lösung, die auf Zusatz überschüssiger Natronlauge dunkelblau wird (Gabriel's Reaction).



Die Natriumverbindung des *β*-Naphthyl-isonitro-acetonitrils wird mit der doppelmolekularen Menge 10 procentiger Natronlauge im Rohr auf 180—200° erhitzt. Bei 150° bleibt die Spaltung unvollständig. Das *β*-Dinaphthostilben krystallisirt aus Benzol in rhombenförmigen Blättchen, welche bei 254—255° schmelzen.

0.1715 g Sbst.: 0.5930 g CO<sub>2</sub>, 0.0900 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 94.3, H 5.7.  
Gef. » 94.3, » 5.9.

Die Lösung in Benzol fluorescirt veilchenblau.