

52. A. G. Ekstrand: Untersuchungen über Naphtoëssäuren.

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. Januar.)

Die durch Reduction der Dinitro- α -naphtoëssäure vom Schmelzpunkt 265° mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung erhaltene eigenthümliche Säure, der ich in der vorigen Mittheilung¹⁾

vorläufig die Formel $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5$ $\begin{matrix} \text{N} \\ \text{N} \end{matrix}$ O_2 beilegte, habe ich jetzt

in etwas grösserer Menge dargestellt und auch besser reinigen können. Infolge der Bereitungsweise hält die Säure hartnäckig etwas Schwefel eingemengt, der sich aus der verdünnten ammoniakalischen Lösung nur sehr langsam absetzt. Das Coliren und Filtriren genügen nicht für die Abscheidung des staubähnlich vertheilten Schwefels. Wegen der schwer löslichen und unkrystallinischen Beschaffenheit der Verbindung ist es fast unmöglich zu entscheiden, wann sie rein ist. Die durch Decantiren von Schwefel möglichst befreite Substanz wurde nun, um sie handlicher zu machen, getrocknet, fein gepulvert und zuerst mit Chlorwasserstoffsäure, dann mit Alkohol gekocht, um Amidosäure und unveränderte Dinitrosäure zu entfernen. Der Rückstand wurde von Neuem in Ammoniak gelöst, filtrirt, das Filtrat mit Essigsäure gefällt und der getrocknete Niederschlag wieder mit heisser Chlorwasserstoffsäure und dann mit Alkohol digerirt. Das Aussehen war dasselbe, wie früher beschrieben, ich fand aber jetzt, dass die Verbindung unschmelzbar ist, so dass sie beim Erhitzen bis fast zur Rothgluth im Proberöhrchen keine sichtbare Veränderung erleidet. Indessen hielt sie Schwefel, und der Schwefelgehalt wurde durch Kochen mit Schwefelkohlenstoff nicht geringer.

Die neu dargestellte Substanz, die sehr schwer verbrennlich war, wurde mehrfach analysirt und gab dabei andere Resultate als die früher erhaltene.

	Gefunden								Berechnet für
	1	2	3	4	5	6	7	8	$\text{C}_{33}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{SO}_6$
C	—	62.67	—	—	62.82	63.42	—	—	63.25
H	—	4.01	—	—	3.95	4.17	—	—	2.87
N	12.67	—	13.03	13.62	—	—	—	—	13.41
S	—	—	—	—	—	—	5.21	5.31	5.11

Wenn die Substanz wirklich Schwefel enthält und dieser nicht nur als eine schwer zu entfernende Verunreinigung da ist, müssen also

¹⁾ Diese Berichte XIX. 1985.

$\begin{array}{c} \text{N—} \\ \text{N—} \end{array}$
 drei zweiatomige Gruppen $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5$ durch einen Atom

Schwefel verbunden sein. Sei es nun, dass Schwefel darin ist oder nicht, so hat durch den Schwefelwasserstoff eine Reduction der beiden

—N—
 Nitrogruppen zur Gruppe —N— stattgefunden, und in dieser Beziehung

bietet das Product eine gewisse Aehnlichkeit mit den Diazoxysäuren Michlers dar.

Die Substanz ist übrigens selbst von nur wenigem Interesse, weil sie nicht in eine für die Untersuchung geeignete Form gebracht werden kann. In Anbetracht des Reductionsvorganges habe ich indessen auch andere Reductionsmittel versucht, so besonders das Zinnoxidkalium. Die alkalische Lösung der Dinitro- α -naphtoësäure wurde mit der berechneten Menge Zinnchlorür gelöst in Kalilauge versetzt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Lösung blaugrün, und die Färbung trat beim Erhitzen noch schärfer hervor. Die Lösung wurde ein paar Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Der daraus durch Essigsäure erhaltene Niederschlag wurde in schwachem Ammoniak gelöst, filtrirt und wieder mit Essigsäure gefällt. Das getrocknete Product war dem schon erwähnten, mit Schwefelwasserstoff erhaltenen ziemlich ähnlich und wie dieses ganz unschmelzbar, in Alkohol war es völlig unlöslich.

