

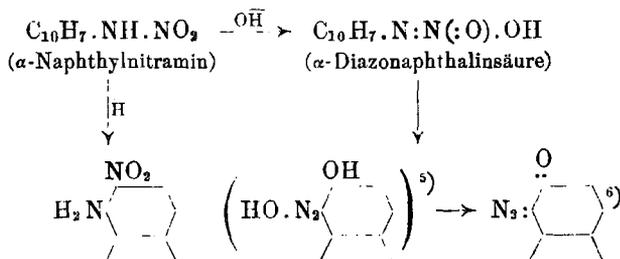
### 372. E. Bamberger: $\alpha$ -Naphthyl-nitramin und seine Umlagerungen.

(Eingegangen am 1. August 1922.)

Das in einer vorläufigen Mitteilung vom Jahre 1894<sup>1)</sup> kurz erwähnte und inzwischen genauer untersuchte  $\alpha$ -Naphthyl-nitramin unterscheidet sich von den anderen (soweit sie nicht chromophore Gruppen enthalten) farblosen Arylnitraminen durch seine goldgelbe Farbe, vor allem aber durch die Fähigkeit, zwei verschiedene Arten der Umlagerung zu erleiden. Die bisher bekannten Vertreter dieser Körperklasse lagern sich unter der Einwirkung von Mineralsäuren bekanntlich in Nitraniline bzw. Nitro-naphthylamine um; z. B.<sup>2)</sup>



$\alpha$ -Naphthylnitramin verhält sich zwar unter gleichartigen Bedingungen analog, indem es in  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -naphthylamin übergeht<sup>3)</sup>, isomerisiert sich aber in alkalischer Lösung in anderer Weise, nämlich zu  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -diazonaphthalin oder, genauer gesagt, zu dessen Anhydrid, dem  $\beta$ -Naphthochinon- $\alpha$ -diazid<sup>4)</sup>:



Da alkalische Lösungen des (pseudosauren)  $\alpha$ -Naphthylnitramins nicht dieses, sondern Salze der isomeren  $\alpha$ -Diazonaphthalinsäure enthalten, so handelt es sich bei der Isomerisation zum Naphthochinon-diazid nicht um eine Eigenschaft des Naphthylnitramins, sondern der Diazonaphthalinsäure.

<sup>1)</sup> B. 27, 683 [1894].

<sup>2)</sup> B. 27, 488—490 [1894]; 30, 1252—1263 [1897].

<sup>3)</sup>  $\alpha'$ -Nitro- $\alpha$ -naphthylamin wurde nicht beobachtet.

<sup>4)</sup> s. a. die bald folgende Mitteilung von Bamberger, Baum und Schlein »Über  $\beta$ -Naphthochinon- $\alpha$ -diazid«.

<sup>5)</sup> Das Umklammerte ist hypothetisch.

<sup>6)</sup> Die Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  dürfte ähnlich vor sich gehen wie die von  $\text{HBr}$  aus Tribrom-phenyldiazoniumhydroxyd; vergl. die bald folgende Mitteilung von Bamberger, Böcking und Kraus »Über  $\beta$ -Naphthochinon- $\beta$ -diazid«.





kräftige Stütze und ist leicht experimentell kontrollierbar, nachdem das Nitroso-naphthylhydroxylamin inzwischen durch O. Baudisch bekannt geworden ist.

### Beschreibung der Versuche.

$\alpha$ -Naphthyl-nitramin. (Bearbeitet mit Leo Schlein<sup>1)</sup>.)

