

Es ist mehr  $\text{CrCl}_2$  erforderlich, um eine bestimmte Menge Stickoxyd in Ammoniak als in Hydroxylamin überzuführen; so erklärt sich die von Chesneau constatirte geringere Absorption von Stickoxyd in neutraler als in saurer Lösung mit gleichem Chromgehalt.

Ueber die Natur der rothen Lösung kann noch nichts Bestimmtes ausgesagt werden. Wahrscheinlich hat man es in ihr mit einem basischen Aque chromisalz zu thun, das ähnlich wie Chromi-Chlorid oder -Sulfat in andere Hydratformen übergehen oder mit solchen in ein Gleichgewicht treten kann.

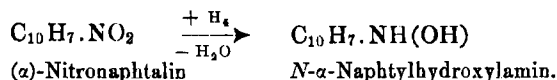
#### 461. Johannes Scheiber:

##### Ueber das *N*- $\alpha$ -Naphtyl-hydroxylamin.

[Mittheilung aus dem Lab. f. angew. Chem. des Prof. E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 21. Juli 1904.)

Ueber das *N*- $\alpha$ -Naphtylhydroxylamin liegen im Gegensatz zu anderen *N* substituirt Hydroxylaminen bisher nur sehr wenige Angaben vor. Die erste Erwähnung geschieht in der Patentschrift No. 84138 von A. Wohl<sup>1)</sup>, wo es in Beispiel V als ein in undentlich krystallinischen Warzen erhaltlicher Körper beschrieben wird, der sich sehr leicht unter Bildung brauner, harziger Producte zersetzt. Die nächste Angabe stammt von Bretschneider<sup>2)</sup>, der aber das Naphtylhydroxylamin nicht isolirte, sondern nur mit einer durch Nebenproducte aller Art verunreinigten Lösung desselben arbeitete. Eine ausführliche Anleitung zur Darstellung aus Nitronaphtalin durch Reduction mit Zinkstaub gab erst Wacker<sup>3)</sup>, der das Naphtylhydroxylamin in Form weisser, glänzender Krystallblättchen vom Schmp. 72° erhielt. Die Analyse der aus Wasser umkrystallisirten Substanz lieferte ihm Werthe, die auf die Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}$  hindeuten, sodass also der Reactionsverlauf in der gleichen Weise wie bei anderen aromatischen Nitroverbindungen zu formuliren wäre:



Bevor mir die Wacker'sche Arbeit bekannt wurde, hatte ich eine Untersuchung über das Naphtylhydroxylamin zum Abschluss ge-

<sup>1)</sup> Verfahren zur Darstellung aromatischer Hydroxylamino-Verbindungen. D. R.-P. vom 13/7. 1893.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 55, 299 [1897].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 317, 379 [1901].

bracht, deren Ergebnisse in meiner Dissertation<sup>1)</sup> niedergelegt sind. Da sich nun in einigen Punkten Widersprüche gegen die Angaben Wacker's fanden, so sah ich mich zu einer Nachprüfung veranlasst, die die Richtigkeit meiner früheren Beobachtungen bestätigte.

Wacker giebt (loc. cit.) als Schmelzpunkt des Naphtylhydroxylamins 72° an. Im Gegensatz hierzu konnte ich feststellen, dass die reine Substanz erheblich höher, nämlich bei 78–79°, schmilzt. Bei den Schmelzversuchen wurde sowohl ein nach der Wacker'schen Vorschrift dargestelltes Präparat benutzt, als auch ein nach meiner Methode bereitetes (s. u.).

Auch hinsichtlich der Zusammensetzung des Naphtylhydroxylamins war ich zu anderen Resultaten gekommen als Wacker. Letzterer schrieb der Verbindung auf Grund der Analyse die Formel  $C_{10}H_9NO$  zu, während mir die zahlreichen Analysen reiner, bei 78–79° schmelzender Präparate stets Ergebnisse lieferten, welche der Zusammensetzung  $C_{10}H_{11}NO_2$  entsprechen. Der von mir constatirte Mehrgehalt an den Elementen des Wassers ist nicht als Krystallwasser vorhanden, da der wiederholt aus Benzol umkrystallisirte Körper constante Zusammensetzung aufweist. Es scheint vielmehr, als ob das Naphtylhydroxylamin diese Elemente des Wassers als integrierenden Bestandtheil seines Moleküls enthält, worauf auch verschiedene Abweichungen in seinem chemischen Verhalten im Vergleich mit anderen *N*-Arylhydroxylaminen hindeuten, wie in einer späteren Abhandlung gezeigt werden wird.

