

über eine eigenthümliche Reaction, welche ermöglicht auch die geringsten Spuren von dieser Verbindung nachzuweisen.

Auch mit concentrirter Schwefelsäure reagirt das Chlorid, wenn ein Gemisch der beiden Körper auf 60° erhitzt wird und es entsteht Aldehyd. Die Umsetzung geht jedoch nicht leicht und glatt wie beim Benzalchlorid.

Das von den Tetrachloridkrystallen getrennte Oel zeigte einen Chlorgehalt (52.17 pCt.), welcher zwischen denen des Trichlorids und Tetrachlorids liegt (50.8 resp. 58.2 pCt.). Durch fractionirte Destillation sind die Verbindungen nicht vollständig zu trennen.

Helsingfors, Universitätslaboratorium, October 1885.

#### 554. A. G. Ekstrand: Zur Constitution einiger Naphtalin-Derivate.

(Eingegangen am 5. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Im Fortgange meiner Untersuchungen über die Naphtoësäuren habe ich einige für die Ortbestimmung einleuchtende Verhältnisse wahrgenommen, die hier kurz Erwähnung finden mögen.

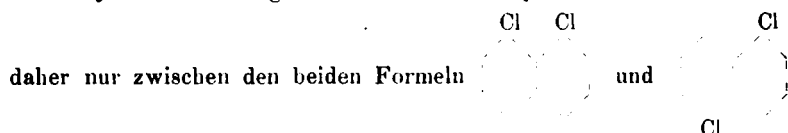
Wie ich früher<sup>1)</sup> gefunden, giebt die Mononitro- $\alpha$ -naphtoësäure vom Schmp. 215° beim Erhitzen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.3 ein Dinitronaphtalin, dessen Schmp. bei 169° liegt. Die Bildung des Dinitronaphtalins habe ich (l. c.) mir in diesem Falle so vorgestellt, dass die Nitrogruppe an die Stelle der Carboxylgruppe getreten ist. Wenn dem so ist, und es scheint mir nicht anders möglich, kann man von der Constitution des Dinitronaphtalins auf die der Nitronaphtoësäure schliessen und umgekehrt. Das betreffende Dinitronaphtalin ist, nach dem Schmelzpunkte zu urtheilen, identisch mit dem sogenannten  $\beta$ -Dinitronaphtalin, dessen Constitution noch nicht endgültig festgestellt zu sein scheint, indem nach Beilstein und Kurbatow<sup>2)</sup> die beiden Nitrogruppen darin in demselben Benzolring stehen sollen. Bei den Oxydationsversuchen mit verdünnter Salpetersäure erhielten nämlich die genannten Autoren aus dem  $\beta$ -Dinitronaphtalin eine Dinitroptalsäure als Hauptproduct, aber daneben auch Mononitroptalsäure, Dinitrobenzoësäure (1.3.5) und

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 76.

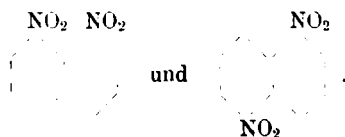
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 202, 224.

Pikrinsäure. Aus diesem Verhalten lässt sich doch kein bündiger Schluss ziehen betreffs der Stellung der Nitrogruppen im  $\beta$ -Dinitronaphtalin; denn aus der gleichzeitigen Bildung der Mono- und Dinitrophtalsäure sowie der Pikrinsäure geht unzweideutig hervor, dass eine directe Nitrierung durch die Salpetersäure stattgefunden hat.

