

	Berechnet	Gefunden
Cl	27.74	28.28 pCt.

Daneben erhielt ich einen zweiten Körper von etwas niedrigerem Schmelzpunkt, welcher jedoch nicht das bei 93—94° schmelzende β -Stilbenchlorid ist. Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, ihn vollkommen rein zu erhalten.

Ob die Produkte, welche ich bei der Reaktion der Säurechloride gegen andere Aldehyde erhalten habe, eine analoge Constitution besitzen, kann ich augenblicklich noch nicht sagen.

Berlin, Org. Laboratorium d. techn. Hochschule.

125. P. Boessneck: Derivate der α -Naphtoëssäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXIX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor Kurzem¹⁾ hatte ich mir erlaubt, der Gesellschaft über einige Derivate der α -Naphtoëssäure zu berichten, und zwar über α -Naphtoylcyanid, welches sich durch Wasseranlagerung in das Amid der α -Naphtoylameisensäure verwandeln liess, und über freie Naphtylglyoxylsäure. Die Untersuchung ist indessen weiter geführt worden und hat folgende Resultate ergeben.

Bei der Darstellung des α -Cyannaphtalins²⁾ empfiehlt es sich, die Destillation eines innigen Gemisches von 3 Theilen Natriumsulfonaphtalates und 2 Theilen gelben Blutlaugensalzes, beides sorgfältig getrocknet, aus einem schmiedeeisernen Rohr vorzunehmen, welches für jede Operation mit circa 250 g des Gemisches beschickt wird. Man erhält dabei in der Regel 50 pCt. des angewandten Sulfonaphtalates an Destillat; das als Nebenproduct entstehende Ammoniumcarbonat wird auf dem Wasserbad verflüchtigt und darnach der Rückstand fractionirt, wobei man etwa 70 pCt. an gereinigtem Cyanür (noch etwas Naphtalin enthaltend) gewinnt. In Portionen von 40—50 g verwandelt man das Cyanid durch Digestion mit dem gleichen Volumen roher, concentrirter Salzsäure bei 200° im geschlossenen Rohr in Naphtoëssäure, trennt sie von dem aus dem Cyannaphtalin stammenden Naphtalin durch Lösen in Ammoniak, fällt das Filtrat mit Salzsäure, seigt den käsigen Niederschlag ab und krystallisirt ihn schliesslich aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle um.

¹⁾ Diese Berichte XV, 3064.

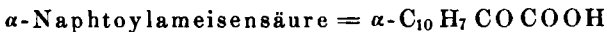
²⁾ Merz, Zeitschr. f. Ch. 1868, 34. — Merz und Mühlhäuser, diese Berichte III, 709. — O. Witt, diese Berichte VI, 448.

Die Menge der gereinigten α -Naphthoësäure beträgt ungefähr 25 pCt. des angewandten naphthalinsulfosauren Natriums.

Die Umwandlung des Naphthoylchlorids in α -Naphthoylcyanid erfolgte auf die früher beschriebene Weise.¹⁾ Es ist übrigens zweckmässig, das Säurecyanid in vacuo zu destilliren, da bei dem Absieden unter gewöhnlichem Druck ein schmieriges Destillat, durch theilweise Zurückverwandlung des Naphthoylcyanids in Naphtylcyanid, erhalten wird. Das α -Naphthoylcyanid siedet unter einem Druck von 85 mm bei 230°.

Die Verwandlung des Cyanids in das α -Naphthoylformamid¹⁾ (Schmp. 151°) scheint quantitativ zu verlaufen.

Die Ueberführung des Ketonsäureamids in die



gelingt am besten durch etwa einstündiges Erhitzen mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler, wobei sich die Säure in Oeltropfen ausscheidet; sie wird mit Aether aufgenommen, verbleibt dann nach dem Verdunsten desselben als hellgelber Syrup, welcher bei genügender Reinheit schon nach einigen Stunden im Exsiccator zu einer strahlig krystallisirten Masse erstarrt. Eine Lösung des reinen Kaliumsalzes giebt mit Salzsäure versetzt eine milchige Trübung, welche sich nach einigem Stehen in feine Nadeln der Ketonsäure verwandelt. Selbige ist leicht löslich in Wasser, wenn auch nicht in dem Maasse, wie die Benzoylameisensäure²⁾; ferner leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff. Die aus dem reinen Kaliumsalz abgeschiedene, dann aus Petroleumäther umkrystallisirte Säure zeigte den constanten Schmelzpunkt 113.5°. Das Kalium-, Calcium- und Baryumsalz krystallisirt sehr schön.

Die α -Naphthoylameisensäure zeigt eine ähnliche Reaction, wie sie von Claisen³⁾ an der Benzoylameisensäure beobachtet wurde. Schüttelt man nämlich die Lösung in Benzol mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Masse braunroth, später braun; fügt man alsdann Wasser hinzu, so nimmt die Benzolschicht eine prachtvoll carmoisinrothe Färbung an. Durch Petroleumäther scheidet sich der Farbstoff aus dem Benzol in rothen Flocken ab. Das α -Naphthoylcyanid und α -Naphthoylformamid zeigen diese Reaction mit Benzol und Schwefelsäure nicht; letzteres scheidet sich durch Wasserzusatz unverändert aus.

Lässt man eine verdünnte, schwach alkalische Lösung der α -Naphthoylameisensäure etwa 1 bis 2 Tage über Natriumamalgam stehen und fällt dann mit Salzsäure, so wird eine neue, in Blättchen krystalli-

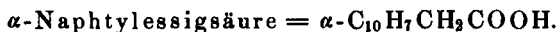
¹⁾ Boessneck, diese Berichte XV, 3064.

²⁾ Claisen, diese Berichte X, 844.

³⁾ Claisen, diese Berichte XII, 1505.

sirende Säure erhalten, welche die oben erwähnte Reaction der Keton-säure nicht mehr zeigt und der Analyse nach die α -Naphtylglycol-säure, d. h. die Mandelsäure der Naphtalinreihe vorstellt.

Berechnet		Gefunden
für $C_{10}H_7CH(OH)COOH$		
C	71.29	71.66 pCt.,
H	4.95	5.35 »

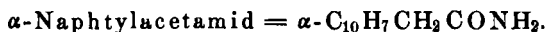


Erhitzt man α -Naphtoylameisensäure (4 g) mit etwas rothem Phosphor (3 g) und Jodwasserstoffsäure von 1.7 (25 g) während einiger Stunden auf 160° , so erhält man als Reactionsproduct eine von Krystallnadeln durchzogene Masse. Dieselbe wird in Kalilauge gelöst und nach der Filtration mit Salzsäure gefällt, wobei sich Krystalle der Naphtylessigsäure ausscheiden, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich sind und daraus in prachtvollen, langen, seideglänzenden, geruchlosen Nadeln anschliessen. Der Schmelzpunkt der oftmals umkrystallisirten Säure liegt bei 131° .

Die Analyse des Silbersalzes ergab:

Berechnet		Gefunden
für $C_{10}H_7CH_2COOAg$		
Ag	36.86	36.71 pCt.

Die α -Naphtylessigsäure ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol.

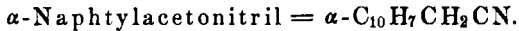


Phosphorpentachlorid wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Naphtylessigsäure ein. Das Gemisch gleicher Moleküle der beiden Ingredienzen verflüssigt sich unter Salzsäureentwicklung; das entstandene Phosphoroxychlorid destillirt man auf dem Wasserbad unter stark vermindertem Druck ab, versetzt das zurückbleibende gelbgefärbte Säurechlorid mit Ammoniumcarbonat, wäscht die dabei resultirende Masse mit Wasser und krystallisirt sie aus kochendem Alkohol um, wobei man schöne, farblose, zu Rosetten gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt $180\text{--}181^\circ$ erhält.

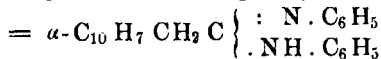
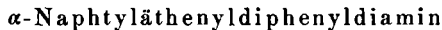
Eine Verbrennung ergab genau stimmende Zahlen:

Berechnet		Gefunden
für $C_{10}H_7CH_2CONH_2$		
C	77.84	77.91 pCt.,
H	5.95	6.09 »

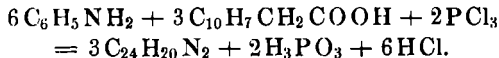
Dieses Amid der α -Naphtylessigsäure ist unlöslich in kaltem Wasser. Aus heissem Wasser krystallisirt es in feinen Nadeln. Es ist ferner löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aether, leicht löslich in Eisessig. Gegen wässriges wie alkoholisches Kali zeigt es sich sehr beständig.



α -Naphtylacetamid wurde mit Phosphorsäureanhydrid innig gemischt und aus gläsernen Retorten destillirt. Es entstand eine allerdings nur geringe Menge eines über 300° siedenden, gelbbraunen Oeles, welches, dem Verhalten nach, das Nitril der α -Naphtylelessigsäure zu sein scheint: es verwandelt sich nämlich durch längeres Kochen mit Alkalien in Naphtylelessigsäure zurück. Diese, dem Benzylcyanid entsprechende Verbindung besitzt keinen irgendwie charakteristischen Geruch. Eine Stickstoffbestimmung ergab kein befriedigendes Resultat, doch reichte das Material zu einer weiteren Reinigung nicht aus.



wurde nach Maassgabe der von A. W. Hofmann benutzten Methode ¹⁾ durch Zusatz von 2 Mol. Phosphortriclorid zu einer Mischung von 3 Mol. Naphtylelessigsäure und 6 Mol. Anilin dargestellt. Der Process verläuft nach folgender Gleichung:

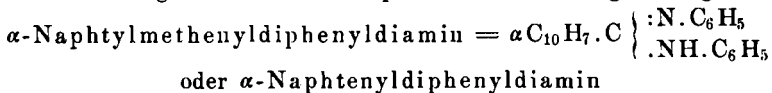


Die Base lässt sich aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak fällen und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 130.5° erhalten. Die Zahlen der Analyse stimmen befriedigend zu den berechneten:

	Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2$	Gefunden
C	85.71	85.64 pCt.,
H	5.95	6.21 »

Dieses Diphenylamidin löst sich in Aether, Benzol, Ligroin und Säuren.

Zum Vergleich führte ich Naphtoësäure auf analogem Wege in



über. Die Base krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 183.5° und zeigt ähnliche Löslichkeit wie die vorher genannte Verbindung.

	Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2$	Gefunden
C	85.71	85.36 pCt.,
H	5.59	5.92 »

¹⁾ Monatsber. d. A. d. W., Berlin 1866, 649.