

erwärmt Nitrophenylnaphtylaminsulfosäure. Beide sind sehr schön krystallisierende Substanzen von intensiv orangegelber Farbe.

Auch die Reduction der Nitronaphtoläthyläthersulfosäure gelingt leicht und führt zu einer wohlcharakterisirten Verbindung, welche offenbar ein Abkömmling des β -Naphtylamins ist.

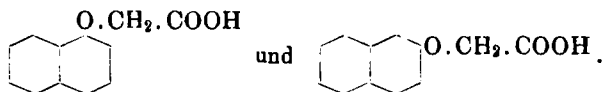
Ueber diese und andere Abkömmlinge des Naphtoläthyläthers eingehender zu berichten, muss einer späteren Gelegenheit vorbehalten bleiben.

Techn.-chem. Laborat. der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.
August 1901.

484. Fritz Spitzer: Ueber β -Naphtoxyessigsäure und einige ihrer Derivate.

(Eingegangen am 15. August 1901.)

Lässt man Monochloressigsäure auf Alkoholate einwirken, so entsteht eine Reihe substituierter Essigsäuren, deren Bildung und Verhalten zuerst von W. Heintz¹⁾ studirt worden ist. Der erste Versuch, auch die Naphtole in den Kreis dieser Untersuchungen hineinzuziehen, wurde von Spica gemacht. Das Resultat seiner Beobachtungen hat er in der *Gazzetta chimica italiana* 10, 340 veröffentlicht. Danach gelang es ihm, indem er äquimolekulare Mengen von Naphtol und Chloressigsäure im Oelbade zum Schmelzen brachte und dann auf 1 Gwthl. der Mischung 2 Gwthle. einer 35-procentigen Kalilauge zufügte, eine α - resp. β -Naphtoxyessigsäure herzustellen, zwei Körper, in denen das Naphtyl mit dem Rest der Essigsäure in der α - oder β -Stellung ätherartig mit einander verbunden ist:

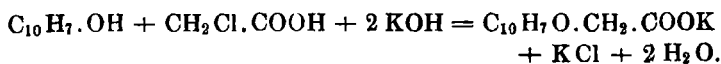


Die Letztere von beiden wurde zum Gegenstande eingehenderer Untersuchungen gemacht.

Das von Spica eingeschlagene Verfahren weist hinsichtlich der Ausbeute wie der Reinheit des Reactionsproductes grosse Mängel auf. Andererseits sind seine Angaben über den näheren Verlauf der Reaction, insbesondere über ihre Geschwindigkeit und die davon abhängige Ausbeute so knapp, dass ein näheres Studium dieser Verhältnisse nicht überflüssig erschien.

¹⁾ Pogg. Ann. 109, 489.

Zu diesem Zweck wurden in einem Rundkolben 14.4 g β -Naphthol in 36 g Kalilauge 1:2 gelöst, mit einer wässrigen Lösung von 9.5 g Monochloressigsäure allmählich unter Umschütteln versetzt und mit soviel Wasser verdünnt, dass das Volumen der dunkelbraunen Lösung reichlich $\frac{1}{4}$ L betrug. Die angewandten Mengen entsprechen den nach der folgenden Gleichung erforderlichen Molekulargewichten in Decigrammen:



Zur Erwärmung der Lösung wurde der Kolben auf ein Bad siedenden Wassers gestellt. Nach etwa $3\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen begann ein weisser Niederschlag, aus kleinen glänzenden Krystallen bestehend, in reichlicher Menge auszufallen. Nach einer weiteren halben Stunde wurde das Erwärmen unterbrochen, da sich der Niederschlag nicht mehr zu vermehren schien. Es wurde nun mit Salzsäure angesäuert, das ausgefallene grünliche Reactionsproduct an der Saugpumpe filtrirt und getrocknet. Es zeigte einen Schmelzpunkt von etwa 135–138°.

Zur Ermittlung der nicht in Reaction getretenen Naphtholmenge wurde die Masse in etwas heissem Wasser aufgeschlämmt, mit Ammoniumcarbonat übersättigt und nach dem Erkalten in kleinen Portionen mit Aether ausgeschüttelt, bis das zurückbleibende Product eine rein weisse Farbe angenommen hatte und eine Probe des Aethers ohne Rückstand verdampfte.

Die tief dunkelgrün gefärbten, ätherischen Auszüge wurden in einem tarirten Glaskolben vereinigt; nach dem Abdampfen des Aethers wurden 4.1 g Naphthol zurückgewonnen, sodass nur etwa 70 pCt. des angewandten Naphthols in Reaction getreten waren.

Bei grösserer Concentration beginnt die Ausscheidung des grauen Körpers bereits unmittelbar nach dem Zusatz der Chloressigsäure, und schon nach ganz kurzer Erwärmung ist die Masse zu einem homogenen Brei erstarrt. Jedoch zeigte es sich, dass, falls die Erwärmung nicht mindestens ebenso lange fortgesetzt wurde wie oben, die Menge des zurückgewonnenen Naphthols bedeutend grösser war. Wurde hingegen die Erwärmung auf 7–8 Stunden ausgedehnt, so ergab sich bei sonst gleicher Behandlung im Wesentlichen dasselbe Resultat wie im ersten Falle.

