

Man kann verschiedene  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäuren auf diesem Wege gleichzeitig darstellen, indem sich mehrere Apparate, die mit verschiedenen Naphtolsulfosauren Salzen beschickt sind, hintereinander befinden; etwa unabsorbirtes Ammoniak gelangt in eine mit Wasser oder mit Chlorcalciumlösung gefüllte Vorlage.

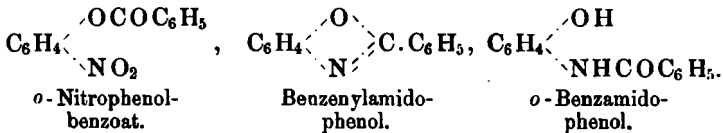
Die entstandenen  $\beta$ -Naphtylaminmono-, -di- und -trisulfosauren Salze geben, diazotirt und mit Aminen oder Phenolen combinirt, eine Reihe von Farbstoffen, die sich in der Phenolreihe zwischen gelb, orange und braun, in der  $\alpha$ -Naphtolreihe zwischen roth und blaviolett, in der  $\beta$ -Naphtolreihe zwischen gelborange und rothorange bewegen.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

### 357. Willy Böttcher: Ueber Umlagerungen in der Orthoreihe.

(Eingegangen am 31. Juli.)

Vor längerer Zeit wurde von mir<sup>1)</sup> bei der Reduktion des *o*-Nitrophenolbenzoats,  $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup \text{O} \text{COC}_6H_5 \\ \diagdown \text{N} \text{O}_2 \end{array}$ , eine Umlagerung in *o*-Benzamidophenol,  $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{NHCO} \text{C}_6H_5 \end{array}$ , beobachtet. Die dabei auftretende, scheinbare Wanderung der Benzoylgruppe vom Sauerstoff zum Stickstoff beruht, wie damals bewiesen wurde, auf der Bildung eines Zwischenproduktes, des Benzenylamidophenols, welches, wie die folgenden Formeln zeigen, den Vorgang vollkommen erklärt:



Dadurch war die Umlagerung als die Folge zweier aufeinander folgenden Reaktionen, von denen die eine eine Wasserabspaltung, die andere dagegen eine Wasseranlagerung im entgegengesetzten Sinne ist, erkannt. Diese Erfahrung veranlasste mich zu untersuchen, ob die erwähnte Reaktion eine einzelne Erscheinung oder eine den Säureäthern der *o*-Nitrophenole gemeinsame Gruppenreaktion sei.



Zu diesem Zwecke schien mir zunächst der Acetyläther des Nitrophenols sehr geeignet. Denn der Uebergang des Aethenylamidophenols,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 629.

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ , welches von Ladenburg<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Amidophenol mit Essigsäureanhydrid erhalten worden war, in Acetylamidophenol,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NHCOCH}_3 \end{array}$ , geht, wie der erwähnte Forscher beobachtet hat, beim Erwärmen der wässrigen Lösungen der Salze dieser Anhydrobase sehr leicht vor sich. Es handelte sich also nur noch darum, durch Reduktion des *o*-Nitrophenolacetats,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{OCOCH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NO}_2 \end{array}$ , direkt zum Acetylamidophenol zu gelangen.

Zur Darstellung des *o*-Nitrophenolacetats bediente ich mich des trockenen Natriumsalzes des *o*-Nitrophenols, welches als hellrothes Pulver beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Nitrophenol mit alkoholischer Natronlauge entsteht. Das trockene Salz wird in kleinen Mengen in eine ätherische Lösung der dem Salz äquivalenten Menge Acetylchlorid eingetragen, wobei fast augenblicklich die rothe Farbe verschwindet. In ganz kurzer Zeit ist die Reaktion beendet; man versetzt nun mit Wasser, schüttelt die ätherische Lösung mit ganz verdünnter Sodalösung und lässt den Aether verdunsten. Die erhaltenen grossen, tafelförmigen, höchst wahrscheinlich asymmetrischen Krystalle, welche meist nur die 3 Pinakoide zeigen, werden aus Petroleumäther umkrystallisirt. Aus der Lösung scheidet sich die Verbindung in langen, wasserhellen Nadeln oder Prismen aus, deren Analyse die erwartete Zusammensetzung bestätigte.

	Gefunden	Ber. für $\text{o-C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{OCOCH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NO}_2 \end{array}$
H	4.20	3.86 pCt.
C	53.15	53.03 »
N	8.23	7.73 »

Die Ausbeute an Acetat ist eine reichliche, circa 86 pCt. der theoretischen. Die Verbindung ist in Aether, Alkohol und Benzol leicht, in Petroleumäther schwer, in Wasser unlöslich. Sie schmilzt bei 40—41° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 253°.