10 g  $\alpha$ -Naphthylamin werden in einer in heißem Wasser befindlichen Reibschale geschmolzen und unter beständigem Reiben mit dem Pistill durch tropfenweise Zugabe von 45 ccm konz. Salzsäure in das Chlorhydrat verwandelt. Wenn der Gefäßinhalt schlagrahmartige Konsistenz angenommen hat, wird unter äußerer und innerer Eiskühlung und kräftigem Rühren die Lösung von 4.8 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser zugetropft. Die von wenigen Partikeln salzsauren Naphthylamins abfiltrierte, hellrote Diazoniumlösung läßt man aus einem Tropftrichter bei  $-4^{\circ}$  in dünnem Strahl unter fleißigem Umrühren in die Oxydationsflüssigkeit einlaufen, welche frisch aus 100 g<sub>2</sub> fein gepulvertem, in 300 g Wasser gelöstem Ferricyankalium und 55 g Stangenkali hergestellt und bis zum Rande durch Eis-Kochsalz abgekühlt ist. Bei Vereinigung der Lösungen soll die Temperatur  $-4^{\circ}$  nicht übersteigen; das Gesamtvolumen betrage 600 ccm. Schaumbildung darf nicht eintreten. Nach etwa 14-stündigem Stehen bei  $0^{\circ}$  ist die Diazolösung vollständig oxydiert (Probe mit R-Salz). Man filtriert nach kräftigem Umrühren von wenig Harz H ab, läßt die in eine flache Schale überführte Lösung im Dunkeln bei Zimmertemperatur stehen und sammelt das nach 24 Stdn. in bernsteingelben oder gelbroten Krystallen ausgeschiedene  $\beta$ -Naphthochinon- $\alpha$ -diazid<sup>2)</sup> auf einem Filter. Auf vorsichtigen Zusatz von Essigsäure — zweckmäßiger wäre Schwefelsäure — bei  $0-10^{\circ}$  verwandelt sich das Filtrat in eine milchige Emulsion, aus der sich rasch gelbe, aus reinem  $\alpha$ -Naphthyl-nitramin bestehende Krystalle absetzen. Man saugt ab, wäscht mit Eiswasser (auf der Nutsche jedesmal etwas Gasentwicklung beim Auswaschen) und trocknet auf Ton. Ausbeute 1.8—2 g<sup>3)</sup>. Der



Über ein hypothetisches Zwischenglied bei diesen zwei Reaktionen s. J. pr. [2] 102, 274 [1921].

<sup>1)</sup> Dissertation, Zürich (vorgelegt der Fakultät in Basel) 1894.

<sup>2)</sup> Frl. Dr. Marie Baum, welche den Versuch wiederholte, erhielt von diesem erheblich weniger als Hr. Schlein, dafür mehr Naphthylnitramin.

<sup>3)</sup> Nach Frl. Dr. Baum.

direkt bei 123—124° (Vorbad 110°, bei langsamem Erwärmen niedriger, z. B. 118—119°) liegende Schmelzpunkt ändert sich auch beim Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin oder verd. Alkohol nicht.

Kleine Änderungen dieser Vorschrift, die das Resultat vieler Versuche darstellt, beeinträchtigen das Ergebnis qualitativ und quantitativ; so z. B., wie Hr. Schlein fand, wenn man statt 55 g Kali nur 50 g verwendet. Als dieser<sup>1)</sup> die oben erwähnte, harzige Ausscheidung H bereits nach 14 Stdn. von der alkalischen Lösung abfiltrierte, konnte er neben Spuren einer Säure — vermutlich  $\alpha$ -Naphthyl-ferrocyanwasserstoffsäure —  $\alpha$ -Naphthylamin und Azonaphthalin abscheiden, welch letztere mit überhitztem Dampf (unter Hinterlassung von Harz) übergetrieben und durch verd. Salzsäure getrennt wurden. Die Menge des Azonaphthalins reichte nicht aus, um es in reinem Zustande darzustellen. Die in heißem Alkohol schwer löslichen Krystalle schmelzen nach dem Umlösen aus Eisessig bei 175° (nicht konstant) und lösen sich in konz. Schwefelsäure mit rein blauer Farbe. Vermutlich liegt  $\alpha, \alpha'$ -Azonaphthalin vor, das nach Nietzki und Goll<sup>2)</sup> bei 190° schmilzt. Für  $\alpha, \beta'$ -Azonaphthalin wird der Schmp. zu 136° angegeben<sup>3)</sup>.