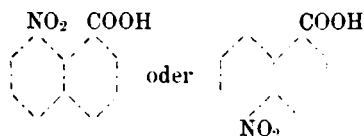
Eine andere Ansicht über die Constitution des  $\beta$ -Dinitronaphtalins ist schon längst von Atterberg<sup>1)</sup> ausgesprochen, der durch Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das  $\beta$ -Dinitronaphtalin theils  $\delta$ -Trichlornaphtalin, theils  $\zeta$ -Dichlornaphtalin erhalten hat. Nun hat sowohl das  $\delta$ -Trichlornaphtalin wie das  $\zeta$ -Dichlornaphtalin alle Chloratome in  $\alpha$ -Stellungen und zwar das  $\zeta$ -Dichlornaphtalin ein Chloratom in jedem Benzolring. Für das  $\zeta$ -Dichlornaphtalin hat man die Wahl




und in Folge dessen für das  $\beta$ -Dinitronaphtalin zwischen



Nach diesem Verhalten zu schliessen, muss demnach auch der Mononitro- $\alpha$ -naphtoësäure vom Schmp. 215<sup>o</sup> eine der Formeln



zukommen.

Der Umstand, dass bei der Reduction der Nitrosäure sich ausnehmend leicht ein Anhydrid bildet, das von mir Amido- $\alpha$ -naphtoid genannt worden ist und das durch die Formel  $C_{10}H_6$   am einfachsten ausgedrückt werden kann, spricht sehr zu Gunsten der ersteren von den obigen Formeln. Eine Anhydridbildung zwischen zwei in benachbarten  $\alpha$ -Stellungen stehenden Gruppen scheint nämlich, nach der jetzigen Auffassung der Naphtalinformel, wohl möglich. Dagegen bietet die andere Formel keinen Grund für eine solche im Moleküle stattfindende Anhydridbildung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1732. 1734.

Durch dieses Verhalten gewinnt die von Atterberg vertretene Ansicht über die Constitution des  $\beta$ -Dinitronaphtalins und des  $\zeta$ -Dichlornaphtalins viel an Stärke.

Früher (l. c.) habe ich auch versucht, die Nitrosäure durch Kaliumpermanganat zu oxydiren, was insofern kein günstiges Resultat gegeben, als kein einheitliches Product erhalten wurde, sondern mehrere, worunter auch eine Oxyphthalsäure, deren Bildung ich damals als eine Stütze für die Ansicht erachtet habe, dass die Carboxyl- und Nitrogruppen in demselben Benzolring stehen. Vielleicht lässt sich jedoch die Entstehung der Oxyphthalsäure besser in der Weise erklären, dass ein Ueberschuss an Natronlauge in schon gebildeter Nitrophthalsäure den Austausch der Nitrogruppe gegen eine Hydroxylgruppe veranlasst hat. In diesem Falle würde die Oxyphthalsäurebildung gerade für die Stellung der Nitro- und Carboxylgruppen in verschiedenen Benzolkernen sprechen.

Es mag bei dieser Gelegenheit nicht unerwähnt bleiben, dass nach Ladenburg<sup>1)</sup> das aus dem  $\beta$ -Dinitronaphtalin erhaltene Diamin sich dem Benzaldehyd gegenüber als ein Orthodiamin verhält, wesshalb auch Ladenburg es als ein  $\alpha\beta$ -Diamin ansieht. Wahrscheinlich wird sich jedoch ein ( $\alpha_1\text{-}\alpha_1$ )-Diamin in derselben Weise, d. h. wie ein Orthoderivat verhalten, weil auch hier die beiden Substituenten sehr nahe bei einander stehen.

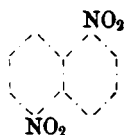
Die Mononitro- $\alpha$ -naphthoësäure vom Schmp. 239° ist von Graeff<sup>2)</sup> mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung sowie mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.12 oxydirt worden, und hat er dabei eine Mononitrophthalsäure vom Schmp. 212° erhalten, in welcher die beiden Carboxyl- und die Nitrogruppe die Stellungen 1 . 2 . 3 einnehmen. Um womöglich die Carboxylgruppe in der Nitronaphtoësäure durch eine Nitrogruppe zu substituiren, habe ich die Säure längere Zeit mit einem Ueberschusse von Salpetersäure vom spec. