

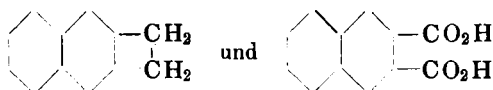
58. Eug. Bamberger und M. Philip: Ueber die Constitution des Acenaphtens und der Naphtalsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. k. Akadem. der Wissensch. in München.]

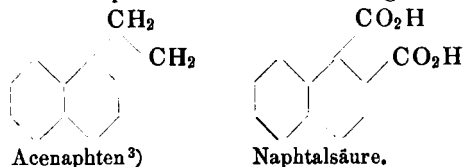
(Eingegangen am 28. Januar.)

Im Verlauf unserer Arbeiten über das Pyren ergab sich die Nothwendigkeit, diestellungsfrage der Naphtalsäure, welcher wir bei der Oxydation des Pyrenketons begegneten, durch entscheidende Versuche zu lösen; wir geben im Folgenden die Resultate unserer Untersuchung:

Die Naphtalsäure ist von Behr und van Dorp¹⁾ bei Gelegenheit der Oxydation des im Steinkohlentheer enthaltenen Acenaphtens $C_{12}H_{10}$ aufgefunden worden. Die Pyrogenese dieses Kohlenwasserstoffs aus Aethylnaphtalin, welche Berthelot kennen lehrte, führte für das Acenaphten zu der wohl niemals in Zweifel gezogenen Formel $C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} >$. Die Stellung der beiden in demselben functionirenden Methylengruppen und daher auch diejenige der Carboxyle in der Naphtalsäure — beide Fragen sind ja durch Behr und van Dorp's Versuche identisch geworden — ist vor kurzer Zeit zum ersten Mal Gegenstand kritischer Beleuchtung geworden. Terrisse²⁾ machte mit Recht darauf aufmerksam, dass für die übliche Annahme, nach welcher die Constitution des Acenaphtens und der Naphtalsäure durch die Schemata



ausgedrückt zu werden pflege, experimentelle Anhaltspunkte gänzlich fehlen. Berthelot's Synthese des Kohlenwasserstoffs aus Aethylnaphtalin, das wohl sicher der α -Reihe angehört habe, führe vielmehr in Verbindung mit zahlreichen Reactionerscheinungen, welche die Naphtalsäure als Orthoderivat charakterisiren, zu der Formel eines $\alpha_1\beta_1$ -Substituenten, so dass folgende schematische Formulirung die Constitution beider Körper am treuesten wiedergebe:



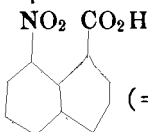
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 172, 266.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 142.

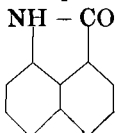
³⁾ Trotzdem stellt Beilstein in der neuesten Auflage seines Handbuchs die ältere und die Terrisse'sche Acenaphtenformel als gleichberechtigt nebeneinander.

Die Argumentation von Terrisse, vor wenigen Jahren noch durchaus berechtigt, ist, vom Standpunkt unsrer heutigen Kenntnisse betrachtet, nicht mehr einwurfsfrei.

Ekstrand hat in seinen vortrefflichen Arbeiten über Nitronaphtoensäuren zum ersten Male erkannt, dass die $\alpha_1 - \alpha_1$ -Derivate des Naphtalins dieselben Functionen besitzen, welche wir bisher nur an Orthosubstituenten zu beobachten gewohnt waren. Er zeigte, dass die Nitronaphtoessäure vom Schmp. 215°, deren Constitution sicher dem



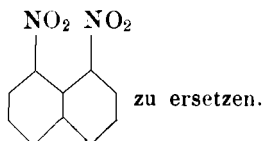
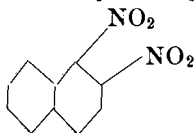
Schema (= $\alpha_1 \alpha_1$) entspreche, bei der Reduction eine Amidosäure liefere, welche spontan in ihr inneres Anhydrid, das



sogenannte Naphthostyryl überzugehen vermag. Im Lichte

dieser Thatsache verliert auch, wie Ekstrand hervorhebt, die Beobachtung, dass das aus β -Dinitronaphtalin (F. P. 170°) erhaltene Diamidonaphtalin Benzaldehyd gegenüber ein den Orthodiaminen analoges Verhalten zeige — eine Beobachtung, welche Ladenburg¹⁾ veranlasste, dasselbe der $\alpha_1 \beta_1$ -Reihe einzufügen — ihre stellungsbeweisende Kraft; diese Erscheinung befinde sich vielmehr in vollkommener Uebereinstimmung mit anderen Reactionen, aus welchen die $\alpha_1 - \alpha_1$ -Stellung jener zwei Amido- resp. Nitrogruppen eindeutig

hervorgehe; das frühere Schema sei also durch

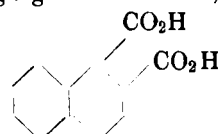


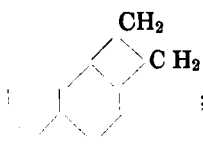
zu ersetzen.