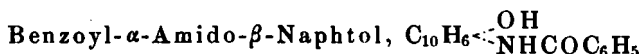
Die Reduktion der Verbindung ergab nicht das gewünschte Resultat. Alkoholisches Ammoniak und Schwefelwasserstoff reagirten in der Kälte nicht, während in der Wärme erst Verseifung des Aethers und dann Reduktion des Nitrophenols zu Amidophenol eintrat. Auch die Reduktionsversuche mit Zinn und Salzsäure oder Zinkstaub und Eisessig ergaben kein fassbares Produkt, so dass es scheint, als ob die leichte Zersetzbarkeit des Acetyläthers durch Säuren und Basen keine Reduktion gestattet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1524.



Bessere Resultate erzielte ich dagegen in der Naphtolreihe. Als Orthoverbindung benutzte ich hier das von Stenhouse und Groves<sup>1)</sup> zuerst dargestellte  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -Naphtol, dessen Benzoyläther ich zunächst darstellte. Diesen erhält man, wenn das trockene Natronsalz des Nitronaphtols in mit Aether verdünntes Benzoylchlorid eingetragen wird. Nachdem die dunkelrothe Farbe des Salzes in eine hellgelbliche übergegangen ist, wird der Aether im Wasserbade abdestillirt und der feste, hellgelbliche Rückstand fein zerrieben mit Wasser mehrere Stunden stehen gelassen. Dann wird er mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen und schliesslich mehrmals aus Weingeist umkrystallisirt. Hierdurch erhält man die neue Verbindung in farblosen Nadelchen vom Schmelzpunkte 142°. Dieselben sind in Aether und Petroleumäther schwer, in Benzol und kaltem Weingeist leichter und in kochendem Weingeist leicht löslich. In Wasser und Alkalien ist die Verbindung unlöslich. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6 \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \beta \\ \text{N} \\ \text{O}_2 \\ \alpha \end{array}$
N	5.06	4.77 pCt.

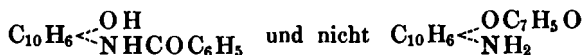


Die Reduktion des Benzoats verursachte insofern Schwierigkeiten, als es mir nicht gelang, dasselbe mit Zinn und Salzsäure oder salzsaurer Zinnchlorürlösung zu reduciren oder selbst in der Siedhitze zu verändern. Erst bei längerem Kochen des in Eisessig gelösten Benzoats mit Zinkstaub gelingt die Reduktion. Das Ende derselben erkennt man an der Entfärbung der bis dahin rothen Flüssigkeit. Dieselbe wird filtrirt und nach dem Erkalten vorsichtig mit Wasser versetzt. Hierdurch wird die Substanz in farbigen Flocken abgeschieden, die man in der Kälte mit verdünnter Natronlauge behandelt. Die alkalische Flüssigkeit wird filtrirt. Das Filtrat liefert beim Ansäuern die Verbindung als weissen Niederschlag, welcher aus sehr verdünntem Weingeist umkrystallisirt wird. Dieselbe ist  $C_{17}H_{13}NO_2$  zusammengesetzt.

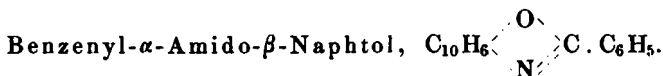
	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{13}NO_2$
C	77.25	77.56 pCt.
H	5.32	4.94 »

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 189, 145.

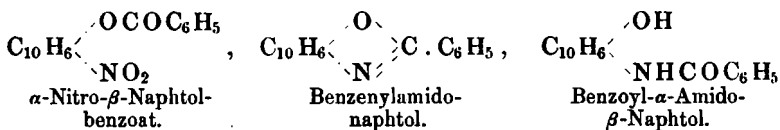
Sie bildet kleine, farblose Blättchen, die bei 245° schmelzen und wegen ihrer Löslichkeit in Kali und Natronlauge die Formel



besitzen und als Benzoyl- $\alpha$ -Amido- $\beta$ -Naphтол zu betrachten sind. Die Verbindung ist unlöslich in Ammoniak.



