

15. A. E. Ekstrand: Ueber Mononitro- α -naphtoösauren.

(Eingegangen am 12. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Besitze einer grösseren Menge α -Naphthoösäure habe ich jetzt meine früheren Versuche¹⁾ über die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf eine Eisessiglösung der α -Naphthoösäure in etwas grösserem Massstabe wiederholen können. Es hat sich dabei herausgestellt, dass, wie ich früher gefunden, zwei Mononitrosäuren gebildet werden. Diese sind das Hauptprodukt der Einwirkung; ausserdem bildet sich auch ein indifferenten Körper, der mit Wasserdämpfen flüchtig und wahrscheinlich das schon bekannte Mononitronaphtalin vom Schmp. 61° ist, weil er nach Umkrystallisiren aus Alkohol bei 60° schmolz; übrigens treten auch schmierige Nebenprodukte saurer Natur auf, sind aber nicht näher untersucht worden. Die ziemlich concentrirte Essigsäurelösung der Naphthoösäure wird mit einem Ueberschuss an rauchender Salpetersäure versetzt, einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und nachher erkalten gelassen. Dabei fällt sich die Lösung allmählich mit feinen Krystallnadeln, welche fast reine Mononitro- α -naphtoösaure vom Schmp. 239° sind. Die Mutterlauge wird mit Wasser verdünnt, so lange ein Niederschlag noch entsteht, der Niederschlag mit Sodalösung digerirt, das Gelöste mit Chlorwasserstoffsäure gefällt. Der jetzt entstehende Niederschlag von Nitrosäuren wird in warmem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich zuerst in feinen weichen Nadeln die Säure vom Schmp. 239° heraus. Beim Concentriren der Lösung und Stehenlassen scheidet sich nachher in harten Prismen die Säure vom Schmp. 215° aus.

Mononitro- α -naphtoösaure vom Schmp. 215° C.

Krystallisirt aus Alkohol in harten, ziemlich grossen, gelblich weissen Prismen. löst sich leicht in warmem, wenig in kaltem Alkohol und Eisessig. Löst sich auch obwohl weniger in Aether und Benzol. Die Reindarstellung gelingt daher leicht durch Lösen in warmem Alkohol und Krystallisiren-lassen.

Die Säure löst sich auch in kochendem Wasser, sehr wenig dagegen in kaltem, indem 1 Theil ungefähr 259 Theile Wasser zur Lösung braucht. Aus heissem Wasser krystallisirt die Säure in kleinen Nadeln. Die Säure scheint sehr wenig sublimirbar zu sein. Der Schmelzpunkt lag auch nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 215° (uncorr.).

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6NO_2COOH$
N	6.8	6.5 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1393.

Der Aethyläther, aus dem Silbersalz mittelst Jodäthyl dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in harten, gelblichen, oktaëdrischen Krystallen, die bei 68—69° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6NO_2COOC_2H_5$
C	63.5	63.6 pCt.
H	5.1	4.5 »

Das Natriumsalz ist sehr leicht löslich und krystallisirt nach Verdampfen bis fast zur Trockniss in gelben Tafeln.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6NO_2COO)_2Ca + 3H_2O$, erhalten durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat in Wasser, krystallisirt in gelben langgestreckten Tafeln, die zur Lösung gegen 160 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur erfordern. Das lufttrockne Salz verlor beim Erhitzen auf 130° 10.4 pCt. Wasser (ber. 10.2 pCt.); der wasserfreie Rückstand gab 8.2 pCt. Calcium (ber. 8.4 pCt.).

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_6NO_2COO)Ba + 6H_2O$, wie das vorige dargestellt, bildet feine, gelbe Nadeln, die in Wasser auch bei gewöhnlicher Temperatur sehr leichtlöslich sind; das zwischen Löschpapier getrocknete Salz verlor bei 140° 15.9 pCt. Wasser (ber. 15.9 pCt.); der Rückstand gab 24.1 pCt. Baryum (ber. 24.1 pCt.).