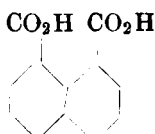
Infolge dieser wichtigen Arbeiten Ekstrand's ist eine erneute Discussion der Formel der Naphtalsäure (und des Acenaphtens) unvermeidlich geworden. Bedingung für dieselbe ist, dass sie zwei Thatsachen zum Ausdruck bringt: erstens die α -Stellung eines Carboxyls, welche sich aus der Natur des dem Acenaphten und damit der Naphtalsäure zu Grunde liegenden Aethylnaphtalins mit Nothwendigkeit ergibt; zweitens die Orthofunctionen der beiden Säuregruppen. Zur Zeit

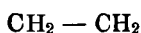
¹⁾ Diese Berichte IX, 1650.


der Terrisse'schen Arbeit genügte diesen Bedingungen nur die eine,

bereits von diesem Forscher aufgestellte Formel  Naphthalensäure

resp.  Acenaphthen ; heute — wo wir den Begriff der Ortho-

stellung erweitern müssen — stellt sich ihr die folgende 



resp.  gleichberechtigt zur Seite.

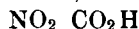
Zwischen beiden konnte nur das Experiment entscheiden.¹⁾

Uns schien der synthetische Weg der geeignetste: gelang es, einen sicher als $\alpha_1 - \alpha_1$ -Derivat erkannten Naphtalinabkömmling mit Hülfe von Methoden, welche die Annahme einer Atomumlagerung [ausschliessen, in Naphtalsäure überzuführen, so war für diese — und damit zugleich auch für das Acenaphthen — die von uns aufgestellte



Formel mit der in unserer Wissenschaft zur Zeit erreichbaren Schärfe bewiesen.

Eine diesen Bedingungen genügende Substanz bot sich uns in der verhältnissmässig leicht zu gewinnenden Nitronaphtoesäure vom Schmelzpunkt 215° dar, von welcher Ekstrand²⁾, ihr Entdecker — sich zum Theil auf eigene, zum Theil auf ältere Arbeiten Atterberg's³⁾ stützend — nachwies, dass sie der $\alpha_1 - \alpha_1$ -Reihe angehöre, also durch



das Schema  wiederzugeben sei.

¹⁾ Hrn. Dr. Ekstrand sei auch an dieser Stelle für die Bereitwilligkeit herzlich gedankt, mit welcher er die Bearbeitung dieser sein Experimentalgebiet so nahe streifenden Frage gestattete. Bamberger.

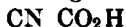
²⁾ Diese Berichte XVIII, 2881.

³⁾ Diese Berichte IX, 1732.

Wir reducirten die Säure nach Ekstrand's Vorgang zu der ent-



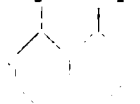
sprechenden Amidosäure |, führten diese in die Diazoverbindung und die letztere mit Benutzung der Sandmeyer'schen



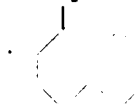
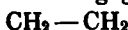
Reaction in die Cyannaphtoesäure | | über. Durch Verseifung

der Cyangruppe entstand aus dieser eine Naphtalindicarbonsäure, welche sich in jeder Beziehung identisch mit der von Behr und van Dorp aus Acenaphten und von uns aus Pyren erhaltenen Naphtalsäure erwies.

Damit ist die Zugehörigkeit der Naphtalsäure und — infolge ihrer genetischen Beziehungen zum Acenaphten — auch die Zugehörigkeit des Acenaphtens zur $\alpha_1 - \alpha_1$ -Reihe erkannt und der Ersatz der früheren Formeln durch die folgenden nothwendig geworden:

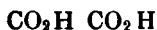


Naphtalsäure



Acenaphten.