Dinitro- α -naphtoësäure vom Schmelzpunkt 218° .

Wenn die Monitro- α -naphtoësäure vom Schmp. 239° mit rother rauchender Salpetersäure gelinde erhitzt wurde, bildete sich ausser den zwei schon erwähnten Naphtoësäuren vom Schmp. resp. 265° und 215° noch eine dritte Dinitrosäure, die in der salpetersauren Mutterlauge von der ersten Säure enthalten war und zugleich mit der Säure vom Schmp. 215° abgeschieden wurde. Für die Trennung der beiden isomeren Säuren wurde ihre alkoholische Lösung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, wobei die eine in ihren Aethyläther übergeführt wurde, während die andere unverändert blieb. Das ausgeschiedene Product wurde mit Ammoniak digerirt und dadurch die Säure vom Aethyläther getrennt. Die ammoniakalische Lösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure gefällt und der Niederschlag in warmem Alkohol gelöst, woraus harte, rhombische Krystalle von tiefgelber Farbe anschossen. Die Säure schmolz unter Aufblähen bei 218° .

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$
C	—	50.39	50.38 pCt.
H	—	3.00	2.29 >
N	10.80	—	10.68 >

Die Säure war sehr leicht löslich in Alkohol und löste sich auch in heissem Wasser, woraus sie in feinen Nadeln krystallisirte.

Ueber die krystallographischen Verhältnisse der Säure theilt Hr. Backström an der Hochschule zu Stockholm folgendes mit:

Die Dinitro- α -naphtoësäure vom Schmp. 218° krystallisirt im rhombischen Systeme; Axenverhältnisse: $a:b:c = 0.9731:1:1.4424$. Auftretende Formen sind $P(111)$, gewöhnlich allein und immer vorherrschend, ausserdem $oP(001)$, als schmale Abstumpfung. Bei mikroskopischen Krystallen sind auch beobachtet worden $\infty \bar{P} \infty (100)$ und ein Makrodoma tiefer als die Grundpyramide.

Gemessen	Berechnet
$111:\bar{1}\bar{1}\bar{1} = 80^{\circ} 22'*$	—
$:1\bar{1}\bar{1} = 77^{\circ} 47'*$	—
$:11\bar{1} = 51^{\circ} 43'$	$51^{\circ} 36'$

Die untersuchten Krystalle waren nicht besonders gut, was die Genauigkeit der obigen Mesungen etwas beeinträchtigt hat. Das spärliche Material reichte nicht für eine nähere optische Untersuchung hin.«

Der Aethyläther, dargestellt durch die Erwärmung des Silber-salzes mit Jodäthyl auf dem Wasserbade, krystallisirte aus Alkohol in langen, harten, gelben Nadeln vom Schmp. 129° .

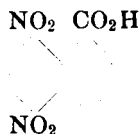
Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2C_2H_5$
N 9.83	9.65 pCt.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_5(NO_2)_2CO_2)_2Ca + 7H_2O$, war sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirte in dünnen, breiten, glänzenden Nadeln von gelber Farbe. Das zwischen Löschpapier getrocknete Salz verlor beim Erhitzen auf 140° 18.51 pCt. Wasser, berechnet 18.31 pCt.; das wasserfreie Salz gab 7.11 pCt. Calcium, berechnet 7.11 pCt.