$\alpha$ -Naphthylnitramin bildet musivgoldähnliche, goldgelbe Krystalle, die sich am direkten Sonnenlicht allmählich bräunen und, über den Schmelzpunkt erhitzt, verpuffen. Die Farbe war weder durch Krystallisationsmittel, noch durch Tierkohle fortzubringen, scheint<sup>4)</sup> also wesentlich zu sein. Zum Umkrystallisieren sehr kleiner Mengen eignet sich kochendes Wasser, das beim Erkalten stark flimmernde, flache, hellgelbe Nadelchen absetzt. Jedes Lösungsmittel wirkt übrigens bei Siedetemperatur etwas zersetzend. Die üblichen organischen Mittel lösen das Nitramin leicht, nur Gasolin und Ligroin schwer. — Ätzlauge und Ammoniak nehmen es leicht auf.

Die Analyse erheischt Vorsicht (lange Kupferspirale):

1. 0.1198 g Sbst.: 0.2824 g CO<sub>2</sub>, 0.0473 g H<sub>2</sub>O. — 2. 0.2794 g Sbst.: 0.6557 g CO<sub>2</sub>, 0.1097 g H<sub>2</sub>O. — 3. 0.2384 g Sbst.: 32.5 ccm N (14°, 720 mm).  
 C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 63.8, H 4.20, N 14.8.  
 Gef. » 64.0, 64.2, » 4.3, 4.4, » 15.1.

Rührt man die eisessigsäure Lösung des Nitramins mit einem Zinkstab um, so färbt sie sich violett<sup>5)</sup> (Reduktion zu Diazoniumsalz). Seine wäßrige, mit etwas Ätzlauge versetzte Lösung nimmt auf Zusatz von Resorcin in kürzester Zeit eine tief rotviolette Farbe an, deren Ton stark von der Verdünnung abhängig ist.  $\beta$ -Naphthochinon- $\alpha$ -di-

<sup>1)</sup> Näheres in der Dissertation S. 11—14.    <sup>2)</sup> B. 18, 298, 3253 [1885].

<sup>3)</sup> Nietzki und Göttig, B. 20, 613 [1887].

<sup>4)</sup> Nicht ganz sicher. Man denke z. B. an Chrysen, das seinen Namen der goldgelben Farbe verdankt, obwohl es in reinem Zustande farblos ist.

<sup>5)</sup> vergl. Diazobenzolsäure, B. 30, 1250, Note [1897].

azid verhält sich ebenso, so daß beide Stoffe in dieser Beziehung nicht zu unterscheiden sind<sup>1)</sup>.  $\alpha$ -Naphthol übt die Farbwirkung nicht aus.  $\beta$ -Naphthylnitramin bleibt (selbst nach 24 Stdn.) unter gleichen Bedingungen unverändert — gleichviel, ob man  $\alpha$ -Naphthol oder Resorcin hinzufügt. Zusatz von Ferro- oder Ferricyankalium<sup>2)</sup> ändert nichts an diesem Ergebnis.

In der mit Ammoniak neutralisierten Lösung des  $\alpha$ -Naphthylnitramins erzeugen Blei-, Silber-, Calcium-, Bariumsalze usw. Fällungen, die z. T. — wie das Nitramin — beim Erhitzen detonieren.

$\alpha$ -Diazonaphthalinsäures Silber. Der mit Silbernitrat erzeugte Niederschlag wird beim Erwärmen krystallinisch und gut filtrierbar. Die Analyse wurde nach Volhard-Thiele ausgeführt.

0.0672 g Sbst.: 0.0248 g Ag.

$C_{10}H_7N_2O_2Ag$ . Ber. Ag 36.73. Gef. Ag 36.9.

$\alpha$ -Diazonaphthalinsäures Blei. Erhalten durch Fällung mit Bleiacetat.

1. 0.0822 g Sbst.: 0.032 g  $PbSO_4$ . — 2. 0.0459 g Sbst.: 0.018 g  $PbSO_4$ .  
( $C_{10}H_7.N_2O_2$ )<sub>2</sub>Pb +  $C_{10}H_7.N_2O_2H$ . Ber. Pb 39.4. Gef. Pb 38.98, 39.2.

*N*-Methyl- $\alpha$ -naphthyl-nitramin,  $C_{10}H_7.N(CH_3).NO_2$ <sup>3)</sup>.

5 g Nitramin werden in holzgeistiger Lösung mit der berechneten Menge Natriummethylat und einem geringen Überschuß von Jodmethyl versetzt, 1–2 Wochen bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen und vom größten Teil des Methylalkohols durch Destillation befreit. Gießt man die Lösung in ätzalkalisiertes Wasser und schüttelt mit Äther aus, so erhält man den *N*-Methyläther des Nitramins als dunkles, im Laufe von 12–14-stündigem Stehen (im Eisschrank) erstarrendes Öl. Nach wiederholtem Umlösen aus heißem Ligroin stellt er glasartige, harte, glänzende, fast farblose (am Licht sich bald gelbrot färbende) Krystalle vom Schmp. 54.5–55° dar.

0.1821 g Sbst.: 0.4380 g  $CO_2$ , 0.0790 g  $H_2O$ . — 0.0436 g Sbst.: 5.5 ccm N (14°, 720 mm).

$C_{10}H_7.NCH_3.NO_2$ . Ber. C 65.3, H 4.94, N 13.86.

Gef. > 65.07, > 4.80, > 14.00.

<sup>1)</sup> Erklärung S. 3384 und 3389. <sup>2)</sup> vergl. S. 3391.

<sup>3)</sup> In der Dissertation von Schlein ist (S. 25) auch vom Sauerstoff-( $\beta$ )-Äther des Nitramins die Rede, dieser aber — meiner Erinnerung nach ebenfalls dargestellt — nirgends beschrieben.

Die

Umlagerung des  $\alpha$ -Naphthyl-nitramins  
in  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -naphthylamin

vollzieht sich nach bekannten Methoden<sup>1)</sup>: Man löst 1 g Nitramin in 12 ccm Eisessig, fügt 5 Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu, gießt nach 3-stündigem Stehen (im Dunkeln) auf Eis und filtriert. Bei der Destillation mit (auf 180°) überhitztem Dampf gehen reichlich gelbrote, bei 137° schmelzende Krystalle über, die nach der Krystallisation aus Alkohol kompakte, kaliumbichromatfarbige Prismen mit grünem Oberflächenschimmer vom konstanten Schmp. 143° bilden und identisch sind mit dem von Lellmann dargestellten 1-Amino-2-nitro-naphthalin<sup>2)</sup>.

0.037 g Subst.: 5.2 ccm N (21°, 718 mm).

$C_{10}H_8N_2O_2$ . Ber. N 14.9 Gef. N 15.0.

Mit wäßriger Kalilauge bis zur Beendigung der Ammoniak-Entwicklung gekocht, geht es (nach Versuchen von Frl. Dr. Baum) in das bei 128.5° schmelzende 2-Nitro-1-naphthol über. Zinkstaub und kochende verd. Schwefelsäure reduzieren es zu 1.2-Naphthyldiamin<sup>3)</sup> vom Schmp. 92°, welches zum Überfluß mit einem durch Reduktion von Phenylazo- $\beta$ -naphthylamin vergleichshalber dargestellten Präparat identifiziert wurde.

Umlagerung des  $\alpha$ -Naphthyl-nitramins in  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -diazonaphthalin bzw.  $\beta$ -Naphthochinon- $\alpha$ -diazid.

Erster Versuch<sup>4)</sup>: 1 g  $\alpha$ -Nitramin wird in 5.5 ccm 0.9985-n. Natronlauge (ber. 5.33) und 95 ccm Wasser gelöst ( $1/20$ -n.), im Dunkeln stehen gelassen und nach  $2\frac{1}{4}$  Stdn. mit wenig Äther ausgeschüttelt. Nach 72 Stdn. wird die Extraktion mit mehr Äther und öfters wieder-

<sup>1)</sup> B. 30, 1253 [1897]. Der Versuch von Schlein wurde unter Verwendung der im Text angegebenen Gewichtsmengen von Frl. Dr. Baum wiederholt.

