

406. Jakob Meisenheimer und Egbert Patzig:
Directe Einführung von Aminogruppen in den Kern aromatischer Nitrokörper¹⁾.

{Aus dem chem. Laboratorium der Landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.}

(Eingegangen am 9. Juli 1906.)

Eine weitere Stütze für die in der vorangehenden Abhandlung ausgesprochene Auffassung über die Reduction von *o*- und *p*-Dinitroverbindungen musste sich aus dem Studium der *m*-Dinitrokörper ergeben. Denn da eine analoge Reaction bei letzteren *m*-chinoide Verbindungen hätte liefern müssen, das Auftreten von solchen bisher aber nie beobachtet ist, so war zu erwarten, dass die Reduction unter den gleichen Bedingungen entweder ausbleiben, oder zu anderen Producten führen würde.

Nachdem sich bei den obigen Versuchen Hydroxylamin als das vortheilhafteste Reduktionsmittel bewährt hatte, liessen wir dieses Reagens auch auf *m*-Dinitrobenzol einwirken. Es ergab sich in der That, dass die Reaction in ganz anderem Sinne verläuft:

m-Dinitrobenzol wird zwar in alkoholisch-alkalischer Lösung durch Hydroxylamin auch zunächst in ein in Wasser leicht lösliches Alkalisalz verwandelt, aber dieses hat ganz andere Eigenschaften als die Reduktionsproducte des *o*- oder *p*-Dinitrobenzols; es wird davon unten noch ausführlich die Rede sein. Bei längerem Stehen zersetzt es sich von selbst unter Abscheidung einer gelben Substanz, die sich bei näherer Untersuchung als ein Gemisch von 2.4-Dinitranilin und *m*-Dinitro-*m*-phenylendiamin in je nach den Versuchsbedingungen wechselnden Mengenverhältnissen erwies. Es gelingt leicht, die Reaction so zu leiten, dass das *m*-Dinitro-*m*-phenylendiamin in einer nahezu der Theorie entsprechenden Menge entsteht.

Aus dem 1.3.5-Trinitrobenzol wird bei gleicher Arbeitsweise ein ähnliches Alkalisalz erhalten, das beim Ansäuern, ebenfalls in sehr guten Ausbeuten, Pikramid neben wenig Trinitrophenylendiamin liefert.

Aus diesen Reactionen geht hervor, dass *m*-Dinitroverbindungen durch Hydroxylamin nicht reducirt, sondern substituirt werden. Eine derartige Wirkung des Hydroxylamins ist in vereinzelten Fällen schon früher beobachtet worden. C. Graebe²⁾ erhielt aus Benzolkohlenwasserstoffen und Hydroxylaminchlorhydrat bei Gegenwart von Aluminiumchlorid geringe Mengen der zugehörigen Amine; nach F. Kehr-

¹⁾ Vergl. Inauguraldissertation von E. Patzig, Berlin, 1906.

²⁾ Diese Berichte 34, 1778 [1901].

mann und H. de Gottrau¹⁾ entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Naphtophenoxazon ein Aminonaphtophenoxazon. Endlich ist, wie sich nachträglich bei genauer Durchsicht der Literatur herausstellte, in einem einzigen Falle auch schon eine Amidirung eines Nitrokörpers durch Hydroxylamin in alkalischer Lösung aufgefunden worden; A. Angeli²⁾ konnte so aus 1-Nitronaphtalin das 1-Nitro-4-naphtylamin gewinnen, genauere Angaben über diese Reaction fehlen jedoch. Die anderen von Angeli untersuchten Nitrokörper reagiren mit Hydroxylamin und Alkali unter Bildung von Nitrosohydroxylaminen³⁾, $C_6H_5 \cdot N_2O_2H$, wobei also die Nitrogruppe ein der Carbonylgruppe entsprechendes Verhalten zeigt. — Analog soll nach O. W. Schultze⁴⁾ das 1.3.5-Trinitrobenzol durch Behandlung mit Hydroxylamin und Alkali in wässriger Lösung in Dinitronitrosophenylhydroxylamin, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot N_2O_2H$, übergeführt werden. Wir haben Schultze's Versuch wiederholt und dabei, wie zu erwarten, gefunden, dass sein vermeintliches Dinitronitrosophenylhydroxylamin weiter nichts ist als Pikramid, womit auch alle experimentellen Angaben Schultze's im Einklang stehen. Doch erhält man nach seinem Verfahren ein viel weniger reines Präparat und weit schlechtere Ausbeuten, als wenn man, wie oben angegeben, in alkoholischer Lösung arbeitet.