Die Ausbeute an dieser Säure war sehr gering. Durch die Härte ihrer Krystalle und ihr Aussehen erinnert sie sehr an die Mononitro- α -naphtoësäure vom Schmp. 215° , welche auch ganz unverändert bleibt, wenn Chlorwasserstoffgas in ihre alkoholische Lösung eingeleitet wird. Dies Verhalten bietet sogar einen bequemen Weg, die beiden gleichzeitig gebildeten Mononitro- α -naphtoësäuren zu trennen, indem die Säure vom Schmp. 239° dabei in ihren Aethyläther übergeht, die Säure vom Schmp. 215° dagegen unverändert bleibt. Auch die Bromnitro- α -naphtoësäure von der Constitution



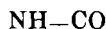
zeichnet sich durch dieselbe Eigenschaft aus. Es lag also die Vermuthung nahe, dass der hier in Rede stehenden Dinitro- α -naphtoösäure die Constitution



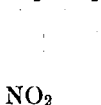
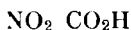
zukomme, was auch durch einen Reductionsversuch bestätigt worden ist. Die Säure wurde nämlich mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure erhitzt, wobei nach einigem Kochen die Flüssigkeit mit langen, hellgelben Nadeln erfüllt wurde, die zinnfrei und in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich waren. Der Schmelzpunkt lag zu hoch, um bestimmt werden zu können.

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NH}_2$	
	I.	II.		
C	59.40	—	59.86	pCt.
H	5.25	—	4.08	"
N	—	12.72	12.69	"

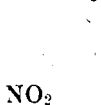
Das erhaltene Product war also das Chlorhydrat eines Amidonaphtostyriles¹⁾, und weil die Constitution dieser Verbindung mit aller Wahrscheinlichkeit



ist, wird die oben angeführte Constitution



der Dinitrosäure dadurch bestätigt; sie ist nämlich durch Nitiren der Mononitrosäure



erhalten worden.

¹⁾ Diese Berichte XIX. 1131.

Einwirkung des Hydroxylamins auf Naphtonitrile.

Im Besitz einer Quantität der beiden Naphtonitrile habe ich auch einige Hydroxylaminderivate derselben dargestellt.

α -Naphtamidoxim.

Nach den Vorschriften in Tiemann und Krüger's verdienstvoller Arbeit über das Additionsproduct von Hydroxylamin an Benzonitril¹⁾ habe ich chlorwasserstoffsaurer Hydroxylamin in wenig Wasser gelöst und durch die berechnete Menge Natriumcarbonat neutralisirt. Zu dieser Lösung wurde nun 1 Mol. α -Naphtonitril auf 1 Mol. Hydroxylamin und soviel Alkohol zugesetzt, dass Alles mit Leichtigkeit gelöst wurde; auf dem Wasserbade wurde nachher am Rückflusskühler 10—12 Stunden erhitzt. Der Geruch nach Naphtonitril trat nach dieser Zeit weniger scharf hervor, ohne jedoch auch nach lange fortgesetztem Kochen vollständig zu verschwinden. Nach dem Abdestilliren des Alkoholes wurde der anfangs ölige aber bald erstarrende Rückstand mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bei gelinder Wärme digerirt. Ein Theil ging dabei leicht in Lösung, während der Rest sehr schwerlöslich war. Dieser schwerlösliche Theil krystallisirte beim Erkalten der Lösung in kleinen Blättern vom Schmelzpunkt 202° . Wegen des Schmelzpunktes und ihrer völlig indifferenten Natur war die Verbindung das α -Naphtamid, $C_{10}H_7CONH_2$, das bei dem geschilderten Vorgange in ziemlich grosser Menge gebildet wurde und daher die Ausbeute an Naphtamidoxim erheblich verringerte. Das von Naphtamid befreite Filtrat gab mit Ammoniak einen krystallinischen Niederschlag von Amidoxim, das in kochendem Wasser oder schwachem Weingeist gelöst wurde und daraus in grossen Blättern vom Schmelzpunkt 148° — 149° krystallisirte.

	Gefunden		Ber. f. $C_{10}H_7C$	NOH NH ₂
	I.	II.		
C	71.26	—	70.97	pCt.
H	6.03	—	5.37	»
N	—	15.29	15.05	»

Das α -Naphtamidoxim löst sich leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol und wird aus dem letztgenannten durch Zusatz von Ligroin in glänzenden Blättern gefällt.

