

gemachten Angaben. Unter den Zersetzungsprodukten des Albumins fand der genannte Forscher <sup>1)</sup> eine Substanz auf, welcher er den Namen Tyroleucin und die Formel  $C_7H_{11}NO_2$  gegeben hat. Dieselbe liefert nach seinen Versuchen beim Erhitzen auf ca. 250° unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure einen gelben, geschmolzenen Rückstand, ein weisses aus Amidovaleriansäure bestehendes Sublimat und das Carbonat einer flüchtigen Base, welche nach der Formel  $C_9H_{11}N$  zusammengesetzt ist und ein krystallinisches Platindoppelsalz liefert. Diese Produkte stimmen, mit Ausschluss der Amidovaleriansäure, mit denjenigen überein, welche unsere Phenylamidopropionsäure lieferte. Schützenberger <sup>2)</sup> hat nun die Vermuthung ausgesprochen, dass sein Tyroleucin eine Verbindung von Amidovaleriansäure mit einem nach der Formel  $C_9H_{11}NO_2$  zusammengesetzten Körper sei; dass diese Vermuthung richtig <sup>3)</sup> und dass der zuletzt genannte Körper mit unserer Phenylamidopropionsäure identisch ist, muss wohl als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden. Daraus würde aber folgen, dass die genannte Amidosäure sich auch unter den Produkten findet, welche man bei der Zersetzung von Albumin mittelst Barytwasser erhält.

Zürich, den 25. Juli 1881.

Agrikulturchem. Laboratorium des Polytechnikums.

### 332. P. Jacobson: Beitrag zur Kenntniss der Constitution des $\beta$ -Naphtochinons.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In einer, in diesen Berichten (XIV, 803) mitgetheilten Untersuchung hatte ich versucht, vom  $\beta$ -Acetnaphtalid <sup>4)</sup> auf demselben Wege zum  $\beta$ -Naphtochinon zu gelangen, den Liebermann und

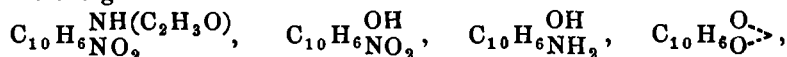
<sup>1)</sup> Compt. rend. Bd. 84, S. 124 (im Auszug Chem. Centralbl. 1877, S. 181 und diese Berichte X, S. 235), ferner auch Ann. de Chim. et de Phys. 1879, Bd. 16, S. 348 bis 348.

<sup>2)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. Bd. 16, S. 347.

<sup>3)</sup> Doch ist es vielleicht eine discutirbare Frage, ob nicht etwa das Tyroleucin, statt einer Verbindung, nur ein Gemenge der oben genannten Körper ist.

<sup>4)</sup> Bei der Darstellung des  $\beta$ -Acetnaphtalid durch 12stündiges Kochen von 2 Theilen Naphtylamin mit 3 Theilen Eisessig wurde stets in nicht unbedeutlicher Menge (ca. 10 pCt. des angewandten Naphtylamins) ein Nebenprodukt erhalten, welches sich durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol von dem Acetnaphtalid leicht trennen liess. Dasselbe stimmte in seinen Löslichkeitsverhältnissen, dem Aussehen und dem Schmelzpunkt (170—171°) vollkommen mit der Beschreibung überein, die Merz und Weith (diese Berichte XIV, 1301) von dem  $\beta$ -Dinaphtylamin geben; als solches erwies es sich auch bei der Stickstoffbestimmung, die 4.99 pCt. ergab (ber. 5.20 pCt.). Das Auftreten des Dinaphtylamins ist nicht einem Gehalt des angewandten Naphtylamins an secundärer Base zuzuschreiben, da sich dasselbe, einer

