

Für die Kalkverbindung wurde gefunden:

Gefunden	Ber. für $(C_9H_7O_4)_2Ca$
Ca 9.39	10.05 pCt.

Für die Barytverbindung wurde gefunden:

Gefunden	Ber. für $(C_9H_7O_4)_2Ba$
Ba 27.04	27.69 pCt.

Hiernach lag die Vermuthung vor, dass die aus Mekonin mit Cyankalium erhaltene Substanz Normethylmekonin sei.

Zur Identificirung und zum directen Vergleich mit Normethylmekonin, wurde Letzteres nach Matthiessen und Foster¹⁾ dargestellt, indem man Mekonin mit concentrirter Jodwasserstoffsäure einige Zeit auf 100° erhitzte. Genauere Angaben über die Darstellungsweise haben diese Chemiker nicht gemacht. Bei Anwendung einer Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.7 waren die Resultate sehr unbefriedigend. Die auf diese Weise in geringer Menge dargestellte Verbindung erwies sich übrigens im Schmelzpunkt, den äusseren Eigenschaften und den oben angeführten chemischen Reactionen als identisch mit der oben beschriebenen Verbindung aus Mekonin und Cyankalium.

Die Entstehung von Normethylmekonin aus Mekonin und Cyankalium erklärt sich daraus, dass die alkalische Natur des Cyankaliums durch die hohe Temperatur der Schmelze verstärkt, den Austritt der Methylgruppe aus dem Mekonin bewirkt.

ψ -Mekonin blieb unter denselben Bedingungen in der Cyankaliumschmelze unverändert.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

191. Eug. Leillmann: Ueber die Darstellung des β -Nitronaphthalins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 17. März.)

In Gemeinschaft mit Hrn. A. Remy habe ich im vorigen Jahre das β -Nitronaphthalin entdeckt und der Gesellschaft Mittheilung über die Bildung desselben gemacht. Schon aus dem Umstände, dass die das neue Nitroderivat liefernden Substanzen vorher von mehreren Seiten übersehen beziehungsweise nicht richtig erkannt waren, liess sich

¹⁾ Proceedings of the Royal Society of London XVI, 39.

entnehmen, dass das Verfahren der Gewinnung kein sehr einfaches sei. Die früher angegebene Methode, welche bei der nöthigen Sorgfalt das *p*-Nitronaphthalin wenn auch nicht in grosser Ausbeute, so doch sicher lieferte, habe ich neuerdings zu verbessern und zu vereinfachen gesucht.

Die Darstellung des bei 171° schmelzenden, zusammenkrystallisirenden Gemenges von *o*- und *p*-Nitroacetnaphthalid wird bequem in der früher angegebenen Weise ausgeführt. Was die Verseifung dieser Substanz anlangt, so war früher genau soviel Kaliumhydrat zu der alkoholischen Lösung der Acetverbindung hinzugegeben, dass beide Isomeren der Zersetzung hätten unterliegen können, wurde das Erhitzen des Reactionsgemisches nur kurze Zeit fortgesetzt, so erfolgte nur die Zerlegung des *p*-Nitroacetnaphthalids, während das Orthoderivat unan-gegriffen blieb und erst bei längerem Kochen theilweise verseift wurde¹⁾. Die unerwünschte Zerlegung der Orthoverbindung lässt sich gänzlich vermeiden, wenn weniger Alkali hinzugegeben wird, und so erschien es um so zweckmässiger, nur 60 pCt. der früheren Quantität in Anwendung zu bringen.

Ich versetzte eine erwärmte Lösung von 10 g der bei 171° schmelzenden Verbindung in 150 ccm Alkohol langsam mit der angegebenen Menge Kaliumhydrat in vierzehnprocentiger wässriger Lösung, erhitzte dann noch zwei Stunden am Rückflusskühler und liess langsam erkalten. Das abgeschiedene und abgesaugte Gemisch von kleinen gelben Nadelchen der Orthoacetverbindung und etwas grösseren braunen Nadeln des *p*-Nitronaphthylamins, die häufig auf die ersten aufgewachsen sind, lässt sich entweder durch Auslesen oder durch Schlämmen mit kaltem Alkohol, da die Acetverbindung leichter ist, annähernd trennen und die letztere durch Krystallisation aus Alkohol völlig reinigen. Ein anderes Trennungsverfahren ist das folgende: man versetzt die heiße alkoholische Flüssigkeit nach beendigter Verseifung mit Wasser und saugt den abgeschiedenen voluminösen Niederschlag gut ab; derselbe wird nun mit 100 ccm Wasser und ebenso viel Alkohol übergossen und zu diesem Gemisch 10—20 ccm englischer Schwefelsäure langsam hinzugegeben. Digerirt man nun die schon erwärmte Masse noch eine Zeit lang bei 60—70° im Wasserbade, so geht ein nicht unbedeutender Theil des *p*-Nitronaphthylamins als Sulfat in Lösung, und man gewinnt die im Rückstande verbleibende Orthoacetverbindung in der Regel durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in reinem Zustande.