Dass das Naphtylhydroxylamin etwas abweichend constituirt ist, ergibt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit auch aus einem Vergleich der Schmelzpunkte verschiedener Derivate des Benzols und Naphtalins, von denen Letztere bedeutend höher schmelzen:

$C_6H_5.NO_2$  Schmp. = 3°;  $C_{10}H_7.NO_2$  (α) Schmp. = 61°,  
 $C_6H_5.NH_2$  Schmp. = – 8°;  $C_{10}H_7.NH_2$  (α) Schmp. = 50°,  
 aber:  $C_6H_5.NH(OH)$  Schmp. = 82°;  $[C_{10}H_7.NH(OH).H_2O]$  Schmp. = 78–79°.

0.3642 g Sbst.: 0.9115 g  $CO_2$ , 0.2070 g  $H_2O$ . — 0.2540 g Sbst.: 0.6340 g  $CO_2$ , 0.1450 g  $H_2O$ . — 0.1780 g Sbst.: 0.4437 g  $CO_2$ , 0.1037 g  $H_2O$ . — 0.1730 g Sbst.: 0.4252 g  $CO_2$ , 0.0994 g  $H_2O$ .

0.1854 g Sbst.: 12.5 ccm N (10°, 756 mm). — 0.3516 g Sbst.: 25 ccm N (22°, 756 mm). — 0.1550 g Sbst.: 11.5 ccm N (28°, 755 mm). — 0.2216 g Sbst.: 15.7 ccm N (23°, 756 mm).

( $C_{10}H_9NO$ ). Ber. C 75.47, H 5.66, N 8.81.

( $C_{10}H_{11}NO_2$ ). » » 67.80, » 6.21, » 7.91.

Gef. C 68.26, 68.07, 67.98, 67.03, H 6.31, 6.34, 6.47, 6.38, N 8.03, 8.01, 8.09, 7.94.

Es steht also fest, dass dem Naphtylhydroxylamin die Zusammensetzung  $C_{10}H_7.NH(OH), H_2O$  zukommt.

<sup>1)</sup> Leipzig, 1902.

Im Anschluss hieran sei es gestattet, kurz die Darstellung und die Eigenschaften des Naphtylhydroxylamins zu beschreiben, da ich die weitere Untersuchung jenes interessanten Körpers wieder aufgenommen habe und mir für einige Zeit sichern möchte.

#### Darstellung des *N*- $\alpha$ -Naphtyl-hydroxylamins.

Man löst 100 g reines  $\alpha$ -Nitronaphtalin in einer Mischung von 325 ccm 96-proc. Alkohol, 125 ccm Aether und 50 ccm Wasser, fügt 10 g trocknes Chlorcalcium hinzu und erhitzt zum Sieden. Alsdann trägt man ohne weitere Wärmezufuhr 110 g Zinkstaub in ca. 10 Portionen ein, wobei man zuerst wegen der Heftigkeit der eintretenden Reaction vorsichtig operire. Während der Reaction darf der Kolbeninhalt nur schwach sieden, da sonst zu viel Nebenproducte gebildet werden. Nach beendetem Eintragen des Zinkstaubs kocht man noch fünf Minuten und saugt dann vom Zinkoxydschlamm ab. Das klare Filtrat befreit man durch schnelle Destillation von Alkohol und Aether, bis der Kolbenrückstand sich stark trübt. Man giesst diesen Rückstand dann sofort in eine Schale und kühlt mit Eiswasser, wodurch im Falle des Gelingens der Reduction die ganze Masse binnen kurzem zu einem festen, gelblich gefärbten Kuchen erstarrt. Man presst zwischen Filtrirpapier gut ab und krystallisirt mehrmals aus nicht zu viel heissem Benzol um.

Reines Naphtylhydroxylamin stellt schwach gelb gefärbte, glänzende Blättchen dar, die bei 78—79° schmelzen und in den meisten organischen Lösungsmitteln, in geringem Maasse auch in Wasser, löslich sind.

Das Naphtylhydroxylamin verhält sich im allgemeinen wie ein echtes Arylhydroxylamin, als deren Typus das *N*-Phenylhydroxylamin gilt. So reducirt es ammoniakhaltige Silberlösung und Fehling'sche Lösung, oxydirt sich leicht durch den Luftsauerstoff zur Azoxyverbindung, lagert sich mit Mineralsäuren zu Amidonaphtol um, condensirt sich mit Aldehyden zu Verbindungen von der allgemeinen Formel  $R \cdot CH - N \cdot C_{10}H_7$  und reagirt mit Phenylecyanat und Benzoëssäurean-

hydrid unter Bildung wohlcharakterisirter Verbindungen. Ueber die bei den einzelnen Reactionen entstehenden Stoffe, bei denen sehr interessante Umlagerungen beobachtet sind, hoffe ich in kurzer Zeit Näheres mittheilen zu können.