Nach den ausführlichen Untersuchungen Tiemann's über die Constitution der Amidoxime müssen sie sowohl basischer wie saurer Natur sein, aber trotzdem scheint doch das α -Naphtamidoxim vorzugsweise basische Eigenschaften zu besitzen, indem es leicht von verdünnten Säuren, aber kaum von Ammoniak und Alkalien wenigstens in der Kälte aufgenommen wird.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 126, 1685.

Das Chlorhydrat wurde leicht in Lösung erhalten, wenn das Amidoxim mit Chlorwasserstoffsäure behandelt wurde, es hielt aber schwer, Krystalle davon zu bekommen, denn beim Verdunsten blieb eine syrupöse Masse zurück, die erst nach langem Stehen zu sternförmigen Aggregaten von Nadeln erstarrte. Zwischen Löschpapier gepresst und bei 100° getrocknet, schmolzen die Krystalle bei 160°.

Gefunden		Ber. f. $C_{10}H_7C \begin{matrix} NOH \\ NH_2 \end{matrix} \cdot HCl$
Cl	16.68	15.95 pCt.

Mit Platinchlorid gab das Chlorhydrat eine Verbindung, die zwar nicht als Niederschlag herausfiel, aber bei langsamem Verdunsten der Lösung in langen, prismatischen, gelben Nadeln krystallisirte, die bei

Gefunden		Berechnet
Pt	24.79	25.12 pCt.

100° der Zusammensetzung $(C_{10}H_7C \begin{matrix} NOH \\ NH_2 \end{matrix} HCl)_2 PtCl_4$ entsprachen.

α -Naphthazoximäthenyl.

Das α -Naphthamidoxim wurde kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid zum Kochen erhitzt, wobei eine braune Lösung entstand. Weil diese keine Neigung zum Krystallisiren zeigte, wurde sie mit Wasser versetzt, was die Abscheidung eines Oeles verursachte. Das Oel wurde durch Erhitzen mit Weingeist zum grössten Theil gelöst, und aus dieser Lösung setzten sich nach längerem Stehen lange, farblose Nadeln ab, die bei 36° schmolzen.

Gefunden		Ber. f. $C_{10}H_7C \begin{matrix} NO \\ N=C \cdot CH_3 \end{matrix}$
	I. II.	
C	— 74.56	74.28 pCt.
H	— 5.44	4.76 „
N	13.62 —	13.33 „

Die Verbindung war indifferenten Natur und destillirte etwas mit Wasserdämpfen, indem sich in der Vorlage Oeltropfen absetzten.

α -Naphthoyl- α -Naphthamidoxim.

1 Mol. α -Naphthamidoxim wurde mit 1 Mol. α -Naphthoylchlorid mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei unter Aufblähen Chlorwasserstoff wegging. Die Reaktionsmasse wurde mit Ammoniak erhitzt, das viel α -Naphthoësäure aufnahm, und der Rückstand mit Alkohol gekocht, worin er zum grössten Theil löslich war. Das ungelöste, ein sehr geringer Theil des Ganzen, wurde mit Alkohol gewaschen und bestand aus kleinen, feinen Nadeln, die nach erneutem Auskochen mit Alkohol bei 228° schmolzen.

	Gefunden		Ber. für $C_{22}H_{16}N_2O_2$
	I.	II.	
C	77.48	—	77.64 pCt.
H	5.43	—	4.70 »
N	—	8.33	8.23 »

Der Körper ist fast unlöslich in Chlorwasserstoffsäure auch beim Kochen, und es ist daher wahrscheinlich, dass ihm alle basischen Eigen-

schaften abgehen und ihm somit die Formel $C_{10}H_7 \cdot C \begin{matrix} N.OH \\ NH.CO C_{10}H_7 \\ N.O.CO C_{10}H_7 \\ NH_2 \end{matrix}$ zukommen muss. Das von Tiemann¹⁾ beschriebene Benzoylbenzenylamidoxim löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure und hat nur basische Eigenschaften, weshalb ihm die Formel $C_{10}H_7C$ zukommt.