<sup>2)</sup> B. 19, 802 [1886].

<sup>3)</sup> Bamberger und Schiffelin, B. 22, 1376 [1889]. Diese geben den Schmp. zu 95–96° an.

<sup>4)</sup> Dieser und der zweite Versuch, sowie diejenigen zur Umlagerung des  $\beta$ -Naphthylnitramins mittels Natronlauge in  $\beta$ -Naphthochinon- $\beta$ -diazid wurden im Universitäts-Laboratorium in Bern bzw. im Laboratorium der Technischen Hochschule in Zürich 1919 bzw. 1920 ausgeführt, wobei mir die HHrn. Lantz (Bern) und Enz (Zürich) behilflich waren. Ihnen sowie den Labor.-Vorständen Prof. Tambor in Bern und Prof. Staudinger spreche ich meinen herzlichen Dank aus.

holt. (Extrakte I. und II.) I. hinterläßt ein dunkelbraunes, schmieriges Öl (0.06 g), von dem sich nur ein winziger Teil in verd. Lauge löst; II., dem Aussehen nach etwas reiner (0.14 g), verhält sich ebenso<sup>1)</sup>. Beide erstarren sehr bald strahlig krystallinisch, bleiben aber zum Teil sirupös. Sie werden in ätherischer Lösung mit ätzalkalisiertem Wasser gewaschen und nach Entfernung des Äthers aus kochendem Ligroin umkrystallisiert. Die beim Erkalten erscheinenden, goldgelben, glänzenden Nadeln schmelzen konstant bei 94—94.5° (Vorbild 82°) und erweisen sich durch den Schmelzpunkt (auch der Mischung) und das Verhalten gegen alkalische Resorcinlösung (tiefes, fast undurchsichtiges Rotviolett) identisch mit einem, nach anderer Methode dargestellten Präparat von  $\beta$ -Naphthochinon- $\alpha$ -diazid<sup>2)</sup>.

Zweiter Versuch: Fast 2 g  $\alpha$ -Naphthylnitramin wurden in 20 ccm (ber. 11 ccm) normaler Natronlauge und 300 ccm Wasser gelöst und sofort 7-mal mit je 30—40 ccm Äther ausgeschüttelt. Die ersten Extrakte sind dunkel braungelb, die letzten — anscheinend gleichmäßig — hellgelb. Extrakt I., sogleich und rasch unter Lichtabschluß verdunstet, hinterläßt goldgelbe, garbenähnlich angeordnete, glänzende Nadeln von reinem, bei 94—94.5° schmelzendem  $\beta$  Naphthochinon- $\alpha$ -diazid (0.45 g), das wiederum mit einem Sammlungspräparat identifiziert wurde; minimale, etwas dunkle Partien, die sich am oberen Rande der Glasschale abgeschieden hatten, ließen sich leicht mechanisch entfernen.

Die anderen Extrakte, II.—VII.<sup>3)</sup>, bei deren Herstellung etwa 2½—3 Stdn. vergingen und die mit äußerst verd. Natronlauge gewaschen wurden, ohne daß diese Nennenswertes aufnahm, ergaben bei gleicher Aufarbeitungsweise ein einziges, aus goldgelben, glänzenden Nadelbüscheln zusammengesetztes Bouquet von reinem, ebenfalls konstant bei 94—94.5° schmelzendem  $\beta$ -Naphthochinon- $\alpha$ -diazid (0.5 g).

Der aus der wäßrigen, nach vielstündigem Stehen unter Eiskühlung übersäuerten Lösung ausfallende, braune Niederschlag (0.4 g) bestand offenbar zur Hauptsache aus Naphthylnitramin. Es war so stark verharzt, daß auch Krystallisationsversuche mit Gasolin kein reines Präparat ergaben.

<sup>1)</sup> Die Lösungen brauchten viele Stunden zur Verdunstung (im Erlenmeyer-Kölbeben) und standen während dieser Zeit im (diffusen) Licht; sonst wäre das sehr lichtempfindliche Diazid vielleicht weniger verharzt.

<sup>2)</sup> Vierteljahrschrift der Züricher naturforschend. Ges. 43, 330 [1898] und die Mitteilung in einem der folgenden Hefte »Über  $\beta$ -Naphthochinon- $\alpha$ -diazid«.

<sup>3)</sup> Bevor diese hergestellt wurden, setzte man der wäßrigen Lösung noch 10—12 Tropfen konz. Kalilauge (1 : 1) hinzu.

Versuche zur Umlagerung des  $\beta$ -Naphthylnitramins in  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -diazonaphthalin bzw.  $\beta$ -Naphthochinon- $\beta$ -diazid verliefen erfolglos. 0.4 g Nitramin wurden z. B. in etwas weniger als der berechneten Menge Kalilauge (1 ccm 2-n. Lauge + 50 H<sub>2</sub>O, etwa  $\frac{1}{25}$ -n.) gelöst und nach 30-stündigem Stehen am dunklen Ort ausgeäthert. Der Rückstand des Extrakts war ein kaum wägbarer Anflug und färbte sich — ein Zeichen, daß kein  $\beta$ -Naphthochinon- $\beta$ -diazid entstanden war — nicht auf Zusatz alkalischer Resorcinlösung<sup>1)</sup>. Beim Ansäuern fiel das Nitramin in unverändertem Zustande fast restlos wieder aus. Da bei der Darstellung des  $\beta$ -Naphthylnitramins aus  $\beta$ -Naphthyl Diazotat und Ferricyankalium sowohl letzteres als Ferrocyanalkalium zugegen sind, von denen etwa eine katalytische Wirkung ausgehen konnte, wiederholten wir den Versuch unter Zusatz des ersten, dann des zweiten dieser Salze, ohne daß das Ergebnis sich wesentlich änderte. Bei Verwendung von Ferricyankalium färbte sich der winzige Ätherrückstand mit Resorcin äußerst schwach grünlich.

Ich betone, daß die Versuche nur bei Gelegenheit weniger, flüchtiger Besuche im Berner Universitätslaboratorium ausgeführt werden konnten.

#### Reduktion des $\alpha$ -Naphthyl-nitramins<sup>2)</sup>.

2 g — suspendiert in 100 g Wasser — wurden unter Wasserkühlung mit 12 g 4-proz. Natrium-amalgam versetzt. Das Nitramin geht allmählich mit gelber Farbe und unter anfänglicher Ausscheidung gelber Flocken in Lösung. Die Flüssigkeit wird dunkler, blaugrün, zuletzt fast schwarz; über der Oberfläche sammelt sich ein dicker, grünlich weißer Schaum, an der Wandung dunkles, fest haftendes Harz. Gasentwicklung ist nicht wahrnehmbar — wohl aber Naphthalingeruch. Durch strömenden Dampf läßt sich dem Harz reines Naphthalin entziehen (als solches und als Pikrat identifiziert).

Die alkalische Lösung gibt beim Ausschütteln mit Äther an diesen eine dunkelblaue Masse ab, die durch verd. Salzsäure in (sehr wenig)  $\alpha$ -Naphthylamin (Geruch der Base, Bildung von Naphthamein) und  $\beta$ -Naphthol zerlegbar ist. Letzteres<sup>3)</sup> wurde durch Dampf-

<sup>1)</sup> s. die bald folgende Mitteilung von Bamberger, Böcking und Kraus »Über  $\beta$ -Naphthochinon- $\beta$ -diazid«.

<sup>2)</sup> Der Versuch wurde von Frl. Dr. Baum wiederholt und genauer ausgearbeitet.