Dittler <sup>1)</sup> in der  $\alpha$ -Reihe zu gleichem Zwecke benutzt hatten. Das Nitro- $\beta$ -Acetnaphtalid, Nitro- $\beta$ -Naphtol <sup>2)</sup>, Amido- $\beta$ -Naphtol habe ich dort bereits beschrieben; die weitere Untersuchung des aus dem Amido- $\beta$ -Naphtol erhaltenen Oxydationsproduktes hat mich, wie bereits Hr. Prof. Liebermann <sup>3)</sup> mitgetheilt hat, zur Identificirung des Oxydationsproduktes mit dem  $\beta$ -Naphtochinon geführt. Es konnte nun der ursprüngliche Vorsatz zur Ausführung gelangen, die Stellung der Sauerstoffatome im  $\beta$ -Naphtochinon in derselben Weise, wie sie Liebermann und Dittler für das  $\alpha$ -Naphtochinon erforscht haben, zu ermitteln. Nach den durch folgende Formeln ausgedrückten Umwandlungen:

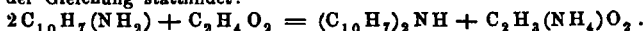


muss ein Sauerstoffatom im  $\beta$ -Naphtochinon an derselben Stelle, wie die Amidgruppe im Nitro- $\beta$ -Acetnaphtalid also an einer  $\beta$ -Stelle stehen, was ja auch durch die übrigen Bildungsweisen des  $\beta$ -Naphtochinons bewiesen wird; das zweite Sauerstoffatom muss dieselbe Stellung, wie die Nitrogruppe im Nitro- $\beta$ -Acetnaphtalid, haben. Diese ist auf dem folgenden Wege ermittelt worden.

Nitro- $\beta$ -Naphtylamin,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\frac{\text{NH}_2}{\text{NO}_2}$ . Fügt man zu einer Lösung von 4 Theilen Nitro- $\beta$ -Acetnaphtalid in Alkohol eine alkoholische Lösung von 1 Theil Kali, so färbt sich die vorher rothgelbe Lösung sofort intensiv braun. Man erhält 20—30 Minuten im Sieden und fügt dann etwa das doppelte Volum heissen Wassers zu. Beim Erkalten krystallisirt das Nitronaphtylamin in langen, orangegelben, glänzenden Nadeln aus, die noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt werden:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	64.03	—	63.82 pCt.
H	4.82	—	4.35 -
N	14.53	14.94	14.89 -

fractionirten Krystallisation aus Alkohol unterworfen, als völlig einheitlich erwies, während aus einem Gemisch von 90 pCt. Naphtylamin und 10 pCt. Dinaphtylamin bei gleicher Behandlung Letzteres in den ersten Krystallanschlüssen fast quantitativ erhalten wurde; man muss daher annehmen, dass neben der Acetylierung des Naphtylamins noch eine zweite Einwirkung des Eisessigs auf das  $\beta$ -Naphtylamin im Sinne der Gleichung stattfindet:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 183, 228.

<sup>2)</sup> Für das aus Nitroso- $\beta$ -Naphtol dargestellte Nitro- $\beta$ -Naphtol geben Stenhouse und Groves (Ann. Chem. Pharm. 189, 153) den Schmelzpunkt 96° an; bei der Wiederholung ihrer Arbeit fand ich denselben nach einmaligem Umkrystallisiren allerdings ebenso, durch weiteres Umkrystallisiren wurde derselbe indess auf 102—103° erhöht und stimmte somit mit dem Schmelzpunkt des aus Nitro- $\beta$ -Acetnaphtalid erhaltenen Nitronaphtols vollkommen überein.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 1810.

Das Nitronaphtylamin ist in Alkohol leicht, in heissem Wasser ziemlich, in kaltem kaum löslich. Es schmilzt bei 126—127° und scheidet sich aus seinen Lösungen in heissen, verdünnten Säuren beim Erkalten unverändert ab. Die Ausbeute betrug 85—90 pCt. der theoretischen.