Um zu prüfen, ob die vorstehend beschriebene Methode der directen Einführung einer oder mehrerer Amidogruppen in aromatische Kerne einer weitergehenden Anwendung fähig sei, wurden auch noch andere *m*-Dinitroverbindungen in den Kreis der Untersuchung gezogen. 2.4-Dinitranilin lässt sich leicht in *m*-Dinitro-*m*-phenylen-diamin überführen. Weniger glatt reagirt das 2.6-Dinitrotoluol; die Bildung des Amins, des 2.6-Dinitro-3-toluidins, verläuft hier so langsam, dass ein Theil des entstandenen Productes durch die Alkalilauge bereits wieder zersetzt wird, ehe alles Ausgangsmaterial angegriffen ist; die Ausbeuten sind daher wenig befriedigend. Das 2.4-Dinitrotoluol und 2.4.6-Trinitrotoluol werden zwar schnell durch Hydroxylamin und Alkali in wasserlösliche Salze umgewandelt, aber aus diesen Lösungen fallen beim Ansäuern stark gefärbte Producte, welche bei schwachem Erhitzen schon verpuffen und bisher nicht in krystallisirter Form erhalten werden konnten. Die Reaction geht demnach offenbar in ganz anderer Richtung; es scheint, dass

¹⁾ Diese Berichte 38, 2574 [1905]. — Vergl. auch O. Fischer und E. Hepp, ebenda 36, 1807 [1903].

²⁾ Chem. Centralblatt 1899, II, 371. — Gazz. chim. ital. 31, 27 [1901].

³⁾ Diese Berichte 29, 1884 [1896]. — Chem. Centralblatt 1900, II, 1080.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 2287 [1896].

hier die Methylgruppe mitreagirt. Die Aufklärung bleibt der weiteren Untersuchung vorbehalten.

Dass das dem 2,6-Dinitrotoluol ähnlich constituirte 2,6-Dinitro-*p*-xylol mit Hydroxylamin ebenfalls nur sehr langsam oder garnicht reagirt, geht aus dem einen Versuche der vorangehenden Abhandlung hervor. Dinitromesitylen bleibt, entsprechend der Angabe von A. Angeli und F. Angelico¹⁾, auch bei längerer Behandlung mit Hydroxylamin völlig unverändert. Da die Einwirkung des Hydroxylamins, wie aus dem Nachstehenden ersichtlich, in erster Linie in einer Addition an die Nitrogruppen besteht, so liegt es nahe, die Erschwerung bezw. das völlige Ausbleiben der Reaction in den genannten Fällen in der Nachbarschaft der Methylgruppen, »sterischer Hinderung« also, zu suchen.

Die Möglichkeit der directen Einführung von Aminogruppen ist nicht an das Vorhandensein zweier Nitrogruppen in *m*-Stellung gebunden; es kann vielmehr die eine Nitrogruppe durch ein geeignetes anderes ungesättigtes Radical ersetzt werden. So lässt sich das 2-Nitronaphtalin, welches schon gegen alkoholisches Kali als reactionsfähig²⁾ erwiesen ist, mit recht guten Ausbeuten in 2-Nitro-1-naphtylamin überführen. Dagegen liefern der *m*-Nitrobenzaldehyd und *m*-Nitrobenzoësäureester lediglich Aldoxim, bezw. Hydroxamsäure, indem die Carbonyl-, bezw. Carboxäthyl-Gruppe schneller reagirt als die Nitrogruppe.

