

## 275. P. v. Rakowski: Ueber die Reduction der Mononitronaphtoësäure.

(Eingegangen am 9. Decbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Durch die Arbeiten von A. W. Hofmann und Merz sind fast gleichzeitig die beiden isomeren Naphtalincarbonensäuren bekannt geworden. Später hat Küchenmeister\*) in einer in diesen Berichten veröffentlichten und seither nicht weiter vervollständigten Mittheilung die den beiden Carbonsäuren entsprechenden Mononitroderivate beschrieben. Ich habe nun die weiteren Derivate der Naphtoësäure zum Gegenstande meines Studiums gemacht, und will in Folgendem über die bis dahin erzielten Resultate berichten.

Das käufliche (von Herrn Kunheim & Co. in Berlin bezogene) naphtalinsulfosaure Kalium wurde genau nach dem von Merz angegebenen Verfahren in Naphtalincyanür verwandelt, und durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Kalilösung zu Naphtoësäure oxydirt. Das als Nebenprodukt dabei gebildete Naphtoëamid, auf dessen Entstehung ich in einer früheren Notiz bereits aufmerksam gemacht habe\*\*), kann durch erneute Behandlung mit alkoholischer Kalilösung ebenfalls zu Naphtoësäure umgesetzt werden, wodurch die Ausbeute an freier Säure noch mehr erhöht wird. Zur Trennung der hierbei entstehenden beiden isomeren Säuren wurde die verschiedene Löslichkeit der Calciumsalze in Wasser benutzt (das  $\beta$  Salz ist erst in 1800 Thl. Wasser löslich, während nach Hofmann das  $\alpha$  Salz schon von 93 Thl. bei  $15^{\circ}$  gelöst wird). Die Ausbeute an  $\alpha$  Säure war eine sehr geringe, sie betrug kaum  $\frac{1}{10}$  des Gemenges; für die weitere Untersuchung wurde daher die aus Ligroin in Nadeln krystallisirende  $\beta$  Säure verwendet. Nach Küchenmeister lässt sich die  $\beta$  Naphtoësäure leicht in die Mononitronaphtoësäure verwandeln durch Eintragen eines innigen Gemenges von Naphtoësäure und Salpeter unter Umrühren in Schwefelsäure, und Erhitzen auf freiem Feuer gegen Ende der Reaction. Ich habe es zweckmässiger gefunden, die  $\beta$  Naphtoësäure so lange mit 4 bis 5 Thl. Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 zu kochen, als noch rothe Dämpfe entweichen. Beim Erkalten der heissen Lösung krystallisirt dann die Mononitronaphtoësäure in kleinen gelben Nadeln, die man durch Umkrystallisiren aus heissem verdünnten Alkohol alsbald in reinem Zustande erhalten kann. Die Analyse der bei  $110^{\circ}$  getrockneten Substanz ergab N pCt. 6.32, während die Formel  $C_{10}H_6(NO_2)CO_2H$  6.45 pCt. N verlangt. —

Ich suchte mit reducirenden Agentien daraus die Amidosäure darzustellen. Zu dem Zwecke wurde ein inniges Gemenge der reinen

\*) Diese Berichte 1870, S. 739.

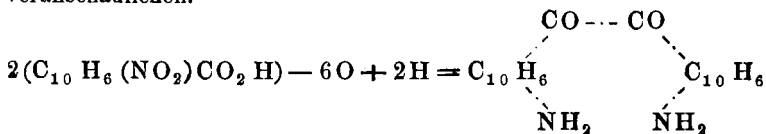
\*\*) Diese Berichte 1872, S. 318.

Säuren und fein vertheilten Zinns in einem Becherglase mit so viel concentrirter Salzsäure übergossen, dass das feste Gemisch eben von der Flüssigkeit bedeckt wurde. Nach einigen Minuten erfolgte unter starker Erwärmung eine ausnehmend heftige Reaction. Beim Erkalten erstarrt dann die aus Zinnchlorür und dem Reactionsprodukte bestehende Masse krystallinisch, die behufs der Isolirung des letzteren mit kohlensaurem Ammoniak ausgekocht wurde; aus dem heissen Filtrate schied sich der neue Körper in gelben krystallinischen Flockenaschen frei aus, die auf dem Filter gesammelt und durch wiederholte Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden. Die Analysen der aus verschiedener Darstellung herrührenden, und bei 110° getrockneten Substanz zeigten indessen, dass sie keineswegs die erwartete Amidosäure war. Die erhaltenen Zahlen zeigten, dass sie die empirische Zusammensetzung  $C_{11} H_8 NO$  besitzt; aus manchen Gründen glaube ich jedoch, dass die verdoppelte Formel  $C_{22} H_{16} N_2 O_2$  die richtige ist.