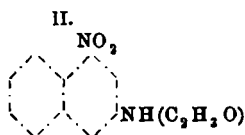
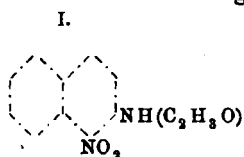
Diazotirung des Nitro- $\beta$ -Naphtylamins. 1 Theil feingepulvertes Nitronaphtylamin wurde mit 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure allmählich gut verrieben. Nachdem möglichst vollständige Lösung eingetreten war, wurden unter Abkühlung 2.5 Gewichtstheile Wasser zugefügt, und in den nun entstandenen dicken Brei von weissen Krystallnadeln des schwefelsauren Nitronaphtylamin — ebenfalls unter Abkühlung — salpetrige Säure eingeleitet. Es entstand eine rothe Lösung, welche allmählich in das 3—4fache Volum absoluten Alkohols eingetragen wurde. Die Diazoverbindung scheidet sich dabei in feinen, nach dem Trocknen seidenglänzenden Nadeln ab. Beim Erwärmen obiger Mischung löst sie sich wieder; die Lösung wurde 15—20 Minuten gekocht, nach dem Erkalten filtrirt und mit wenig Wasser versetzt. Es schied sich zunächst etwas harzige Substanz ab, nach Entfernung derselben durch Filtration wurden auf weiteren Wasserzusatz schwach röthlich gefärbte Nadeln erhalten, die nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren fast farblos waren, den Schmelzpunkt 58° und den Siedepunkt 303—304° zeigten.

Gefunden    Berechnet für  $C_{10}H_7(NO_2)$

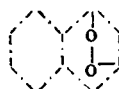
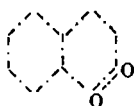
N            7.65            8.09 pCt.

Die erhaltene Substanz ist demnach  $\alpha$ -Nitronaphtalin. Um sie als solches noch besser zu identificiren, wurde sie der Reduction unterworfen. Das Reductionsprodukt gab sich durch seinen Geruch, die Neigung, nach dem Verdunsten seiner ätherischen Lösung längere Zeit flüssig zu bleiben, die violette Reaction mit salpetrigsäurehaltigem Alkohol und Salzsäure und den Schmelzpunkt 49° als  $\alpha$ -Naphtylamin unzweideutig zu erkennen. Durch Kochen mit Eisessig wurde es in die Acetylverbindung übergeführt, die in weissen, bei 156° schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Die Ausbeute an Nitronaphtalin betrug 45 pCt. vom angewandten Nitronaphtylamin.

Die Nitrogruppe im Nitro- $\beta$ -Acetnaphtalid steht somit an einer  $\alpha$ -Stelle. Da nun aus der Oxydation des  $\beta$ -Naphtochinons zu Phthalensäure auch für das Nitro- $\beta$ -Acetnaphtalid die Stellung beider Substituenten in demselben Benzolkern folgt, so sind für dasselbe nur noch die beiden Formeln möglich:



denen zwei für das  $\beta$ -Naphtochinon mögliche Formeln entsprechen:



Nach der ersten Formel wären die Verbindungen Ortho-, nach der zweiten Metasubstitutionsprodukte. Wir wissen nun, dass, wenn in einem Benzolkern eine Nitrogruppe und eine durch ein Säureradical substituirte Amidgruppe sich in der Orthostellung zu einander befinden, bei der Reduction unter Bildung der sogenannten Anhydrobasen Wasser abgespalten wird, während, wenn sich zwei solche Gruppen in der Meta- oder Parastellung befinden, die Reaction bei der Ueberführung der Nitro- in die Amidgruppe stehen bleibt. Unter der Voraussetzung, dass sich diese Gesetzmässigkeit auch auf die Benzolkerne des Naphtalins erstreckt, konnte eine Entscheidung zwischen den beiden obigen Formeln für das Nitro- $\beta$ -Acetnaphtalid getroffen werden. Ist die erste richtig, so war bei der Reduction die Bildung einer sauerstofffreien Base zu erwarten, während das Reductionsprodukt einer Verbindung von der zweiten Formel ein Amido-Acetnaphtalid sein sollte.