In allen beschriebenen Fällen tritt die Amidogruppe in *o*- oder *p*-Stellung zu den Nitrogruppen. Es findet also hier eine Ausnahme von der allgemeinen Substitutionsregel aromatischer Kerne statt, wonach die Nitrogruppe den neueintretenden Substituenten unabhängig von dessen Natur in *m*-Stellung lenkt. Die Ausnahme erklärt sich, wenn man genauer auf das Wesen der Reaction eingeht. Es wurde schon oben angedeutet, dass als Zwischenproducte Alkalisalze auftreten. Die Untersuchung dieser Alkalisalze versprach, wichtige Aufschlüsse über den Mechanismus des Vorgangs zu geben; sie wurde erschwert durch ihre Unbeständigkeit, welche durchweg ein Umkrystallisiren unmöglich machte. Die Salze mussten daher direct in dem Zustande, wie sie aus den Lösungen auskrystallisirten, zur Analyse gebracht werden; trotzdem darf, da stets Präparate verschiedener Darstellung wiederholt analysirt wurden, ihre Zusammensetzung als hinreichend sicher feststehend betrachtet werden.

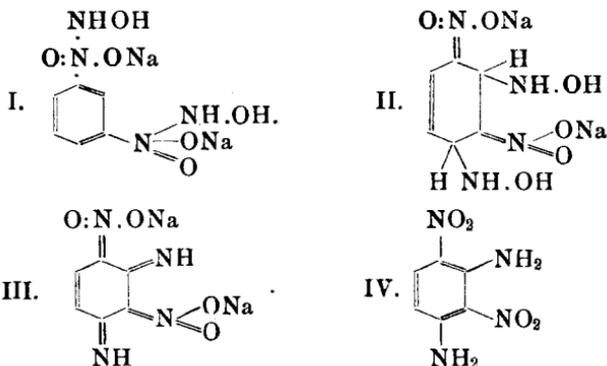
Giesst man zu einer überschüssiges Natriumäthylat enthaltenden, alkoholischen *m*-Dinitrobenzollösung eine gleichfalls alkoholische

¹⁾ Chem. Centralbl. 1900, II, 1080.

²⁾ J. Meisenheimer u. K. Witte, diese Berichte 36 4164 [1903].

Lösung von Hydroxylamin, so färbt sich die Flüssigkeit schwach, um bald nachzudunkeln, und bei genügender Concentration beginnt rasch die Krystallisation eines zunächst fast farblosen, aber ebenfalls schnell braun werdenden Salzes. Verdünnt man nun sogleich mit Wasser, so geht alles klar in Lösung, ein Zeichen, dass alles *m*-Dinitrobenzol in Salz übergeführt ist; auf Zusatz von Säure lässt sich das *m*-Dinitrobenzol unverändert wieder abscheiden, bei längerem Stehen in alkoholisch-alkalischer Lösung dagegen tritt allmählich Selbstzersetzung des Salzes unter Bildung von 2.4-Dinitranilin bezw. *m*-Dinitro-*m*-phenylendiamin ein.

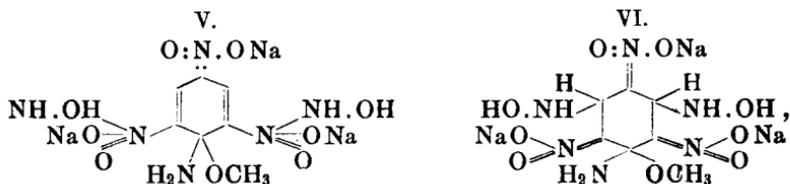
Das Natriumsalz hat die Zusammensetzung $C_6H_8N_4O_6Na_2$, d. h. es sind auf ein Molekül Dinitrobenzol zwei Moleküle Hydroxylamin aufgenommen und gleichzeitig zwei Wasserstoffatome durch Natrium ersetzt worden. Dieser Zusammensetzung nach kommen die nachfolgenden Constitutionsformeln I und II in Betracht. Beide erklären



gleich gut, vielleicht I noch besser als II, die leichte Rückbildung von Dinitrobenzol beim Ansäuern. Andererseits muss als Zwischenproduct des glatten Ueberganges in das Dinitrodiamin ein Salz der Formel II angenommen werden, dessen Entstehung aus I aber durch Wanderung des seitlichen Substituenten in den Kern, wie wir sie in der Benzolreihe so häufig finden, ohne Schwierigkeit verständlich ist. Die weitere Umwandlung des Salzes II in das Diamin erklärt sich leicht durch Wasserabspaltung (III), Hydrolyse und Isomerisation zur stabilen Form (IV). Versuche, zwischen I und II durch Oxydation zu entscheiden, verliefen vorläufig resultatlos.

Ein ähnliches Salz lässt sich aus dem 1.3.5-Trinitrobenzol nach dem gleichen Verfahren gewinnen. Das Salz ist aber noch etwas complicirter zusammengesetzt, da auch der als Lösungsmittel dienende Methyl-Alkohol sich an der Reaction betheiligt. Die Analysen führen zur Formel $C_7H_{11}N_6N_9Na_3, xH_2O$ (der Wassergehalt

ist nicht ganz constant, er schwankt je nach der Art des Trocknens zwischen 2 und 3 Mol.). Das Salz ist schön roth gefärbt und weit beständiger als das aus *m*-Dinitrobenzol. Abweichend von letzterem liefert es beim Ansäuern nicht das Ausgangsmaterial zurück, sondern Pikramid; einer der drei eingetretenen Hydroxylaminreste nimmt demnach eine Sonderstellung ein. Dieses Verhalten kommt sehr gut in folgenden Formeln zum Ausdruck:



wobei wir auch hier wieder aus dem oben angeführten Grunde der Formel V den Vorzug geben, zu deren Gunsten sich hier ausserdem noch anführen lässt, dass ein Salz der Formel VI ungefärbt sein sollte, da es keine zusammenhängende Kette von Doppelbindungen mehr enthält.

Von den verschiedenen Möglichkeiten, die Bildung des Salzes V zu erklären, sei hier nur die uns am wahrscheinlichsten dünkende kurz angedeutet. Das aus Trinitrobenzol und Natriummethylat zunächst entstehende tiefrothe Additionsproduct¹⁾ nimmt auf Zusatz der Hydroxylaminlösung in den beiden intacten Nitrogruppen zwei Hydroxylaminreste auf, während gleichzeitig die Methoxylgruppe durch den Hydroxylaminrest verdrängt wird; dann erfolgt Wasserabspaltung, Hydrolyse und Umlagerung in die stabile Form, welche schliesslich noch, wie alle Derivate des 1.3.5-Trinitrobenzols, Natriummethylat addirt.

Von den übrigen bisher untersuchten Nitrokörpern konnten Alkalisalze nicht isolirt werden; es steht aber wohl nach Obigem ausser Zweifel, dass analoge Salze in allen Fällen, in denen die Amidirung mit Hülfe von Hydroxylamin in alkalischer Lösung beobachtet wurde, anzunehmen sind. Der anscheinend so einfache Substitutionsvorgang besteht demnach in Wirklichkeit aus einer Aufeinanderfolge von einer ganzen Zahl complicirter Reactionen.

Experimenteller Theil.

Das Natriumsalz aus *m*-Dinitrobenzol fällt beim Vermischen einer kalt gesättigten Lösung von *m*-Dinitrobenzol (1 g) mit einer gleichfalls alkoholischen, überschüssiges Natriumäthylat enthaltenden,

¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 323, 221 [1902].

filtrirten Hydroxylaminlösung (aus 1 g Chlorhydrat) alsbald in reichlicher Menge aus. Es wird abgesaugt, dreimal mit Alkohol gut gewaschen und sofort auf Thon über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

0.1037 g Sbst.: 0.0988 g CO₂, 0.0323 g H₂O. — 0.1271 g Sbst.: 19.2 ccm N (20°, 756 mm). — 0.1499 g Sbst.: 0.0784 g Na₂SO₄. — 0.1323 g Sbst.: 0.1208 g CO₂, 0.0482 g H₂O. — 0.1299 g Sbst.: 21.0 ccm N (20°, 757.5 mm). — 0.1483 g Sbst.: 0.0762 g Na₂SO₄. — 0.1503 g Sbst.: 25.0 ccm N (20°, 764 mm). — 0.1463 g Sbst.: 0.0725 g Na₂SO₄. — 0.1744 g Sbst.: 29.1 ccm N (19°, 755 mm). — 0.1458 g Sbst.: 0.0700 g Na₂SO₄. — 0.1291 g Sbst.: 0.0659 g Na₂SO₄. — 0.1283 g Sbst.: 0.0622 g Na₂SO₄.

C₆H₈N₄O₆Na₂. Ber. C 25.90, H 2.87, N 20.14,
 Gef. » 25.98, 24.90, » 3.46, 4.04, » 17.19, 18.42, 19.13, 19.06.
 Ber. Na 16.55.
 Gef. » 15.47, 16.65, 16.05, 15.57, 16.50, 15.75.

Das trockne Salz ist hellroth gefärbt; bei gelindem Erwärmen oder in Berührung mit sehr wenig Wasser verpufft es heftig. Frisch dargestellt löst es sich in Wasser momentan klar auf, um sehr bald ein gelbes Zersetzungsproduct abzuscheiden; bei Gegenwart von überschüssigem Alkali ist es beständiger. Säuert man eine solche Lösung an, so wird quantitativ *m*-Dinitrobenzol zurückgebildet.

Zur Darstellung des

m-Dinitro-*m*-phenylendiamins

verfährt man zunächst wie oben, bringt aber das Natriumsalz nach dem Ausfallen durch Zusatz von wenig Wasser eben in Lösung und kühlt stark ab. Nach einer halben Stunde ist die Krystallabscheidung beendet, man saugt nun ab und fällt den Rest mit Wasser aus. Die Ausbeute beträgt 90 pCt. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man reines *m*-Dinitro-*m*-phenylendiamin vom Schmp. 253—254¹⁾ in orangegelben, filzigen Nadelchen, die in Alkohol, Aether und Benzol schwer löslich sind.

0.1455 g Sbst.: 0.1937 g CO₂, 0.0417 g H₂O. — 0.1473 g Sbst.: 37.5 ccm N (23°. 753 mm).

C₆H₆O₄N₄. Ber. C 36.36, H 3.03, N 28.23.
 Gef. » 36.31, » 3.18, » 28.41.

Verdünnt man die alkoholisch-wässrige Lösung des Natriumsalzes bereits nach wenigen Minuten mit viel Wasser, so enthält die bald entstehende Fällung neben Dinitrobenzol und Dinitrodiamin auch 2.4-Dinitranilin, welches durch fractionierte Krystallisation aus Alkohol unschwer gereinigt werden kann und durch Mischprobe mit einem

¹⁾ A. Barr, diese Berichte 21, 1545 [1888].

Handelspräparat identificirt wurde. Durch Einwirkung von weiterem Hydroxylamin, genau unter den oben angegebenen Bedingungen, lässt es sich leicht und mit guten Ausbeuten in *m*-Dinitro-*m*-phenylendiamin überführen.

Natriumsalz aus *s*-Trinitrobenzol.

2 g *s*-Trinitrobenzol werden in nicht zu viel Methylalkohol gelöst und mit einer wie oben bereiteten Hydroxylaminlösung (aus 3 g Chlorhydrat) und überschüssigem Natriummethylat versetzt. Da der sofort ausfallende, intensiv rothe, feinkörnige Niederschlag sich nur schwer absaugen lässt, empfiehlt es sich, ihn durch Centrifugiren von der Flüssigkeit zu trennen. Das Salz umzukrystallisiren gelingt eben so wenig wie das aus *m*-Dinitrobenzol, es wurde daher gleichfalls direct nach gründlichem Auswaschen mit Methylalkohol und kurzem Trocknen auf Thon über Schwefelsäure im Vacuum zur Analyse gebracht.