Den Vorzug vor diesen Trennungsmethoden verdient aber das folgende Verfahren: Das durch Krystallisation oder durch Wasserzu-

¹⁾ Diese sehr oft wiederholte Beobachtung steht mit der Angabe Kleemann's (diese Berichte XIX, 336), dass *o*-Nitroacetverbindungen leichter als ihre Isomeren durch alkoholisches Kali verseift würden, im Widerspruch.

satz aus der alkalisch-alkoholischen Flüssigkeit abgeschiedene Gemisch wird nach dem Absaugen in heissem Alkohol gelöst und zu der Lösung Aethylnitrit hinzugegeben. Binnen wenigen Secunden entsteht dann ein starker brauner Niederschlag — wahrscheinlich das Diazoamidoderivat des *p*-Nitronaphylamins, welches äusserst schwer in Alkohol löslich ist und sich daher fast gänzlich abscheidet. Man saugt schnell ab und gewinnt aus dem erkaltenden Filtrat eine Krystallisation des *o*-Nitroacetnaphtalids, die wohl etwas bräunlich gefärbt ist, aber doch den richtigen Schmelzpunkt 199° besitzt. Durch Concentration erhält man eine zweite Abscheidung, welche der ersteren an Reinheit nicht nachsteht, und schliesslich eine dritte vom Schmelzpunkt 192°; durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle gelangt man zu weniger gefärbten Präparaten. Nach diesem einfachen Verfahren kann man selbst aus einem Gemische von viel *p*-Nitronaphylamin mit wenig *o*-Nitroacetnaphtalid das letztere leicht und in befriedigender Ausbeute herausarbeiten.

Nach unserer früheren Angabe musste das *o*-Nitroacetnaphtalid im Rohre mit alkoholischem Kali verseift werden, ein zeitraubendes und umständliches Verfahren, bei welchem die gleichzeitige Bildung von Nitronaphtol nie ganz vermieden werden konnte. Zu einer sehr einfachen Operation gestaltet sich die Zersetzung der Acetverbindung durch alkoholische Salzsäure in folgender Weise: man übergiesst 4 g des reinen *o*-Nitroacetnaphtalides mit 80 ccm Alkohol und siedet, bis fast alles in Lösung gegangen ist; fügt man nun 60 ccm concentrirter Salzsäure hinzu, so tritt bei fortgesetztem Kochen bald vollständige Lösung ein. Die Flüssigkeit färbt sich roth und scheidet, nachdem sie eine halbe Stunde gekocht hat, beim Erkalten das *o*-Nitronaphylamin in kleinen rothen Nadelchen vom Schmelzpunkt 143° ab, die sich sofort in einem für die Darstellung von *β*-Nitronaphtalin geeigneten Zustande befinden. Bemerkt sei noch, dass die Verseifung des bei 171° schmelzenden Productes auch durch alkoholische und wässrige Salzsäure bewirkt wurde, ohne dass man indessen einen Vortheil erzielt hätte; übrigens schien auch in diesem Falle die *p*-Acetverbindung leichter als das isomere Orthoderivat angegriffen zu werden.

Die Diazotirung des *o*-Nitronaphylamins geschieht durch langsames Hinzufügen von Aethylnitrit zu der mit concentrirter Schwefelsäure versetzten und gekühlten Lösung in Alkohol; bei schwacher Erwärmung beginnt eine reichliche Stickgasentwickelung, nach deren Beendigung Wasser das *β*-Nitronaphtalin in braunen Nadeln abscheidet, welche durch Destillation mit Wasserdampf hellgelb werden.

Tübingen, den 12. März 1887.