Das Bleisalz, $(C_{10}H_6NO_2COO)_2Pb + H_2O$, bereitet wie die vorigen, bildet gelbe prismatische Krystalle, die in Wasser schwerer löslich als das Calciumsalz sind. Das lufttrockne Salz verlor bei 130° 3.4 pCt. Wasser (ber. 2.7 pCt.). Der Rückstand gab 31.7 pCt. Blei (ber. 32.4 pCt.).

Bei meinen früheren Versuchen¹⁾ habe ich eine Mononitro- α -naphtoësäure vom Schmp. 195—196° gefunden, die ich für identisch mit der von Küchenmeister²⁾ erhaltenen vom Schmp. 194° hielt. Der Aethyläther dieser Säure schmolz bei 63°. Die Vermuthung lag jetzt nahe, dass die bei 195—196° schmelzende Säure der Hauptsache nach die Säure vom Schmp. 215° enthielt, obwohl verunreinigt mit Nitrosäuren von niedrigerem Schmelzpunkt; aber trotz mehrfacher Versuche und wiederholtem Umkrystallisiren des in den Mutterlaugen von den beiden Säuren bleibenden Antheiles, ist es mir nicht gelungen eine solche Säure zu erhalten. Doch scheint mir besonders der Umstand, dass die Schmelzpunkte der beiden Aethyläther nur um 5—6° differiren, für die Identität der beiden Säuren zu sprechen, wobei irgend eine Verunreinigung den Schmelzpunkt der früher dargestellten Säure herabgedrückt haben muss.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1393.

²⁾ Bull. de la société chim. [2] 14, 413; diese Berichte III, 739.

Amido- α -naphteroid.

Die vorige Mononitro- α -naphthoësäure wurde in Ammoniak gelöst und die ziemlich concentrirte Lösung mit der berechneten Menge Ferrosulfat versetzt. Das Filtrat von dem ausgeschiedenen Ferrihydrat wurde mit Essigsäure sauer gemacht und eine Weile stehen gelassen. Die Lösung nahm allmählich eine dunklere Farbe an und aus derselben schieden sich kleine violett-gefärbte Nadeln. Diese wurden in Aether gelöst, worin sie jedoch ziemlich schwerlöslich sind, und blieben nach dem Abdestilliren des Aethers als krystallinische Masse zurück, die gegen 178^o schmolz.

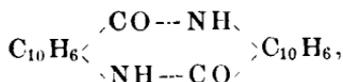
	Gefunden			Ber. für C ₂₂ H ₁₄ N ₂ O ₂
	I.	II.	III.	
C	77.6	—	77.8	78.1 pCt.
H	4.5	—	4.4	4.1 »
N	—	8.5	—	8.3 »

Die Stickstoffbestimmung wurde nach Kjeldahl's Methode ausgeführt. Zur Analyse III wurde aus Weingeist umkrystallisirtes Material angewandt.

Der Körper war indifferenten Natur und auch bei mässiger Erhitzung unlöslich in Alkalicarbonaten. Beim Kochen mit Natronlauge löste er sich aber, und Essigsäure fällte aus der Lösung einen weissen krystallinischen Niederschlag, dessen Schmelzpunkt fast mit dem des Amidonaphthoids zusammenfiel.

Das Amidonaphthoid löste sich beim Kochen etwas in Wasser ziemlich leicht in Weingeist, woraus es beim Erkalten in feinen bräunlichen Nadeln vom Schmp. 178—179^o anschoss. Es sublimirt in gelben Nadeln gleichfalls vom Schmp. 178—179^o.

Rakowsky¹⁾ hat aus einer Mononitro- β -naphthoësäure durch Reduktion einen Körper mit dem Schmp. 174^o erhalten, dem er die Formel C₁₀H₆NH₂CO---CONH₂C₁₀H₆ beilegt, der offenbar das dem Amido- α -naphthoid entsprechende β -Derivat darstellt. Was die Bildung und Zusammensetzung der Verbindung betrifft, scheint sie eine gewisse Aehnlichkeit mit einem von Piutti²⁾ erhaltenen und mit dem Namen Amidobenzoid bezeichneten Körper darzubieten, wesshalb ich auch einen entsprechenden Namen gewählt habe. Ihre Formel würde man dann folgendermaassen schreiben können:



welche vor der Formel Rakowsky's den Vorzug gewährt, dass darin

¹⁾ Diese Berichte V, 1020.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1321.