Mit Hülfe dieser Resultate konnte die Reaction so geleitet werden, dass neben einer bedeutend besseren Ausbeute eine wesentlich höhere Reinheit des Reactionsproductes erzielt wurde. Nachstehend gebe ich die Mengenverhältnisse und Bedingungen, [nach denen die zu den folgenden Versuchen erforderlichen Quantitäten β -Naphtoxyessigsäure hergestellt worden sind. In einem Rundkolben werden 100 g β -Naphthol in 360 g Kalilauge (1:2) gelöst und mit einer wässrigen Lösung von

95 g Monochloressigsäure versetzt; die dunkelbraune Lösung wird durch Zusatz von Wasser auf ein Volumen von etwa 2 L gebracht und 4 Stunden auf dem Wasserbade unter gelegentlichem Umschütteln erwärmt. Darauf setzt man noch in der Wärme 100 ccm Salzsäure (1.19) hinzu, wodurch die β -Naphtoxyessigsäure in krystallinischer Form ausgefällt wird. Nach dem Erkalten wird das Reactionsproduct abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Dieser graugrüne Rohkörper zeigte einen Schmelzpunkt von $145-150^{\circ}$ und wurde in einer Ausbente von 95 pCt. der Theorie (berechnet auf das angewandte Naphtol) erhalten. Er besass eine für die weitere Verarbeitung hinreichende Reinheit, sodass von einer event. umständlichen Entfernung noch beigemengten Naphtols abgesehen werden konnte.

Die reine β -Naphtoxyessigsäure kann aus dem mit Aether ausgeschüttelten Ammoniumsalz durch Rückwärtszerlegung mit Salzsäure erhalten werden. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in weissen, langgestreckten, glänzenden Prismen vom Schmp. 156° , während Spica einen solchen von $151-152^{\circ}$ angiebt. Sie ist mässig löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem, leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure.

0.1876 g Sbst.: 0.4902 g CO_2 , 0.0836 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 71.29, H 4.95.

Gef. » 71.24, » 5.09.

In seiner Arbeit schreibt Spica der β -Naphtoxyessigsäure eine gewisse Lichtempfindlichkeit zu und giebt an, dass man sie, besonders in feuchtem Zustande, vor dem Zutritt des Lichtes schützen müsse, da sie sonst eine grüne Farbe annehme. Dass diese Farbenreaction nur mit Unrecht der Säure selbst zugeschrieben wird, vielmehr eine Folge noch vorhandener Verunreinigungen ist, ergibt sich daraus, dass erhebliche Mengen der auf angegebene Weise gereinigten Säure trotz ungehinderten Zutritts von Luft und Licht weder in Lösung noch in feuchtem oder trockenem festem Zustande die geringste Farbenänderung gezeigt haben.

Salze, Aethylester und Amid sind von Spica dargestellt worden.

II. Verhalten der β -Naphtoxyessigsäure gegen Salpetersäure.

1. α_1 -Nitro- β_1 -naphtoxyessigsäure.

Zur Herstellung eines Nitroderivates der oben beschriebenen Säure findet sich in der Literatur die Angabe eines Patentes der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik (Pt. Kl. 22, No. 58614); danach entsteht α -Nitro- β -naphtoxyessigsäure, wenn 1 kg β -Naphtoxyessigsäure unter Umrühren in 3 L Salpetersäure von 40° Bé. bei $15-20^{\circ}$ eingetragen und die Mischung noch etwa 12 Stunden lang bei gleicher Temperatur weitergerührt wird.

Eine Reihe von Versuchen, welche in dieser Richtung unternommen wurden, führte jedoch nur zu sehr ungünstigen Resultaten hinsichtlich der Ausbeute wie der Reinheit des Reactionsproductes. Auch bei Aenderung der Menge und Concentration der angewandten Salpetersäure blieb das Ergebniss im Wesentlichen dasselbe.

Vergeblich war auch ein Versuch, durch Salpeter-Schwefelsäure eine Nitrirung herbeizuführen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die β -Naphtoxyessigsäure mit tief dunkelbrauner Farbe auf und fällt auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Versetzt man jedoch ihre schwefelsaure Lösung tropfenweise unter Kühlung mit Salpetersäure (40° Bé.), so tritt vollständige Zersetzung unter Gasentwicklung und Abscheidung von Kohle ein.

Befriedigende Resultate gab hingegen eine dritte Reihe von Versuchen, bei denen die Salpetersäure (41° Bé.) auf eine essigsäure Lösung der Naphtoxyessigsäure zur Einwirkung gebracht wurde. Die Bedingungen, unter denen die zu den folgenden Versuchen erforderliche Menge Nitronaphtoxyessigsäure von mir hergestellt worden ist, sind folgende:

In einem Becherglase werden 80 g β -Naphtoxyessigsäure (Rohproduct) in etwa 250 ccm Essigsäure unter Erwärmen gelöst. Dazu gebe man allmählich unter tüchtigem Rühren etwa 120 ccm Salpetersäure (41° Bé.), Sorge jedoch dafür, dass die eintretende Erwärmung nicht über 50° steige. Beim Erkalten krystallisirt annähernd reines Nitroproduct (Schmp. etwa 185—191°) in gelben Nadeln aus, welches zweckmässig abgesaugt wird. Die Mutterlauge lässt bei längerem Stehen eine weitere Menge des gelben Körpers ausfallen; doch ist er durch Nebenproducte verunreinigt und weist einen Schmelzpunkt in der Regel zwischen 170—180° auf. Um aus der Lauge die letzten Antheile zu gewinnen, trage man sie in das 3—4-fache Volumen kalten Wassers ein; die so erhaltene Portion ist die am wenigsten reine und zeigt einen Schmp. von etwa 160°. Die beiden letzten Portionen werden durch Krystallisation aus Essigsäure getrennt gereinigt und dann mit der Hauptmenge vereinigt.