0.1205 g Sbst.: 0.0893 g CO₂, 0.0318 g H₂O. — 0.1064 g Sbst.: 18.3 ccm N (20°, 758.5 mm). — 0.1143 g Sbst.: 0.0555 g Na₂SO₄. — 0.1374 g Sbst.: 0.1014 g CO₂, 0.0433 g H₂O. — 0.1260 g Sbst.: 21.5 ccm N (21°, 762 mm). — 0.1516 g Sbst.: 0.0699 g Na₂SO₄. — 0.1611 g Sbst.: 26.5 ccm N (19°, 772 mm).



Ber. C 19.62, H 3.50, N 19.62, Na 16.12.
» » 20.21, 20.13, » 2.93, 3.50, » 19.64, 19.48, 19.21, » 15.75, 14.90.

0.1265 g Sbst.: 0.0873 g CO₂, 0.0392 g H₂O. — 0.1156 g Sbst.: 18.8 ccm N (22°, 759 mm). — 0.1313 g Sbst.: 0.0634 g Na₂SO₄.

C₇H₁₁N₆O₉Na₃ + 3 H₂O. Ber. C 18.83, H 3.81, N 18.83, Na 15.47.
Gef. » 18.82, » 3.45, » 18.42, » 15.61.

Je nachdem, wie scharf getrocknet wurde, schwankt der Wassergehalt zwischen zwei und drei Molekülen; eine directe Wasserbestimmung erwies sich als unausführbar, da das Salz bei längerem Verweilen im Vacuum langsam, aber constant abnimmt, dabei allmählich eine schmutzigbraune Farbe annimmt und nach Ammoniak zu riechen beginnt, sich also tiefgreifend zersetzt.

Beim Erhitzen verpufft das trockne Salz ziemlich heftig; frisch bereitet löst es sich in Wasser mit intensiv rother Farbe leicht auf, viel schwerer in Alkohol; aus der Lösung wird durch Säuren Pikramid gefällt. Zur Gewinnung letzterer Substanz ist indessen die Isolirung des Natriumsalzes nicht erforderlich, sondern man kann direct, wie oben bei der Bildung des Dinitrophenylendiamins beschrieben, nach dem Ausfallen des Natriumsalzes mit Wasser verdünnen und die auf 0° gekühlte Flüssigkeit mit Mineralsäure ansäuern. Bei Zugabe von Wasser ballt sich meist der Niederschlag schmierig zusammen; in diesem Falle giesst man die überstehende rothe Flüssig-

keit, die nur sehr wenig Substanz enthält, ab, löst den Rückstand in Wasser u. s. w. Der gelbe Niederschlag setzt sich nach einigem Stehen in der Kälte gut ab; nach dem Auswaschen und Trocknen zeigt er bei richtigem Verlauf der Reaction etwa den Schmp. 183° und beträgt 90 pCt. des angewandten Trinitrobenzols. Zur Reinigung löst man in kochendem Aceton, worin er leicht löslich ist, versetzt mit dem gleichen Volumen Alkohol und dampft dann auf die Hälfte ein. Nach kurzem Stehen scheiden sich breite, oberflächlich blau schwimmende Nadeln ab. Durch öfteres Umkrystallisiren steigt der Schmp. auf 188° .

0.1808 g Sbst.: 39.4 ccm N (23° , 761 mm).

$C_6H_4N_4O_6$. Ber. N 24.56. Gef. N 24.60.