Theorie.			Versuch.				
			1.	2.	3.	4.	5.
$C_{22}$	264	77.65	77.94	77.36	78.05	77.21	—
$H_{16}$	16	4.70	4.90	4.71	4.71	4.90	—
$N_2$	28	8.24	—	—	—	—	8.38
$O_2$	32	9.41	—	—	—	—	—
	340	100.00					

In Bezug auf das chemische Verhalten dieses Körpers ist zu bemerken, dass er weder mit Säuren noch mit Basen Verbindungen eingeht, und beim Erkalten der heissen Lösungen daraus unverändert krystallisirt; auch wird er aus der heissen wässrigen Lösung durch Metallsalze nicht gefällt. In kaltem Wasser ist er kaum löslich; leichter in heissem, sehr leicht in absolutem Alkohol und Aether. Aus Wasser krystallisirt er in feinen mikroskopischen biegsamen Nadeln, aus Alkohol in ziemlich langen Prismen. Er schmilzt bei 174° (uncorrigirt) und erstarrt bei 155° wieder, fängt jedoch schon bei 125° in kleinen Nadeln zu sublimiren an. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich leicht auf und kann durch Zusatz von Wasser daraus gefällt werden. Beim Zusatz einer verdünnten Lösung von saurem, chromsaurem Kalium färbt sich die Schwefelsäure-Lösung dunkelblau, und beim Verdünnen mit Wasser fällt dann ein neuer Körper aus in schmutzig violetten Flocken. —

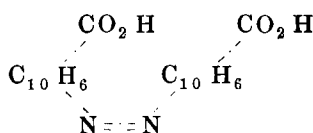
Die Entstehung dieses Reductionsproductes aus der  $\beta$  Mononitronaphtoësäure lässt sich wohl am einfachsten durch folgende Gleichung veranschaulichen.



Das Studium der Zersetzungsprodukte dieses Körpers, mit dessen Untersuchung ich mich beschäftige, wird jedenfalls Aufschluss über die Richtigkeit der hier angenommenen ketonartigen Constitution desselben geben. —

Wird die Mononitronaphtoësäure mit gepulvertem Eisen und Essigsäure auf dem Wasserbade digerirt, so ist der Verlauf der Reduction ein sehr ruhiger. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit von dem harzigen Rückstande abfiltrirt und der Letzte mit Aether geschüttelt. Der abdestillirte Aether hinterlässt dann genau dasselbe Produkt, welches ich durch Behandlung der Mononitrosäure mit Zinn und Salzsäure erhalten habe. Die Analyse No. I. und II. ist mit aus Eisen und Essigsäure erhaltenen Reductionsprodukte ausgeführt worden.

Zum Schlusse will ich noch bemerken, dass es mir nicht gelungen ist, durch Einleiten von  $\text{SH}_2$  in die heisse ammoniakalische Lösung der Nitrosäure die Amidosäure darzustellen. Die Analyse des in sehr geringer Menge erhaltenen Reductionsproduktes ergab Zahlen, die mit der Formel der Azonaphtoësäure



übereinstimmen.

	Theorie.		Versuch.
$\text{C}_{22}$	264	71.36	71.84
$\text{H}_{14}$	14	3.79	3.77
$\text{N}_2$	28	7.55	—
$\text{O}_4$	64	17.30	—
	<hr/>	<hr/>	
	370	100.00	

Laboratorium für medicinische Chemie in Bern.

## 276. O. Hesse: Bemerkungen über Hydrochinon und verwandte Substanzen.

(Eingegangen am 9. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In den drei Substanzen, deren Molekül durch die Formel  $\text{C}_6 \text{ H}_6 \text{ O}_2$  ausgedrückt wird, nimmt man die Existenz von je zwei Hydroxylen an, welche durch ihre relative Stellung die Isomerie dieser Körper bedingen sollen. Nun hat aber Stenhouse\*) gezeigt, dass in dem Resorcin  $5\text{H}$  durch  $5\text{Cl}$  substituirt werden können und somit den Beweis geliefert, dass das Resorcin, wenn in demselben wirklich

\*) Annalen Chem. Pharm. 163, 182.