Die Verunreinigungen der so gewonnenen Nitronaphtoxyessigsäure beruhen einerseits auf der Bildung eines in Essigsäure leicht löslichen, dunkel-rothbraunen Körpers, welcher sich beim Eintragen der Lösung in kaltes Wasser als dicke, klebrige, harzartige Masse ausscheidet. Er entsteht besonders, wenn durch zu schnelle Zugabe der Salpetersäure die Temperatur zu hoch steigt und die Reaction zu heftig verläuft. Seine Bildung verräth sich dann durch das Aufsteigen kleiner Bläschen und das Entweichen von salpetriger Säure, deren Entstehung auf stattgefundene Zersetzung hinweist (Oxydation des Essigsäureesters zu Kohlensäure und Wasser unter Rückbildung von Naphtol,

welches nitriert wird). Andererseits liegt die Vermuthung nahe, dass sich bei der Nitrirung noch ein isomerer Nitrokörper gebildet haben mag. Doch ist es mir bei der gleichmässig leichten Löslichkeit dieser Nebenproducte in den gewöhnlichen Lösungsmitteln bisher nicht gelungen, aus den Rückständen einen einheitlichen Körper zu isoliren.

Die erhaltene Nitronaphtoxyessigsäure löst sich sehr wenig in kaltem und heissem Wasser, leichter in Aether und Benzol, sehr leicht in heissem Alkohol und heisser Essigsäure, woraus sie beim Erkalten in schönen, gelben Nadeln oder massiven Krystallen anschiesst. Im reinsten Zustande weist sie einen Schmelzpunkt von 192° auf.

0.1894 g Sbst.: 0.4048 g CO_2 , 0.0665 g H_2O . — 0.2251 g Sbst.: 11.3 ccm N (21° , 766 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 58.30, H 3.64, N 5.67.

Gef. » 58.28, » 3.90, » 5.76.

Salze der Mononitronaphtoxyessigsäure.

Versetzt man eine Suspension der Nitrosäure in heissem Wasser mit kohlensauren Alkalien, so entsteht eine klare, dunkel-gelbbraune Lösung der gebildeten Salze. Es wurden auf diese Weise dargestellt:

1. Ammoniumsalz, in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich, krystallisirt wasserfrei in glänzenden, rhombischen Plättchen von gelber Farbe.

2. Kaliumsalz, in heissem Wasser sehr leicht löslich, weniger in kaltem, unlöslich in concentrirter Kalilauge. 1.0485 g verloren beim Erhitzen auf 120° 0.0314 g oder 3.16 pCt. ihres Gewichtes; einem Verlust von 3.09 pCt. entspricht die Zusammensetzung: $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_5\text{NK} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Durch Abrauchen von 0.4207 g des getrockneten Salzes mit Schwefelsäure wurden 0.123 g Kaliumsulfat erhalten = 0.0551 g Kalium = 13.09 pCt. Kalium; die Theorie verlangt 13.26 pCt.

3. Natriumsalz, glänzende gelbe Nadeln, welche beim Liegen an der Luft oder beim Erwärmen unter Verwitterung ihren Glanz verlieren. Löslichkeit analog derjenigen des Kaliumsalzes. 1.0192 g verloren beim Erhitzen auf 130° 0.0664 g oder 8.51 pCt. ihres Gewichtes; die Rechnung verlangt 8.55 pCt. für die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_5\text{NNa} + \text{H}_2\text{O}$.

Die Calcium- und Baryum-Salze, darstellbar z. B. aus dem Natrium-Salz durch Chlorcalcium resp. Baryumchlorid sind sehr schwer löslich in heissem, noch schwerer in kaltem Wasser. Gelbe Nadeln.

Aethylester,

dargestellt durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Nitronaphtoxyessigsäure, krystallisirt in glänzenden, schwach gelben Nadeln vom Schmp. 100° .

0.217 g Sbst.: 10 ccm N (22° , 764.5 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$. Ber. N 5.09. Gef. N 5.25.

Chlorid.

Die getrocknete und fein-pulverisirte Säure wird in Benzol suspendirt und unter Erwärmen mit Phosphorpentachlorid versetzt. Es entsteht eine klare Lösung, welche noch in der Hitze mit Ligroin bis zur beginnenden Trübung versetzt wird. Beim Erkalten krystallisirt das Chlorid der Nitro- β -naphtoxyessigsäure in gelben, quadratischen Plättchen aus. Es ist leicht löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin; mit Wasser oder an feuchter Luft erfolgt leicht Rückwärtsersetzung. Schmp. 94°.

0.2034 g Sbst.: 0.1073 g AgCl, 0.02665 g Cl.

$C_{12}H_8O_4NCl$. Ber. Cl 13.37. Gef. Cl 13.1.

Amid.

Wird das Chlorid mit Ammoniumcarbonat zusammengerieben und die Mischung im Oelbade auf etwa 110° erhitzt, so bildet sich das Amid der Nitrosäure, ein gelber Körper, schwer löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung schießt das Amid in schönen, gelben Nadelchen an vom Schmp. 189°.

0.1768 g Sbst.: 17.63 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{12}H_{10}O_4N_2$. Ber. N 11.38. Gef. N 11.44.

Anilid.

Dasselbe bildet sich leicht beim Erhitzen der Nitrosäure mit Anilin auf etwa 150°. Im überschüssigen Anilin geht das entstandene Anilid leicht in Lösung und krystallisirt beim Erkalten in kleinen, gelben Nadeln aus. Es ist leicht löslich in heissem Alkohol und Anilin. Schmp. 139°.