die Amidogruppe eine Rolle spielt, was insofern nothwendig scheint, als die Neigung für derartige Anhydridbildungen von der gegenseitigen Stellung der Nitro- und Carboxylgruppe abhängen muss. Wie ich weiter unten dargethan habe, erhält man nämlich aus der Mononitro- α -naphtoësäure vom Schmp. 239° ganz leicht eine Amidosäure. Dass auch im vorliegenden Falle zuerst eine Amidosäure gebildet wird, dafür spricht die Löslichkeit in Ammoniak, welche erst nach dem Ausfällen verloren geht. Es scheint somit am einfachsten die Entstehung des Körpers auf Rechnung einer gleich oder bald nach dem Ausfällen eingetretenen Wasserabspaltung in der schon gebildeten Amidosäure zu schreiben.

Es wäre natürlich von Interesse, die Stellung der Nitrogruppe in der Nitrosäure angeben zu können, und ich habe für diesen Zweck mehrere Versuche gemacht, von denen einige hier Erwähnung finden mögen.

Die Nitronaphtoësäure wurde mit Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung oxydirt, nach bleibender Rothfärbung mit ein wenig Ferrosulfat entfärbt und das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt. In der sauren Lösung bildete sich jetzt ein krystallinischer Niederschlag; dieser wurde in heissem Wasser gelöst und schied sich beim Erkalten fast vollständig in hübschen, röthlich-weissen Krystallschuppen aus. Es zeigte sich bald, dass diese Krystalle das saure Natriumsalz einer organischen Säure enthielten. Weil ausserdem die Asche des Salzes manganhaltig war, steht es zu vermuthen, dass die Farbe durch einen geringen Mangan Gehalt bedingt war. Uebrigens hatte es den Anschein der Reinheit und war stickstofffrei.

Die Analyse der Verbindung gab:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_5NaO_5$
C	46.9	47.1 pCt.
H	2.8	2.5 »
Na	10.3	11.3 »

Ein Paar Analysen gaben mit den oben verzeichneten übereinstimmende Zahlen. Obwohl nun das Natrium zu gering ausgefallen ist, scheint doch der analytische Befund annähernd für das saure Natriumsalz einer Oxyphthalsäure zu passen, was für die betreffende Mononitro- α -naphtoësäure beweist, dass die Nitrogruppe in demselben Benzolkern wie die Carboxylgruppe steht. Leider reichte das Material nicht hin, um auch die Säure selbst näher zu studiren, und es ist mir bei anderen Oxydationsversuchen nicht gelungen, dasselbe Salz wieder zu erhalten. Wahrscheinlich treten in Folge der Reaktion mehrere Produkte auf, und man erhält daher je nach den Versuchsbedingungen bald mehr, bald weniger von denselben. So erhielt ich bei einem

Versuche mit Kaliumpermanganat nach Extrahiren mit Aether und dessen Abdestilliren eine Masse gelblicher Krystallnadelchen, die in Eisessig, Wasser und Alkohol sehr leicht löslich waren. Die stark eingeeengte wässrige Lösung setzte, obwohl schwierig, wieder Krystalle ab. Weil diese nicht einheitlich und zudem sehr zähe waren, wurden sie mit Aether gewaschen und der Rückstand in Eisessig gelöst. Die jetzt erhaltenen Krystalle waren noch ein Gemengsel, aber einzelne wohl ausgebildete Nadeln schmolzen bei 190—192°. Aus diesem Verhalten lässt sich natürlich noch kein Schluss auf die Natur der Säure ziehen. Nur will ich hinzufügen, dass bei einem anderen scheinbar gleich verlaufenden Versuche beim Ansäuern mit Schwefelsäure ein starker Geruch nach Salpetersäure hervortrat, was darauf hindeutet, dass der die Nitrogruppe enthaltende Benzolkern völlig oxydirt wurde.