<sup>3)</sup> Auf die Identifizierung des  $\beta$ -Naphthols wurde besonderer Wert gelegt, weil seine Bildung bei der Reduktion von  $\alpha$ -Naphthylnitramin zu einer Zeit beobachtet wurde (1893), als die Umlagerung des letzteren in  $\beta$ -Naphthochinon- $\alpha$ -diazid noch nicht bekannt war. Daß dieses durch Zinnchlorür und Salzsäure zu (2-Amino-1-naphthol und) eventl. auch  $\beta$ -Naphthol reduziert wird, habe ich mit Leo Schlein schon 1893 festgestellt; vergl. die Dissertation von Schlein (Zürich 1894, S. 18; ferner die bald folgende Mitteilung von Bamberger, Baum und Schlein »Über  $\beta$ -Naphthochinon- $\alpha$ -diazid«).

destillation gereinigt und durch den Schmelzpunkt (121.5°), sowie die Chloroformreaktion identifiziert. Die nach dem Ausäthern hinterbleibende Flüssigkeit scheidet beim Übersäuern mit Salzsäure rotes Harz ab (Filtrat = F), das an strömenden Dampf reines  $\beta$ -Naphthol abgibt — in diesem Falle auch durch Überführung (mittels *p*-Nitrophenyldiazoniumsalz) in den bekannten Azofarbstoff vom Schmp. 249° identifiziert.

Dem Filtrat F entzieht Äther außer Harz (mit Lauge extrahierbares)  $\beta$ -Naphthol. Fügt man zur salzsauren, ausgeätherten Lösung Natriumacetat im Überschuß hinzu und schüttelt abermals mit Äther aus, so nimmt dieser nichts mehr auf; Amino-naphthol scheint also bei der Reduktion nicht zu entstehen. In der schließlich verbleibenden Lösung fand sich Ammoniak vor.

Ob auch Diamid anwesend war, ist leider zu prüfen versäumt worden.

Bei der Reduktion des  $\alpha$ -Naphthylnitramins bzw. der  $\alpha$ -Diazonaphthalinsäure werden also erhalten: Naphthalin,  $\alpha$ -Naphthylamin,  $\beta$ -Naphthol, Ammoniak<sup>1)</sup>.

#### $\alpha$ -Naphthyl-nitramin und salpetrige Säure<sup>2)</sup>.

1 g des ersteren wird in Eisessig gelöst und mit der äquimolekularen Menge einer konzentrierten, wäßrigen Nitritlösung diazotiert. Nach starker Verdünnung mit Wasser säuert man mit Salzsäure an und entfernt unangegriffenes Nitramin durch Ausäthern, salpetrige Säure durch Abblasen mit Luft. Beim Eingießen der wäßrigen Schicht in alkalische  $\beta$ -Naphthollösung scheiden sich reichliche Mengen eines roten Farbstoffs aus, der nach oft wiederholter Krystallisation aus kochendem Xylol, dann aus Amylalkohol diamantglänzende Nadeln mit grasgrünem Oberflächenschimmer vom konstanten Schmp. 228—229° bildet und sich bei direktem Vergleich identisch zeigt mit  $\alpha$ -Naphthyl-azo- $\beta$ -naphthol.  $\alpha$ -Naphthylnitramin wird also — analog andern Arylnitraminen — durch salpetrige Säure zu  $\alpha$ -Naphthyldiazoniumsalz reduziert<sup>3)</sup>.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. d. Eidgenöss. Polytechnikums.

<sup>1)</sup> Nach beendeter Reduktion zeigt die Lösung die Reaktion der Iso-diazotate, d. h. sie »kuppelt« direkt nicht (z. B. mit  $\alpha$ -Naphtholat), wohl aber nach dem Ansäuern und Wiederalkalisieren. Diese Erscheinung kann aber darauf beruhen, daß (tatsächlich nachgewiesenes)  $\alpha$ -Naphthylamin und zugleich Natriumnitrit anwesend sind, die beim Ansäuern miteinander Diazoniumsalz erzeugen.

<sup>2)</sup> Versuch von Frl. Dr. Baum.

<sup>3)</sup> Versetzt man eine ätherische Lösung von Phenylnitramin mit Amylnitrit, so scheidet sich beim Stehen Phenyldiazoniumnitrat aus. Ebenso verhält sich Nitroso-phenylhydroxylamin.