0.1704 g Sbst.: 13.06 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{18}H_{14}O_4N_2$. Ber. N 8.67. Gef. N 8.77.

Constitution der Nitro- β -naphtoxyessigsäure.

Um die Stellung der Nitrogruppe zu ermitteln, wurde der Versuch gemacht, durch Kochen mit Alkalien wie durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck eine Spaltung der ätherartigen Bindung herbeizuführen. Beiden Reagentien gegenüber blieb jedoch die Nitro- β -naphtoxyessigsäure beständig.

Vergeblich blieben auch alle Bemühungen, durch synthetischen Aufbau eine Nitro- β -naphtoxyessigsäure von gleichen Eigenschaften herzustellen. In einem Versuche, bei welchem α -Nitro- β -naphtol der Einwirkung von Chloressigsäure und Kalilauge ausgesetzt wurde, wurde beim Ansäuern der dunkelbraunen Lösung eine schwarz-braune, schmierige Masse erhalten, aus welcher sich, neben unverändertem Nitronaphtol, nichts Einheitliches isoliren liess.

Nach diesen Misserfolgen wurde von weiteren Versuchen zur directen Constitutionsermittlung des beschriebenen Körpers Abstand

genommen. Die Stellung des *N*-Atoms liess sich jedoch ermitteln bei dem Reductionsproduct dieser Säure, dem Anhydrid der Amido- β -naphtoxyessigsäure (siehe unten); die Synthese ergab, dass sich die Nitrogruppe in α_1 -Stellung zum Hydroxyl des Naphtols befindet.

2. Trinitro- β -naphtoxyessigsäure.

Die α -Nitro- β -naphtoxyessigsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe auf und fällt auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Fügt man jedoch zu der schwefelsauren Lösung vorsichtig soviel Salpetersäure als zur Bildung einer Dinitrosäure erforderlich wäre, so tritt starke Erwärmung ein unter Ausscheidung eines hellgelben Körpers. Nach der Abkühlung wurde die Masse in kaltes Wasser eingetragen; der Niederschlag wurde filtrirt und mit Wasser ausgewaschen. Der so erhaltene Körper ist schwach gelb gefärbt, er löst sich sehr schwer in kaltem und heissem Wasser, ist leicht löslich in heisser Essigsäure und heissem Alkohol; seine in der Hitze bereitete alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei schöner, gelblich-weisser Nadeln. Der durch mehrfache Krystallisation gereinigte Körper schmilzt unter Zersetzung bei 239—240°.

0.1642 g Sbst.: 0.256 g CO₂, 0.0352 g H₂O = 42.63 pCt. C, 2.37. pCt. H.

0.163 g Sbst.: 17.88 ccm N (20°, 764 mm) = 12.61 pCt. N.

Aus der nachstehenden Tabelle ergibt sich, dass die Reaction gleich bis zur Bildung einer Trinitro- β -naphtoxyessigsäure fortgeschritten ist:

Theoretische Zusammensetzung

der Dinitrosäure:	der Trinitrosäure:	Gefunden:
C 49.43	42.73	42.63 pCt.
H 2.74	2.08	2.37 »
N 9.59	12.46	12.61 »

Bei Anwendung der zur Bildung eines Trinitroderivates theoretisch erforderlichen Salpetersäure (41° Bé.) wurde der beschriebene Körper in fast quantitativer Ausbeute erhalten.

Salze:

Beim Digeriren mit wässrigen Lösungen der Alkalicarbonate geht die Trinitrosäure in Lösung; beim Erkalten krystallisiren die gebildeten Salze aus; dieselben zeigen eine intensiv gelbe Farbe gegenüber der in reinem Zustande fast weiss erscheinenden Säure. Es wurden so dargestellt:

1. Ammoniumsalz, kleine, gelbe Nadeln, wasserfrei.

0.1689 g Sbst.: 23.66 ccm N (21°, 756 mm).

Ber. N 15.82. Gef. N 15.86.

2. Kaliumsalz, mikroskopisch kleine, stark glänzende Nadelchen von gelber Farbe, färbt sich beim Erhitzen unter Wasserverlust noch dunkler gelb. 1.087 g verloren bei 5-stündigem Erhitzen auf 125—145° 0.054 g H₂O oder 4.96 pCt. ihres Gewichts; die Rechnung verlangt 4.58 pCt. für die Formel: C₁₂H₆O₉N₃K + H₂O.

0.5146 g (getrocknetes Salz): 0.1169 g K₂SO₄ = 10.18 pCt. K, ber. 10.4 pCt. K.

3) Natriumsalz, zarte, dünne Nadeln von hellgelber Farbe. 0.5618 g verloren bei 125—145° 2.67 pCt. ihres Gewichts; die Rechnung verlangt 2.45 pCt. für die Formel: C₁₂H₆O₉N₃K + 1/2 H₂O.

0.4653 g (getrocknetes Salz): 0.0938 g Na₂SO₄ = 6.53 pCt. Na, ber. 6.4 pCt. Na.

Aethylester.

Wird in eine alkoholische Suspension der freien Trinitrosäure Salzsäuregas eingeleitet, so entsteht in Folge der eintretenden Erwärmung zunächst eine klare Lösung, aus welcher bald darauf ein reichlicher gelblichweisser Niederschlag, aus gebildetem Ester bestehend, niederzufallen beginnt. Die Masse wird in kaltes Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Er ist schwer löslich in kaltem und heissem Alkohol, leichter in heissem Eisessig, aus welchem er in kleinen, sehr schwach gelb gefärbten Nadelchen, die sich zu stark glänzenden Blättchen conglomeriren, krystallisirt. Es liegt hier der merkwürdige Fall vor, dass ein in Alkohol verhältnissmässig leicht löslicher Körper durch Esterbildung seine Löslichkeit in Alkohol verliert bzw. herabsetzt. Der Ester schmilzt bei 227—228° unter Zersetzung.