Der Versuch hat für die erste Formel entschieden:

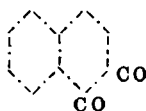
Salzsaures Aethenyl- $\alpha$ - $\beta$ -Naphtylendiamin,  
 $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \\ N \end{smallmatrix} C \cdots CH_2, HCl.$  Feingepulvertes Nitro- $\beta$ -Acetnaphtalid

wurde mit dem 4fachen Gewicht Zinnchlorür verrieben und mit starker Salzsäure übergossen. Beim Erwärmen des Gemisches tritt eine ziemlich heftige Reaction ein, die dann von selbst in wenigen Minuten unter Bildung einer klaren Lösung beendet ist. Beim Erkalten erstarrt dieselbe zu einem Krystallbrei von Nadeln eines Zinndoppelsalzes, das filtrirt, getrocknet, dann wieder in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Aus der, vom Schwefelzinn filtrirten, schwach gelben Lösung scheidet sich das Chlorhydrat der Anhydrobase auf Zusatz von Salzsäure in feinen, weissen, beim Trocknen verfilzenden Nadeln ab, die noch einmal aus Wasser unter nachherigem Zusatz von Salzsäure umkrystallisirt wurden. Die Ausbeute lässt nichts zu wünschen übrig.

	Gefunden	Berechnet
C	65.54	65.91 pCt.
H	5.63	5.04 -
N	12.38	12.81 -
Cl	16.41	16.24 -
	<hr/> 99.96	<hr/> 100.00 -

Aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats fällt Salpetersäure weisse, Kaliumbichromat gelbe, in Wasser nicht lösliche Nadeln. Durch Uebersättigen mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether wurde die Base selbst als gelbes Oel, dessen Ueberführung in einen analysirbaren Zustand nicht versucht wurde, erhalten.

Die Bildung einer sauerstofffreien Base durch Reduction des Nitro- $\beta$ -Acetnaphthalid macht die Auffassung des  $\beta$ -Naphtochinons als  $\alpha$ - $\beta$ -Orthoderivat, nach welcher Hr. Prof. Liebermann demselben bereits neulich<sup>1)</sup>, sich auf dessen Aehnlichkeit mit dem Phenanthrenchinon stützend, die Formel:



zuertheilt hat, in hohem Grade wahrscheinlich.

Berlin. Organisches Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule.

### 333. C. Liebermann: Ueber eine bequeme Darstellungsweise des $\alpha$ -Naphtochinons.

Gelegentlich meiner Mittheilung der Darstellung von  $\beta$ -Naphtochinon aus gewissen Azofarbstoffen<sup>2)</sup> des  $\beta$ -Naphtols habe ich darauf hingewiesen, dass man in der Bildung von  $\beta$ -Naphtochinon wahrscheinlich ein bequemes Mittel habe, Azofarbstoffe, welche durch Zusammenbringen von Diazokörpern mit  $\beta$ -Naphtol hergestellt sind, von solchen zu unterscheiden, in welchen  $\alpha$ -Naphtol zur Verwendung gelangt ist. Nachdem durch die vorstehende Untersuchung des Hrn. Jacobson sowie durch meine eigene über die Naphtochinonanilide die  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung des  $\beta$ -Naphtochinons mit Sicherheit feststeht, schien es zwar nicht wahrscheinlich aber immerhin möglich, dass sich  $\beta$ -Naphtochinon auch aus Azo- $\alpha$ -naphtolfarbstoffen bilden könne, indem die Azogruppe in eine  $\beta$ -Stellung des  $\alpha$ -Naphtols eingriffe. Ich habe daher nachträglich einen Versuch in der Richtung angestellt, um zu erfahren, welches Chinon bei der Spaltung eines Azo- $\alpha$ -naphtolfarbstoffes entstehe. Als solchen wählte ich absichtlich das zu dem früher untersuchten  $\beta$ -Naphtolorange isomere Benzolsulfosäureazo- $\alpha$ -naphtol:  $\text{SO}_3\text{H} \cdots \text{C}_6\text{H}_4\text{N} = \text{NC}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH}(\alpha)$ . Der Versuch hat übrigens

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1815.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1315.