Mit diesem Nachweis ist die Thatsache, dass den $\alpha_1 - \alpha_1$ -Kohlenstoffatomen des Naphtalinmoleküls Orthofunktionen eigenthümlich sind, an einem neuen Beispiel bestätigt worden und es ergibt sich — namentlich im Hinblick auf die der Naphtalsäure in gewissem Sinne analog gebaute Diphensäure, welche ebenfalls mit den Orthokörpern die Fähigkeit der Anhydrid- und Imidbildung¹⁾ theilt, ohne im Sinne der bisherigen Anschauungsweise in Wirklichkeit ein Orthokörper zu sein:



Naphtalsäure



Diphensäure

— es ergibt sich die Nothwendigkeit, den Begriff der Orthostellung zu erweitern, sobald wir das Gebiet des einfachen Benzolmoleküls mit demjenigen aus combinirten Benzolkernen zusammengesetzter Kohlenwasserstoffe vertauschen. Eine in diesem Sinne erweiterte

¹⁾ Das Imid der Diphensäure hat Hr. Dr. Philip kürzlich dargestellt; er wird darüber selbst nächstens berichten.

Definition der Orthostellung zu geben, wird erst möglich sein, wenn unsere Kenntniss vom Verhalten der Derivate complicirter Kohlenwasserstoffe auf breiterer Grundlage ruht, als es heute der Fall ist.

Immerhin scheint es uns angezeigt, die $\alpha_1 - \alpha_1$ -Stellung im Naphtalinmolekül, welche durch besondere Eigenschaften ausgezeichnet ist, auch durch besondere Bezeichnung hervorzuheben; wir schlagen für dieselbe das Präfix »Peri« vor und bezeichnen beispielsweise die Naphtalsäure im Folgenden als Peri-Naphtalindicarbonsäure¹⁾.

Auf dem Wege, welcher uns zur Synthese der Naphtalsäure führte, haben wir einige Erfahrungen gesammelt, welche in Kürze vorangeschickt werden mögen.

Darstellung der α -Naphtoësäure.

Als Ausgangsmaterial diente uns α -Naphtonitril, welches wir aus α -Diazonaphtalinchlorid mittels Cyankupfer-Cyankalium bereiteten. Bei der Destillation im Dampfstrom geht es als bald erstarrendes Oel über, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol die Form silberweisser, büschelförmig angeordneter platter Nadeln vom Schmelzpunkt 37^0 annimmt. Diese Methode entspricht auch beim α -Naphtylamin den Anforderungen einer guten Darstellungsweise²⁾.

Die Verseifung des Nitrils zur Säure suchten wir anfangs durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure (mit ein Viertel ihres Volums Wasser verdünnt) auf $140 - 150^0$ zu bewerkstelligen; diese Methode ist aber nicht empfehlenswerth, weil circa 50 pCt. in lösliche Sulfosäuren übergeführt werden, während der Rest theils als α -Naphtoësäure, theils als α -Naphtoëamid gewonnen wird. Das Amid (Stickstoff berechnet 8.18 pCt.; gefunden 8.26 pCt.) erhielten wir (Hofmann beschreibt es als feine weisse Krystallnadeln) aus Alkohol in silberweissen, atlasglänzenden grossen Tafeln vom Schmelzpunkt 202^0 ³⁾,

¹⁾ Die Periderivate zeigen die Functionen der Orthoderivate in noch viel ausgeprägterem Maasse als diese selbst. Das ergibt ein Vergleich der Peri-Amidonaphtoësäure mit der Anthranilsäure, der Naphtalsäure mit der Phtalsäure, der Naphtalintetracarbonsäure, (von welcher wir nächstens zeigen werden, dass sie ein Di-Peri-Derivat ist) mit der Pyromellithsäure. Letztere liefert, wie wir uns überzeugten, unter den gleichen Bedingungen wie die Naphtalintetracarbonsäure kein Imid.

²⁾ Den HH. Landshoff und Meyer, chemische Fabrik Grünau bei Berlin, bin ich für liberalste Ueberlassung verschiedener Naphtalinpräparate zu warmem Dank verpflichtet. In Verlauf der Arbeit wurde übrigens das Naphtonitril von Schuchardt in Görlitz in sehr reinem Zustande käuflich bezogen.

Bamberger.

³⁾ Die Angabe von Hofmann (244^o), die auch in manche Lehrbücher überging, beruht — worauf schon Leone (Diese Berichte XVII, Ref. 583) aufmerksam machte — auf einen Druckfehler; diejenige von Rakowski, welcher 128^0 angiebt (Diese Berichte V, 319), auf einem Irrthum.