0.1664 g Sbst.: 0.2808 g CO₂, 0.0524 g H₂O. — 0.1664 g Sbst.: 16.08 ccm N (15°, 759 mm).

C₁₆H₇O₉N₃. Ber. C 46.03, H 3.01, N 11.51.

Gef. » 46.03, » 3.48, » 11.45.

Chlorid.

Das Chlorid der Trinitrosäure konnte mit Leichtigkeit nach demselben Verfahren, welches zur Herstellung des Chlorids der α -Nitro- β -naphthoxyessigsäure angegeben ist, dargestellt werden. Nur ist hier wegen der bedeutend geringeren Löslichkeit der Säure wie ihres Chlorids eine erheblich grössere Menge Benzol erforderlich. Beim Abkühlen der ev. filtrirten Lösung scheidet sich das Säurechlorid in kleinen, schwach gelben, langgestreckten Plättchen aus; bei zu grosser Verdünnung erhält man es durch Ausfällen mit Ligroin. Es schmilzt bei 159—160° unter Zersetzung.

0.1687 g Sbst.: 0.069 g AgCl.

C₁₂H₆O₉N₃Cl. Ber. Cl 9.99. Gef. Cl 10.15.

Amid.

Dasselbe bildet sich beim Zusammenreiben des Säurechlorids mit krystallisirtem Ammoniumcarbonat und darauf folgenden Erhitzen auf

110—120°. Es ist intensiv gelb gefärbt, schwer löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Toluol, Ligroin, leicht löslich in Anilin. Aus einer Lösung des Amids in Anilin krystallisirt, auch nach Zusatz von Alkohol nur eine geringe Menge; giebt man jedoch zu der Lösung des Amids in einer Mischung aus etwa 1 Theil Anilin und 2 Theilen Alkohol bei mässiger Wärme verdünnte Salzsäure in einer Menge, welche ausreichen würde, das angewandte Anilin in das salzsaure Salz überzuführen, so scheidet sich das Amid sofort in schönen gelben Kryställchen (Nadeln und Blättchen) reichlich ab. Schmp. 221—222° unter Zersetzung.

Anilid.

Uebergiesst man das Chlorid mit überschüssigem Anilin und erwärmt, so tritt klare Lösung ein, aus welcher sich beim Erkalten das gebildete Anilid wieder ausscheidet. Dasselbe ist sehr wenig löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Benzol, Toluol, Ligroin, Chloroform, Aceton, leichter in Anilin, woraus es nach dem beim Amid angegebenen Verfahren in kleinen, intensiv gelb gefärbten Blättchen und Nadelchen erhalten wurde. Schmp. 232—233° unter Zersetzung.

0.1557 g Subst.: 18.53 ccm N (19°, 762 mm).

$C_{18}H_{12}O_8N_4$. Ber. N 13.56. Gef. N 13.72.

Constitution der Trinitro- β -naphtoxyessigsäure.

In Folge der Bildungsweise der Trinitrosäure ist nur die Stellung zweier Substituenten im Naphtalinkern bekannt: der Rest der Essigsäure in β_1 -Stellung, eine Nitrogruppe in α_1 -Stellung. Alle Versuche, eine Spaltung der ätherartigen Bindung herbeizuführen, misslangen auch hier. Gegen das Erhitzen mit Salzsäure unter Druck erweist sich die Säure beständig. Ihr Verhalten Alkalien gegenüber lässt sich dahin zusammenfassen: die Aufspaltung der Trinitrosäure in ihre Componenten gelingt theilweise beim Kochen mit hinreichend starken Laugen; jedoch tritt in dem Maasse wie diese Spaltung erfolgt, sofort eine secundäre Reaction ein, indem die nascirende Glykolsäure partiell reducirend auf das frei gewordene Trinitronaphtol einwirkt. Ammoniakgeruch tritt auf, und es bilden sich braune verharzte Producte.

III. Reduction der Nitrokörper.

1. Anhydrid der α_1 -Amido- β_1 -naphtoxyessigsäure.

50 g der Mononitrosäure werden allmählich in eine kochende Lösung von 150 g Zinnchlorür in etwa 150—200 ccm Salzsäure (1.19) eingetragen. Unter Entfärbung tritt Reduction ein. Zum Schluss wird die ganze Masse noch kurze Zeit im Sieden erhalten und nach dem Erkalten in etwa das vierfache Volumen kalten Wassers gegeben. Das sich ausscheidende weisse Reductionsproduct ist in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht löslich

in Essigsäure und heissem Alkohol. Aus Letzterem krystallisirt es in weissen, glänzenden Nadeln. Schmp. 217°.

Die Analyse erweist ihn als ein inneres Anhydrid der Amido-naphtoxyessigsäure:

0.1707 g Sbst.: 0.4325 g CO₂, 0.0703 g H₂O. — 0.2042 g Sbst.: 12.4 ccm (22°, 766.5 mm).

C₁₂H₉O₂N. Ber. C 72.36, H 4.55, N 7.03.

Gef. » 72.39, » 4.57, » 6.97.

Das Vorhandensein einer wohlausgeprägten Neigung zu einer solchen Anhydridbildung verräth sich in dem ganzen chemischen Verhalten des Körpers, insbesondere bei der Salzbildung und Esterificirung.

Die Salzbildung tritt beim Behandeln des weissen Körpers mit Alkalicarbonatlösung nicht ein. Erwärmt man ihn jedoch mit hinreichend starker Kalilauge, so bildet sich eine je nach der Concentration gelb- bis dunkel-braune Lösung, aus welcher sich beim Erkalten das Kaliumsalz in mikroskopisch kleinen, weissen, mitunter auch schwach bräunlich gefärbten Nadelchen abscheidet. In starker Lauge ist das Salz unlöslich und scheidet sich in dünnen, stark glänzenden Schuppen aus. Bei der Berührung mit Wasser, Alkohol, auch schwacher Lauge tritt sofort Rückwärtszersetzung ein. Das Gleiche gilt von dem Natriumsalz.

Die Esterbildung tritt beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung des weissen Körpers nicht ein. Auch die Reduction des Aethylesters der Nitronaphtoxyessigsäure führte nur zu dem beschriebenen Condensationsproduct. Dagegen wurde aus dem Kaliumsalz durch Behandlung mit Aethylbromid ein bei etwa 110° zusammensinterndes Reactionsproduct erhalten, welches sich jedoch, ohne Zersetzung zu erleiden, nicht reinigen liess.

Die Fähigkeit, als Base mit Säuren Salze zu bilden, ist bei dem beschriebenen Körper überhaupt nicht vorhanden.

Constitution der Amido-β-naphtoxyessigsäure.

Spaltungsversuche blieben auch hier erfolglos; vielmehr zeigte der Körper eine noch grössere Widerstandsfähigkeit als die entsprechende Nitrosäure. Doch liess sich die Constitution auf folgendem Wege ermitteln: α₁-Amido-β-naphtol wird (zur Vermeidung einer Glycinbildung) acetylirt und durch Behandlung mit Chloressigsäure und Kalilauge in die acetylierte α₁-Amido-β₁-naphtoxyessigsäure übergeführt, welche nach Abspaltung des Acetyls unmittelbar den Condensationskörper liefert. Die Ausführung gestaltete sich folgendermaassen:

Das durch Reduction aus Benzol-azo-β-naphtol mit Zinnchlorür und Salzsäure erhaltene salzsaure Amido-β-naphtol wurde zur Acetylierung einem Verfahren unterworfen, welches Witt zur Herstellung

des in der Amidogruppe acetylierten *p*-Amidonaphtols angegeben hat¹⁾. Die Reaction verlief hier im Allgemeinen analog, musste jedoch von vornherein durch Erwärmen auf dem Wasserbade gefördert werden. Bei Innehaltung der von Witt angegebenen Mengenverhältnisse trat auch hier die Acetylgruppe nur in die Amidogruppe ein, bei einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid wurde auch das Naphtolhydroxyl acetyliert. Den beiden so entstandenen Körpern kommt nach Meldola und Morgan²⁾ ein Schmelzpunkt von 234° bezw. 207° zu; der Letztere (diacetylierte) konnte durch Alkalilauge leicht in den Ersteren übergeführt werden.

Das acetylierte α_1 -Amido- β -naphtol wurde nun mit Chloressigsäure und Kalilauge mehrere Stunden erwärmt. Aus dem durch Ansäuern ausgefällten Reactionsproduct liessen sich durch Behandlung mit Alkohol zwei Körper isoliren, welche beide einen Schmelzpunkt von 234–235° zeigten, in heissem Wasser wie in sehr schwachen Laugen löslich waren und beim Versetzen ihrer heissen Salzlösungen mit Säuren in schönen Blättchen auskrystallisirten. Sie unterschieden sich nur durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol: Der leicht lösliche Körper stellte sich bei einer Stickstoffbestimmung als unverändertes, acetyliertes Amidonaphtol heraus; den zweiten, in Alkohol schwer löslichen Körper erwies eine Kohlenwasserstoffbestimmung als:

Acetylierte α_1 -Amido- β_1 -naphtoxyessigsäure.

0.2014 g Sbst.: 0.4798 g CO₂, 0.0936 g H₂O.

C₁₄H₁₃O₄N. Ber. C 64.87, H 5.02.

Gef. » 64.99, » 5.16.

Die Abspaltung des Acetyls erfolgte nur sehr schwer und unvollständig bei andauerndem Kochen mit Kalilauge (1:2). Zur Trennung von dem unverändert gebliebenen Product wurde angesäuert und dann mit Alkalicarbonat alkalisch gemacht, wobei das Acetylderivat in Lösung geht. Der ungelöst zurückbleibende Körper wurde beim Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen, schwach grau gefärbten Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt, Löslichkeit und Verhalten gegen Alkalien den Eigenschaften des oben beschriebenen Condensationskörpers vollkommen entsprach. Die Identität beider wurde durch die Analyse bestätigt:

0.1736 g Sbst.: 0.4605 g CO₂, 0.0752 g H₂O.

C₁₂H₉O₂N. Ber. C 72.36, H 4.55.

Gef. » 72.33, » 4.81.

¹⁾ Vergl. unter Naphtacetol, diese Berichte 29, 2948 [1896].

²⁾ Soc. 55, 121.

Aethylester der acetylirten α_1 -Amido- β_1 -naphthoxy-essigsäure.

Leitet man Salzsäuregas in die alkoholische Suspension der acetylirten Amidonaphthoxyessigsäure, so entsteht eine klare Lösung des gebildeten Aethylesters. Derselbe ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in weissen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 128°.

0.2246 g Sbst.: 10 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{16}H_{17}O_4N$. Ber. N 4.88. Gef. N 5.08.