Hieraus scheint zu folgen, dass unter geeigneten Umständen beiderlei Verbindungen entstehen können, obwohl in den allermeisten bis jetzt bekannten Fällen die letztere Verbindungsform die gewöhnlichere ist.

Der in Alkohol lösliche Theil des Reactionsproductes wurde durch Zusatz von Wasser aus der alkoholischen Lösung gefällt und der Niederschlag mit Ammoniak digerirt; es zeigte sich jetzt, dass der grösste Theil des Productes sich in Ammoniak löste und aus α -Naphtoësäure bestand, die durch den Schmelzpunkt identificirt wurde.

β -Naphtamidoxim.

Es wurde mit chlorwasserstoffsauerm Hydroxylamin, Natriumcarbonat und β -Naphtonitril in derselben Weise wie die α -Verbindung erhalten. Um das aus der chlorwasserstoffsäuren Lösung durch Ammoniak erhaltene Rohproduct zu reinigen, habe ich mit gutem Erfolg Alkohol benutzt. Das Amidoxim krystallisirte daraus in glänzenden Schuppen. Aus der Mutterlauge wurde durch Zusatz von Wasser noch eine Krystallisation erhalten. Kochendes Wasser wirkt, wie ich mehrmals beobachtete, zersetzend ein und ist daher nicht als Reinigungsmittel anzurathen. Das α -Naphtamidoxim scheint viel weniger einer Zersetzung durch Wasser ausgesetzt zu sein. Der Schmelzpunkt des β -Naphtamidoxims liegt bei 150° .

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NH_2:NOH$
C	70.77	70.97 pCt.
H	6.03	5.37 »

Das Chlorhydrat war sehr leicht löslich und schied sich beim Verdunsten des Wassers in Oeltropfen aus, die nach einiger Zeit

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1694.

krystallinisch erstarrten. Die Verbindung trat dann in langen Nadeln auf, die zwischen Löschpapier getrocknet bei 178° schmolzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NH_2:NOH.HCl$
N	11.77	11.64 pCt.

β -Naphthazoximäthenyl.

Das β -Naphthamidoxim wurde mit Essigsäureanhydrid gegen 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, die Lösung sodann mit Wasser versetzt und der erhaltene krystallinische Niederschlag mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure gewaschen, um unverändertes Amidoxim zu entfernen. Der Rückstand wurde in Weingeist gelöst, woraus beim Erkalten grosse Schuppen krystallisirten. Der Schmelzpunkt lag bei 87° .

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7C \begin{array}{c} NO \\ N \end{array} . C . CH_3 .$
N	13.75	13.33 pCt.

$\beta\beta$ -Naphthazoxim.

Das β -Naphthamidoxim wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge β -Naphtoylchlorid auf dem Wasserbade erhitzt, weil aber dabei keine sichtbare Reaction eintrat, wurde etwas stärker erhitzt, bis die Entwicklung der Chlorwasserstoffdämpfe aufgehört hatte. Das erhaltene Product, das sowohl unverändertes Amidoxim wie auch β -Naphtoälsäure enthielt, wurde nun mit Ammoniak und dann mit Chlorwasserstoffsäure digerirt. Der Rückstand wurde mit Alkohol gekocht, worin er jedoch wenig löslich war. Behufs Reinigung wurde daher die zweimal mit Alkohol ausgekochte Substanz in warmem Eisessig gelöst und krystallisirte daraus beim Erkalten in breiten Nadeln oder Blättern, deren Schmelzpunkt bei 175° lag.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7C \begin{array}{c} NO \\ N \end{array} . C . C_{10}H_7$
	I. II.	
C	— 81.68	81.48 pCt.
H	— 5.23	4.32 »
N	9.15 —	8.64 »

Die Ausbeute an dieser Verbindung war ziemlich gut.

Upsala, Universitätslaboratorium, Januar 1887.