über welches Herr Professor Groth uns folgende Angaben freundlichst zur Verfügung stellte:

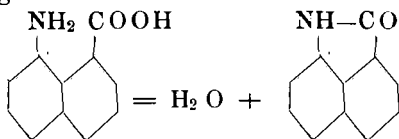
»System: monosymmetrisch.

Äusserst dünne, rechteckige Tafeln nach dem Orthopinakoid, auf welchem eine optische Achse fast senkrecht austritt. Achsenebene: Symmetrieebene. Die senkrechten und horizontalen Randflächen nicht messbar. Die Tafeln sind verlängert in der Verticalachse.«

Als geeignetste Verseifungsmethode bewährte sich uns das schon von Merz und Mühlhäuser angewandte Erhitzen des Naphtonitrils mit alkoholischem Natron auf 160° ; verwendet man auf 12 g Nitril 7.5 g Natriumhydrat (Merz und Mühlhäuser nahmen 12 g) und 55 ccm 90 procentigen Sprit, so findet man — ohne dass das Zerspringen der Röhren zu befürchten ist — nach dem Erkalten einen Krystallbrei von α -naphtoësaurem Natrium, der sich bis auf Spuren von Naphtoëamid leicht in Wasser auflöst. Die durch Zusatz einer Mineralsäure gefällte Naphtoësäure wird auf einem Colirtuch gesammelt, ausgewaschen und ist für die folgenden Zwecke hinreichend rein.

Darstellung der Peri-Amidonaphtoësäure und des Naphtostyrils.

Durch geeignetes Nitriren von α -Naphtoësäure entstehen — wie Ekstrand gefunden hat — zwei isomere Nitronaphtoësäuren, deren eine (Schmp. 239°) nach Ekstrand's Nachweis der α_1 -- α_2 -Reihe, und deren andere (Schmp. 215°) der Peri-Reihe einzufügen ist. Die letztere, welche wir als Ausgangspunkt zur Synthese der Naphtalsäure benutzten, geht durch Reduction in die Peri-Amidonaphtoësäure über, welche sich spontan in ihr inneres Anhydrid, das Naphtostyryl, umzuwandeln vermag:



Nach unseren Erfahrungen kann das directe Nitriierungsproduct der α -Naphtoësäure zur Darstellung der Peri-Amidonaphtoësäure resp. des Naphtostyrils benutzt werden, ohne dass eine nach Ekstrand's Angaben durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol zu erreichende Trennung der Isomeren zuvor nöthig wäre. Man versetzt die concentrirte Lösung des Gemenges der Nitronaphtoësäuren so lange mit Eisenvitriollösung, als der entstehende Niederschlag sich noch nach einigem Stehen rostbraun färbt und scheidet durch Zusatz von Salzsäure zum Filtrat ein Gemenge der beiden salzsauren Amidonaphtoësäuren aus. Kocht man nun nach hinreichendem Wasserzusatz auf, so wird die fast farblose Lösung gelb und beim Erkalten krystallisiert

das Naphtostyryl als ein Gewirr strohgelber, haarfeiner Nadeln aus, während die α_1 — α_2 -Amidonaphtoësäure als salzsaures Salz in Lösung bleibt. Nach dem Auswaschen mit verdünnter Soda und Wasser zeigt das Naphtostyryl den Schmelzpunkt 178° und ist — wie auf Grund einer Analyse (Stickstoff berechnet 8.28; gefunden 8.6 pCt.) festgestellt wurde — chemisch rein; Ekstrand findet den Schmelzpunkt 178 — 179° .

Die Umwandlung des Naphtostyryls in die zugehörige Peri-Amidonaphtoësäure gelingt leicht durch Lösen desselben in kochender Natronlauge und Zusatz von Salzsäure zur erkalteten Flüssigkeit; dabei scheidet sich das Chlorhydrat der Perisäure fast quantitativ als weisser, aus Nadeln bestehender, in Salzsäure schwer löslicher Krystallbrei aus; geschieht dagegen der Zusatz der Salzsäure zu der noch heissen Alkalilösung, so krystallisirt wieder Naphtostyryl aus — bisweilen mit sehr wenig salzsaurer Peri-Amidosäure vermengt, welche leicht durch Sodalösung entfernt werden kann.