2. Reductionsversuche der Trinitro- β -naphthoxyessigsäure.

Wird die Trinitrosäure in eine Lösung von Zinnchlorür und Salzsäure eingetragen, so erfolgt bald eine stürmische Reaction, nach deren Verlauf nur noch schwarze, klebrige Massen zurückbleiben. Ebenso ungünstig war das Resultat, wenn die Reduction durch langsames Eintragen von Zinkstaub in die essigsaure Lösung vorgenommen wurde.

IV. Verhalten des Condensationskörpers gegen salpetrige Säure.

Alle Versuche zur Herstellung einer α -Diazo- β -naphthoxyessigsäure scheiterten an der Festigkeit der inneren Anhydridbindung des Condensationsproductes und seiner ausgesprochenen Neigung, dieselbe in allen Derivaten wieder herzustellen.

Indessen wurde beobachtet, dass die essigsaure Lösung des Condensationskörpers beim Erwärmen mit Natriumnitritlösung sich gelbroth färbte und beim Erkalten statt des weissen Anhydrides einen bedeutend schwerer löslichen, gelben Körper ausfallen liess. Eine Reihe von Versuchen ergab, dass dieser Körper in einer Ausbeute von etwa 60—65 pCt. erhalten werden kann, wenn in die essigsaure Lösung des Condensationskörpers die doppelte Menge der theoretisch erforderlichen Quantität Natriumnitrit in wässriger Lösung oder in fester Form eingetragen wird. Der gelbe Körper löst sich schwer in Benzol, Toluol, Aether, Alkohol, etwas leichter in heisser Essigsäure, aus welcher er nach mehrfachem Umkrystallisiren in schönen gelben Nadeln und Blättern erhalten wurde. Er beginnt bei etwa 290°, unter Zersetzung zu schmelzen.

Die zur Analyse benutzte Substanz wurde erst aus Essigsäure, sodann als neutrales Natriumsalz (s. u.) aus Alkohol und nach dessen Zerlegung wiederum aus Essigsäure krystallisirt und bis zur Gewichtskonstanz bei 125—150° getrocknet.

0.1938 g Sbst.: 0.422 g CO_2 , 0.065 g H_2O . — 0.198 g Sbst.: 19.3 ccm N (18°, 758 mm). — 0.1976 g Sbst.: 0.429 g CO_2 , 0.0618 g H_2O . — 0.1952 g Sbst.: 18.9 ccm N (19°, 758.5 mm).

Gef. C 59.39, 59.21, H 3.72, 3.49, N 11.23, 11.15.

Die gefundenen Zahlen passen am ehesten auf ein Nitrosoderivat des Condensationskörpers, welches jedoch ausser der NO-Gruppe noch ein Sauerstoffatom aufgenommen hat; dafür verlangt die Rechnung: C 59.02, H 3.28, N 11.48.

Da das Verhalten des Körpers bei der Esterificirung es unwahrscheinlich machte, dass das Sauerstoffatom mit einem Wasserstoffatom des Naphthalinkernes zu einem Hydroxyl zusammengetreten wäre, wurde die Möglichkeit in Erwägung gezogen, dass in dem gewonnenen Körper überhaupt kein Nitroso-, sondern ein Nitro-Derivat des Condensationsproductes der Amidosäure vorliegen könnte. Es wurde daher das Verhalten des Condensationskörpers gegen Salpetersäure einer näheren Prüfung unterzogen, deren Resultat diese Vermuthung vollauf bestätigte. Wird nämlich die essigsäure Lösung des Anhydrides mit concentrirter Salpetersäure tropfenweise in der Kälte oder Wärme versetzt, so färbt sie sich gelbroth, und sofort scheidet sich ein prächtiger gelber Körper in denselben charakteristischen Krystallen aus, wie sie bei dem oben beschriebenen Körper beobachtet wurden. Er schmilzt unter vollständiger Zersetzung zwischen 290° und 300°. Auch sein chemisches Verhalten erwies sich vollkommen identisch mit dem des oben beschriebenen gelben Körpers.

0.2022 g Sbst.: 0.4371 g CO₂, 0.0676 g H₂O. — 0.1939 g Sbst.: 19.2 ccm N (19°, 763.25 mm).

C₁₂H₈O₄N₂. Ber. C 59.02, H 3.28, N 11.48.

Gef. » 59.09, » 3.71, » 11.50.

Salze.

1. Neutrales Natriumsalz.

Ein neutrales, zwei Atome Natrium enthaltendes Salz stellt man am besten dar, indem man die in kochendem Alkohol suspendirte Säure mit verdünnter Natronlauge bis zur alkalischen Reaction und dann tropfenweise mit heissem Wasser versetzt, bis gerade Lösung eintritt. Aus der rothen Flüssigkeit krystallisirt beim Abkühlen das Natriumsalz in schönen, reingelben Nadeln, welche sich beim Liegen an der Luft auch schon beim Absaugen, roth färben.

In Wasser löst sich dasselbe sehr leicht auf. Versetzt man die wässrige Lösung mit verdünnter Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction, so scheidet sich ein gelbrother Körper aus, ein in Wasser schwer lösliches, saures Natriumsalz; erst beim Erhitzen mit der überschüssigen Säure verschwindet jegliche Rothfärbung, und der ausgefällte Körper zeigt die reingelbe Farbe wie auch den Schmelzpunkt der freien Säure.

Der Wasserverlust von 0.5038 g des auf Thon getrockneten Salzes betrug 0.0826 g oder 16.4 pCt.; die Rechnung verlangt 15.79 pCt. für: C₁₂ H₆ O₄ N₂ Na₂ + 3 H₂O.