Wenn die Nitronaphtoësäure mit Salpetersäure von 1.3 spec. Gew. einige Zeit erhitzt wurde, bildete sich ein gegen Alkalien indifferenten Körper, der aus Alkohol, worin er schwer löslich war, in Blättern vom Schmp. 168—170° krystallisirte. Nach Umkrystallisiren aus Benzol wurde er in dicken Tafeln vom Schmp. 169° erhalten. Nach diesem Verhalten zu schliessen, war der Körper das sogenannte β -Dinitronaphtalin, welches nach Beilstein und Kurbatow¹⁾ die beiden Nitrogruppen in demselben Benzolring hat. Wenn nun durch Salpetersäure aus einer Mononitronaphtoësäure ein Dinitronaphtalin entsteht, liegt die Vorstellung am nächsten, dass die Nitrogruppe an die Stelle der Carbonylgruppe tritt. Die Bildung des Dinitronaphtalins wäre also eine Stütze für die oben aus der Oxyphthalsäurebildung hergeleitete Annahme. Ueber diese hinaus fehlen bis jetzt Anhaltspunkte für eine genauere Angabe über die gegenseitige Stellung der Nitro- und Carboxylgruppen.

Mononitro- α -naphtoësäure vom Schmelzpunkt 239° C.

Weil Graeff in seiner letzten Abhandlung²⁾ für diese Säure den Schmelzpunkt 241—242° gefunden, habe ich die Säure durch mehrmaliges Umkrystallisiren zu reinigen gesucht, wobei der von mir früher angegebene Schmelzpunkt 233° zu niedrig befunden ist. Es ist mir jedoch nicht gelungen, denselben höher als 239° (uncorr.) zu bringen. Da Graeff wahrscheinlich den corrigirten Schmelzpunkt angiebt, würde dies den Unterschied bedingen. Uebrigens will ich den Angaben Graeff's nur hinzufügen, dass die Säure gegen 4820 Theile Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zur Lösung braucht.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 224.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2250.

Das Calciumsalz wurde zum Vergleich mit dem der isomeren Säure neu dargestellt, um ausgebildete Krystalle zu erhalten. Es war ein Gemenge von grösseren und feineren gelben Nadeln von der Zusammensetzung $(C_{10}H_6NO_2COO)_2Ca + 2H_2O$. Das zwischen Löschpapier getrocknete Salz verlor bei 130° 7.1 pCt. Wasser (berechnet 7.1 pCt.). Der wasserfreie Rückstand gab 8.4 pCt. Calcium (berechnet 8.4 pCt.).

Amido- α -Naphthoesäure.

Die obige Mononitronaphthoesäure wurde in Ammoniak gelöst und die Lösung wie für das Amido- α -naphthoid angegeben, mit der berechneten Menge Ferrosulfat versetzt und das Filtrat vom Ferrihydrat mit Essigsäure angesäuert. Die Lösung füllte sich bald mit feinen Krystallnadeln, anfangs farblos, aber nach und nach ins Violett übergehend. Um die Reduktion vollständig durchzuführen, ist es rathsam, die erhaltene Amidosäure nochmals in Ammoniak zu lösen und mit ein wenig Ferrosulfat zu versetzen. Durch erneute Fällung mit Essigsäure erhält man jetzt die Säure rein. Der Schmelzpunkt lag nach Umkrystallisiren des so erzielten Produktes aus Alkohol bei $211-212^\circ C$. (uncorr.).

	Gefunden			Berechnet für $C_{10}H_6NH_2COOH$
	I.	II.	III.	
C	70.1	—	—	70.6 pCt.
H	5.1	—	—	4.8 »
N	—	7.4	7.5	7.5 »

Die Stickstoffbestimmungen wurden nach Kjeldahl's Methode ausgeführt.

Die Amidosäure löst sich sehr wenig in Aether, mehr in Alkohol. Die Säure löst sich auch etwas in siedendem Wasser, aber der Schmelzpunkt liegt nach dem Umkrystallisiren bei $198-199^\circ$.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sublimirte die Säure in gelben Nadeln, die gegen 196° schmolzen, weshalb die Säure jetzt wahrscheinlich in eine andere Verbindung übergegangen war; diese und andere Verhältnisse der Säure sind noch nicht untersucht worden.

Upsala. Universitätslaboratorium, Januar 1885.