Die Reinigung gelingt schneller, wenn man das scharf getrocknete Rohproduct in Essigester löst und in diese Lösung bei 0° trocknes Ammoniak einleitet. Das Pikramid wird quantitativ als braunschwarzes Ammoniumsalz, wohl $C_6H_2(NO_2)_2 \begin{matrix} \text{NO}_2\text{NH}_4 \\ \text{NH} \end{matrix}$, ausgefällt, das schon beim Liegen an der Luft alles Ammoniak wieder abgibt; meist zeigt das so aus dem Ammoniumsalz wiedergewonnene Pikramid ohne weiteres Umkrystallisiren den richtigen Schmelzpunkt.

Hat man grössere Mengen Trinitrobenzol verarbeitet, so lässt sich aus den Mutterlaugen des Pikramids durch fractionirte Krystallisation bezw. aus der Ammoniumsalzmutterlauge durch Einengen ein zweiter Körper isoliren, der nach öfterem Umkrystallisiren aus Essigester bei 275° schmilzt und blauschimmernde, sehr schwer lösliche Nadeln bildet. Es ist das bereits von E. Nölting und A. Collin¹⁾ dargestellte Trinitrophenylendiamin.

0.1391 g Sbst.: 35.3 ccm N (22° , 761 mm).

$C_6H_5N_5O_6$. Ber. N 28.81. N 28.80.

2.6-Dinitro-3-toluidin.

5 g 2,6-Dinitrotoluol und 5 g Hydroxylaminchlorhydrat werden zusammen in 110 ccm Alkohol gelöst, nach dem Erkalten auf 30° mit 50 ccm methylalkoholischem Kali versetzt und 15 Minuten lang auf diese Temperatur erhalten. Dann giebt man vorsichtig Wasser zu, bis das ausgeschiedene Chlorkalium in Lösung gegangen ist, fällt die klare rothe Lösung nach weiteren 45 Minuten durch viel Wasser und krystallisirt den gelben Niederschlag nach dem Trocknen zweimal aus Schwefelkohlenstoff, worin er sehr schwer löslich ist (1 g in etwa 150 ccm), zweckmässig unter Zusatz von etwas Thierkohle um. Auf diese Weise gelingt es, das Präparat völlig von dem in Schwefelkohlenstoff leicht löslichen, unangegriffenen Dinitrotoluol zu befreien.

¹⁾ Diese Berichte 17, 260 [1884].

Man erhält mit einer Ausbeute von allerdings nur 10–15 pCt. schön gelbe, glänzende Krystalle vom Schmp. 132.5⁰, die in Alkohol sehr leicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff schwer löslich sind.

0.1130 g Sbst.: 0.1771 g CO₂, 0.0375 g H₂O. — 0.1302 g Sbst.: 24.0 ccm N (18.5⁰, 766 mm).

C₇H₇N₃O₄. Ber. C 42.64, H 3.55, N 21.32.

Gef. » 42.74, » 3.69, » 21.42.

2-Nitro-1-naphtylamin.

2 g 2-Nitronaphtalin werden, wie vorstehend beim Dinitrotoluol beschrieben, mit Hydroxylamin und Alkali behandelt, die alkoholische Lösung nach einigen Minuten mit dem halben Volumen Wasser verdünnt, und die rothe Flüssigkeit 10 Stunden sich selbst überlassen.

Viel Wasser fällt nach dieser Zeit einen rothen Niederschlag, der bei 143⁰ schmilzt und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol scharf den richtigen Schmp. 144⁰ des 2-Nitro-1-naphtylamins zeigt; die Mischprobe mit einem auf anderem Wege hergestellten¹⁾ Präparate bewies die Identität. Schöne rothe Nadeln.

0.1131 g Sbst.: 14.9 ccm N (22⁰, 761 mm).

C₁₀H₈N₂O₂. Ber. N 14.89. Gef. N 14.95.