Metallbestimmung:

0.4212 g Sbst. (getrocknet): 0.2058 g Na_2SO_4 = 15.83 pCt. Na; ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2\text{Na}_2$: 15.97 pCt. Na.

2. Saures Kaliumsalz.

Kocht man den fein gepulverten Körper mit einer Pottaschelösung, so tritt bei hinreichender Verdünnung ebenfalls rothe Lösung ein; nach längerem Stehen der ev. filtrirten Lösung krystallisirt ein Salz in dünnen, mikroskopischen Nadelchen von rothgelber Farbe aus. Unter dem Mikroskop zeigte es ein vollkommen einheitliches Aussehen, konnte jedoch nicht in besser ausgebildeten Krystallen erhalten werden. In Wasser ist es schwer löslich.

0.4948 g Sbst. (auf Thon getrocknet) verloren beim Erhitzen auf 110° 0.0429 g = 8.67 pCt.; ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2\text{K} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: 8.74 pCt.

0.4519 g Sbst. (wasserfrei): 0.1352 g K_2SO_4 = 13.41 pCt. K; ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2\text{K}$: 13.88 pCt. K.

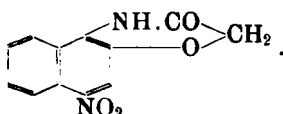
Aethylester des Nitroderivates.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Suspension des gelben Körpers blieb derselbe unverändert.

Beim Erwärmen des fein zerriebenen, neutralen Natriumsalzes mit Aethylbromid wurde ein röthlich gelber Körper erhalten, welcher im Rohzustande bei $225\text{--}227^\circ$ unter Zersetzung schmolz, jedoch nicht gereinigt werden konnte, ohne sich wieder rückwärts zu zersetzen.

Constitution des Nitrokörpers.

Die Bildung des beschriebenen gelben Körpers aus dem Anhydrid der Amidonaphtoxyessigsäure und Salpetersäure, sowie sein Verhalten bei der Esterificirung erweisen ihn als ein Nitroderivat des Condensationskörpers. Ueber die Stellung der Nitrogruppe kann bei den Substitutionsregelmässigkeiten im Naphtalinkern wohl kaum ein Zweifel bestehen; sie befindet sich in α_2 -Stellung, sodass dem Körper die Constitution zukommt:



Die Salzbildung würde dadurch ihre Erklärung finden, dass durch Eintritt der Nitrogruppe dem Imid eine stark saure Eigenschaft zuertheilt wird, sodass man im Stande ist, schon durch Behandlung mit kohlensauren Alkalien sein Wasserstoffatom durch Metall zu ersetzen. Gleichzeitig erhöht aber ihr Eintritt auch die Neigung der zwischen dem elektronegativen Sauerstoff und Carbonyl stehenden

CH_2 -Gruppe zur Annahme saurer Eigenschaften, sodass auch sie fähig wird, bei Einwirkung von Aetzkalk ein Wasserstoffatom gegen Metall auszutauschen.

Die Reduction des Nitrokörpers durch andauerndes Kochen mit Zinnchlorür und Salzsäure führt zu einer farblosen, in Nadeln krystallisirenden Base. Dieselbe ist diazotirbar; der Diazokörper giebt mit β -Naphthol und Kalilauge ein blaviolettes, in Wasser schwer lösliches Kaliumsalz des entstandenen Azokörpers. Die prächtige blaue Farbe seiner wässrigen Lösung schlägt beim weiteren Zusatz von Lauge wie auch beim Zusatz von Essigsäure in ein schönes Roth um.

Techn.-chem. Laborat. der Königl. techn. Hochschule zu Berlin.
August 1901.

485. A. Colley: Einige Bemerkungen zu der Abhandlung der HHrn. Koenigs und Knorr über Derivate des Traubenzuckers.

[Eingegangen am 24. Juni 1901.]

Das hier unlängst eingetroffene Heft 6 dieser Berichte enthält eine Abhandlung der HHrn. Koenigs und Knorr »Ueber einige Derivate des Traubenzuckers«¹⁾. Da ich mit diesen Substanzen schon längst arbeite, sei es mir erlaubt, den Angaben genannter Autoren auch meine Beobachtungen beizufügen. Einige der beschriebenen Derivate habe ich nämlich schon seit längerer Zeit erhalten, zum Theil auf etwas anderem Wege. Da ich aber meine Beobachtungen nicht rechtzeitig publicirt habe, so gehört die Entdeckung der genannten Körper selbstverständlich völlig den HHrn. Koenigs und Knorr und die Mittheilung meiner Beobachtungen über Acetobromhydrose z. B. würden als Wiederholung der Versuche der HHrn. Koenigs und Knorr anzusehen sein. Nur in einer Hinsicht bin ich, ungefähr in derselben Richtung, in welcher die HHrn. Koenigs und Knorr arbeiten, etwas weiter vorgerückt. Von der Acetochlorhydrose ausgehend, habe ich nämlich die beiden bekannten Pentacetylglucosen erhalten, die rechts- und die links-drehende, mit den Schmp. 131° und 112°. Bei meinen Arbeiten hatte ich die eigenthümlichen Reactionen der Acetochlorhydrose im Auge und deswegen keine Eile, über die nebenbei erhaltenen, neuen Körper zu berichten. Diese Untersuchungen hoffe ich in ein paar Monaten zu

¹⁾ Diese Berichte 34, 957 [1901]; vgl. E. Fischer, F. Armstrong, Sitzungsber. d. Berliner Akademie, 1901, XIII, 316; Centralbl. 1901, I, 888.