Ein in Alkali unlöslicher, auf dem Filter zurückgebliebener Theil des Reduktionsproduktes konnte die Anhydrobase enthalten, welche, als Zwischenprodukt auftretend, die Entstehung des Benzoylamidonaphthols aus dem Nitronaphтолbenzoat allein erklärt, wie folgende Formeln zeigen:



Dies ist in der That der Fall. Der Körper wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Petroleumäther der Sublimation unterworfen und lieferte lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 136°, welche in Alkali unlöslich sind. Dies sind, wie ich weiter unten zeigen werde, die Eigenschaften des Benzenylamidonaphthols. Da aber die so erhaltene Substanz zu einer genaueren Untersuchung nicht ausreichte, so versuchte ich auf dem von Worms<sup>1)</sup> angegebenen Wege durch Reduktion des Nitrosonaphтолbenzoats,  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{l} \text{NO} \\ \diagup \\ \text{O C O C}_6\text{H}_5 \end{array}$ , zum Benzenylamidonaphтол zu gelangen, für welches dieser den Schmelzpunkt 120° angiebt. Es gelang mir aber so nicht die gesuchte Verbindung zu erhalten, vielmehr war die von mir erhaltene Substanz, welche den Schmelzpunkt 122° zeigte, in Ammoniak löslich und erwies sich als durch weitergehende Spaltung entstandene Benzoësäure.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$
C	68.81	68.78 pCt.
H	5.47	4.91 »

Dennoch zweifle ich nicht, dass Worms' Verbindung die noch nicht ganz reine und daher im Schmelzpunkt herabgedrückte Anhydrobase war, für deren Gewinnung ein mir bisher entgangener Kunstgriff erforderlich sein mag. Auffallend bleibt es aber, dass, während der Benzoyläther des Nitronaphthols sich durch so grosse Beständigkeit

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1817 und Dissertation, Freiburg, 1883.

gegen Salzsäure auszeichnet, dass er sogar in der Siedehitze unverändert bleibt, der des zugehörigen Nitrosonaphtols eine grosse Neigung zeigt, schon in ganz gelinder Wärme bei Berührung mit Salzsäure die Benzoylgruppe abzuspalten.

Dagegen lässt sich die Anhydroverbindung leicht auf andere Weise darstellen. Erhitzt man das oben erwähnte Benzoylamidonaphtol,

$C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{matrix} \text{HCO}C_6H_5$ , vorsichtig, so sublimiren farblose Nadeln der Anhydrobase, welche in Ammoniak und Alkalien unlöslich sind und bei  $136^\circ$  schmelzen. Die Sublimation wird am besten in einem grossen Tiegel vorgenommen. Man sublimirt nur ganz trockene Substanz, höchstens 1 g auf einmal und im Sandbade bei ganz kleiner Flamme. Auf diese Weise erhält man aus 1 g Benzoylamidonaphtol 0.8 g Benzoylamidonaphtol, d. h. 88.4 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Das Sublimat wurde, nachdem es durch Auswaschen mit verdünnter Natronlauge und Umkrystallisiren aus Benzol und Petroleumäther gereinigt worden war, analysirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{matrix} C \cdot C_6H_5$
C	83.57	83.28 pCt.
H	4.78	4.49 »

Das Benzenyl- $\alpha$ -Amido- $\beta$ -Naphtol ist in Aether, Benzol und Alkohol leicht, in Petroleumäther schwer und in Wasser unlöslich. In starken Säuren löst es sich, fällt aber bei starker Verdünnung wieder aus. Alle Lösungen der Verbindung fluoresciren schön blau.

Setzt man zu einer Lösung der Anhydrobase in starker alkoholischer Salzsäure eine concentrirte Lösung von Platinchlorid, so scheiden sich nach kurzer Zeit schöne, gelbe Nadeln einer Platindoppelverbindung ab, welche sich aber mit Wasser und Alkohol sofort unter Abscheidung der Anhydrobase zersetzen. Ihre Analyse ergab die Zu-

sammensetzung  $(C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{matrix} C \cdot C_6H_5 \cdot HCl)_2 PtCl_4$ .

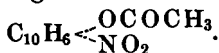
	Gefunden	Berechnet für $(C_{17}H_{11}ON_1HCl)_2 PtCl_4$
Pt	21.62	21.88 pCt.

Ich versuchte nun die Ueberführung der Benzenyl- in die Benzoylverbindung, scheiterte aber an der Stabilität der Anhydroverbindung, welche, wie es scheint, nur in statu nascendi leicht Wasser aufnimmt. Denn nach zweistündigem Kochen mit Eisessig, oder auch unter Zusatz von Zinkstaub, um die Reduktionsbedingungen wieder herzustellen, sowie mit verdünnter alkoholischer Salzsäure, erhielt ich die Verbindung unverändert zurück. Kein anderes Resultat erzielte ein zweistündiges Erhitzen mit verdünnter alkoholischer oder wässriger Salz-

säure von 1.125 spec. Gewicht auf 120° und 165° im geschlossenen Rohr. Auch rauchende alkoholische Salzsäure in der Kälte, im Wasserbad und bei 145° im Rohr veränderte die Verbindung nicht. Verdünnte Schwefelsäure erwies sich unter denselben Bedingungen ebenfalls unwirksam. Dagegen erzielte ich mit verdünnter alkoholischer Salzsäure eine Spaltung, als ich die Verbindung damit einen Tag lang auf 190° erhitze. Die Anhydrobase zerfiel dabei in Benzoësäure und kleinere Spaltungsstücke, wenigstens liess sich Amidonaphtol durch Oxydation zu  $\beta$ -Naphtochinon nicht nachweisen.