Die Ausbeute beträgt unter den angegebenen Bedingungen bis zu 80 pCt. Lässt man die Reactionsflüssigkeit zu lange stehen, dann tritt

¹⁾ Nach E. Lellmann und A. Remy (diese Berichte 19, 796 [1886]). Wir arbeiteten nach einem etwas abgeänderten Verfahren, welches kurz beschrieben sei: Man nitriert nach Vorschrift α -Acetnaphtalid, filtrirt das bei 171⁰ schmelzende Gemisch von *o*- und *p*-Verbindung ab und versetzt die Mutterlauge mit dem gleichen Volumen Wasser und der halben Menge Benzol. Der noch in der Mutterlauge befindliche Rest geht leicht in das Benzol, um nach kurzer Zeit wieder auszufallen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt auch diese Substanz bei 171⁰. Das Verfahren erhöht die Ausbeute von 50 auf 80 pCt. des angewandten α -Acetnaphtalids. — Das daraus durch Verseifung nach E. Lellmann (diese Berichte 20, 892 [1887]) gewonnene Gemenge von *o*-Nitroacetnaphtalid und *p*-Nitronaphtylamin löst man in siedendem Essigester. Beim Erkalten krystallisirt nur *o*-Nitroacetnaphtalid, und zwar sehr reichlich, aus, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmp. 199⁰ zeigt. In die Mutterlauge leitet man unter Kühlung trockenes Salzsäuregas; das *p*-Nitronaphtylamin fällt als gelblichweisses Chlorhydrat quantitativ aus und ist nach dem Umlösen aus Alkohol, wodurch das Chlorhydrat wieder zerlegt wird, ebenfalls ganz rein. — Die Darstellung beider Nitronaphtylamine gestaltet sich nach diesem Verfahren auch beim Arbeiten im grossen Maassstabe sehr bequem. — Weder die *o*- noch die *p*-Verbindung konnte durch Caro'sche Säure zum zugehörigen Dinitronaphtalin oxydirt werden.

Umwandlung des bereits gebildeten Amins zu dem Natriumsalz des 2-Nitro-1-naphtols ein, welches aus der alkalischen Mutterlauge durch Ansäuern etc. leicht in bei 128° schmelzenden, gelben Nadeln isolirt werden kann.

m-Nitrobenzhydroxamsäure.

Behandelt man *m*-Nitrobenzoësäureäthylester unter den üblichen Bedingungen mit Hydroxylamin, so krystallisirt, wenn man in hinreichend concentrirter, absolut alkoholischer Lösung arbeitet, binnen kurzem ein gelbes, beim Trocknen sich oberflächlich roth färbendes Natriumsalz aus, welches einer Natriumbestimmung zufolge nahezu reines nitrobenzhydroxamsaures Natrium darstellt.

0.1059 g Subst.: 0.0346 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4\text{Na}$. Ber. Na 11.27. Gef. Na 10.57.

Leicht löslich in Wasser; beim Erhitzen schwach verpuffend. Die wässrige Lösung des Salzes erstarrt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu einer gelatinösen Masse. Der Niederschlag wird im Vacuum getrocknet und aus Chloroform umkrystallisirt.

0.1134 g Subst.: 0.1910 g CO_2 , 0.0392 g H_2O . — 0.1243 g Subst.: 17.0 ccm N (23°, 758 mm).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 46.15, H 3.30, N 15.37.

Gef. » 45.94, » 3.84, » 15.37.

Farblose, scheinbar amorphe Körnchen vom Schmp. 153°¹⁾, deren Lösung mit Eisenchlorid die charakteristische Rothfärbung giebt.

In ähnlicher Weise wird *m*-Nitrobenzaldehyd in *m*-Nitrobenzaldoxim umgewandelt, dessen Schmelzpunkt jedoch nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol und aus Wasser bei 123° gefunden wurde, während S. Gabriel²⁾ 119°, G. Ciamician und P. Silber³⁾ 121° angeben. Eine genau nach S. Gabriel's Vorschrift dargestellte Vergleichsprobe schmolz indessen ebenfalls bei 123°; die Mischprobe bewies die Identität.

¹⁾ A. Werner und W. Skiba (diese Berichte 32, 1663 [1899]) geben 151° an.

²⁾ Diese Berichte 15, 3060 [1882]. ³⁾ Ebenda 36, 4270 [1903].