Synthese der Naphtalsäure.

5.6 g (1 Molekül) salzsaure Peri-Amidonaphtoësäure werden mit 7.2 g (1 Molekül) krystallisirter Soda und 1.9 g (1 Molekül) Natriumnitrit in kaltem Wasser gelöst und die Mischung in 2.5 g concentrirte Schwefelsäure, die mit ihrem zehnfachen Volum Wasser verdünnt ist, tropfenweis unter Eiskühlung eingetragen. Die klare, bräunlich gefärbte Diazonaphtoësäurelösung wird nun nach viertelstündigem Stehen langsam zu einer siedenden Lösung von 6.4 g Kupfervitriol und 7 g 96 procentigem Cyankalium unter beständigem Umschütteln hinzugegeben. Jeder Tropfen erzeugt einen röthlichen Niederschlag, der sofort wieder verschwindet. Die Flüssigkeit wird bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung (circa 6 Stunden) gekocht, mit Salzsäure versetzt und der dadurch erzeugte braune, flockige Niederschlag, welcher die von uns nicht isolirte Cyannaphtoësäure enthält, solange zur Verseifung der Cyangruppe mit Kalilauge gekocht, bis kein Ammoniak mehr entweicht.

Die dunkelrothbraune Lösung wird filtrirt und zuerst mit Essigsäure, dann mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt; beide Säuren scheiden braune, amorphe Flocken ab, in welchen bereits ein Theil der Naphtalsäure enthalten ist. Man scheidet dieselbe daraus am besten in Form ihres Imids ab, indem man den Niederschlag einige Zeit mit Ammoniak kocht; beim Erkalten scheidet sich dann Naphtalimid als krystallinisches schweres Pulver ab, das durch Lösen in Natronlauge und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt wird. Ueberlässt man nun die von dem Säureniederschlag abfiltrirte und mit weiteren Mengen Salzsäure versetzte Flüssigkeit der Ruhe, so scheiden sich nach einigem Stehen feine, wollige, schwach gelblich gefärbte Nadelchen aus, welche mehrerer Tage zu ihrer voll-

ständigen Abscheidung bedürfen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol nehmen sie die Form langer, weisser, haarfeiner Nadeln von prächtigem Seidenglanz an, welche bei 265—266° schmelzen. Beim Kochen mit wässerigem Ammoniak verwandeln sie sich in ein in weissen Nadeln krystallisirendes Imid, das sich unzersetzt in Alkalien löst und durch Säuren wieder ausgeschieden wird. Mit Resorcin erhitzt, geben sie Fluoresceinreaction genau wie Phtalsäure.

Löst man sie in Natronlauge und setzt zu der genau neutralisirten Flüssigkeit Chlorbaryum, so fällt — wenn die Lösung nicht zu verdünnt war — ein schwer lösliches Baryumsalz nieder, welches aus siedendem Wasser umkrystallisirt in silberweissen, glänzenden Blättchen erhalten wird, deren Formel $C_{10}H_6<\begin{smallmatrix} COO \\ COO \end{smallmatrix}>Ba + H_2O$ entspricht.

Die angeführten Eigenschaften charakterisiren die aus Nitronaphtoësäure vom Schmelzpunkt 215° erhaltene Peri-Naphtalindicarbon-säure unzweifelhaft als Naphtalsäure.

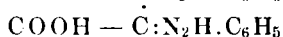
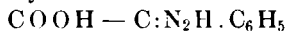
Zum Ueberfluss haben wir den Krystallwassergehalt im Baryum-salz und den Stickstoff im Imid bestimmt:

Ber. für $C_{10}H_6<\begin{smallmatrix} COO \\ COO \end{smallmatrix}>Ba + H_2O$	Gefunden
H_2O 4.87	4.39 pCt.
Ber. für $C_{10}H_6<\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}>NH$	Gefunden
N 7.11	7.6 pCt.

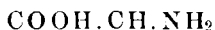
59. Julius Tafel: Ueber die Reduction der Diphenylhydrazindioxyweinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 28. Januar.)

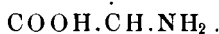
In dem Diphenylhydrazinderivate der Dioxyweinsäure¹⁾:



lassen sich successive beide Hydrazingruppen reduciren und man gelangt neben Anilin zu Substanzen, denen ihrer Bildung gemäss folgende Formeln zukommen:



und



¹⁾ Diese Berichte XIX. Ref. 74.