Um diese Untersuchung zu vervollständigen, versuchte ich eine gleiche Umlagerung bei der Reduktion des Nitronaphtolacetats nachzuweisen. Dieses wurde durch Eintragen des Natronsalzes des Nitronaphtols in mit absolutem Aether verdünntes Acetylchlorid dargestellt. Die ätherische Lösung wird mit Wasser und Sodälösung gewaschen und dann zur Krystallisation gebracht. Die erhaltenen braunen Nadeln werden mehrmals aus Petroleumäther umkrystallisirt, wodurch man die Substanz in langen, farblosen Nadeln, vom Schmelzpunkt 61°, erhält. Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung



	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6 \begin{array}{l} \diagup \text{OCOCH}_3 \\ \diagdown \text{NO}_2 \end{array}$
N	6.07	6.06 pCt.

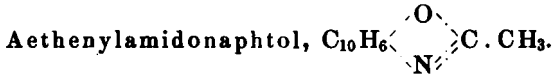
Die Verbindung ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Petroleumäther schwer und in Wasser und Alkalien unlöslich.



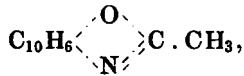
Wird das Nitronaphtolacetat genau so wie das Benzoat mit Eisessig und Zinkstaub reducirt und weiterhin behandelt, so erhält man aus dem alkalischen Filtrat auf Zusatz von Säuren eine Verbindung in glänzenden Blättchen, während ein öliges, in Alkali unlöslicher Rückstand auf dem Filter zurückbleibt.

Die erhaltenen Blättchen wurden aus sehr verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Sie schmelzen dann bei 225° und haben die Zusammensetzung eines Acetylamidonaphtols,  $C_{10}H_6 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{NHCOCH}_3 \end{array}$ :

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{NHCOCH}_3 \end{array}$
C	71.41	71.64 pCt.
H	5.92	5.47 »



Werden die vollkommen trockenen Blättchen der Sublimation im Tiegel unterworfen, so setzen sich farblose Oeltropfen am Tiegeldeckel ab, welche einen eigenthümlichen, anisartigen Geruch besitzen und, mit verdünnten Säuren in Berührung gebracht, zu einem weissen Krystallbrei erstarren, während ihre Lösung in Aether eine blaue Fluorescenz zeigt. Da ich zu wenig von dem Oel hatte, um es destilliren zu können, zog ich vor, die Verbindung als Platindoppelsalz zu analysiren. Dieses fällt nämlich als hellgelbes krystallinisches Pulver aus einer alkoholischen, salzsauren Lösung der Base auf Zusatz von Platinchloridlösung aus, und seine Analyse bestätigte die Vermuthung, dass ich hier das Aethenyl- $\alpha$ -Amido- $\beta$ -Naphtol,



in Händen hatte.

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> ON.HCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> + 2 H <sub>2</sub> O
bei 110° H <sub>2</sub> O	4.46	4.42 pCt.
Pt	24.19	24.23 »

Wird der vorhin erwähnte, ölige, in Alkalien unlösliche Theil des Reduktionsproduktes mit Aether ausgezogen, so hinterlässt dieser beim Verdunsten Oeltropfen mit dem charakteristischen Geruch der Base. Dieselben erstarren mit Säuren ebenfalls zu einem Krystallbrei und geben dasselbe Platindoppelsalz.

Die Versuche der Ueberführung des Aethenylamidonaphtols in die Acetylverbindung sind noch nicht abgeschlossen.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

### 358. Rudolph Fittig: Ueber die sogenannte Tetrinsäure, Pentinsäure, Hexinsäure u. s. w.

(Eingegangen am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer Reihe von Abhandlungen, am ausführlichsten Ann. Chem. Phys. [5], 20, 433, hat Demarçay eine Klasse neuer Säuren beschrieben, die er durch successive Einwirkung von Brom und alkoholischem Kali auf Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl- und Isobutyl-Acetessigäther erhielt. Die Säuren sollen die merkwürdige Zusammensetzung: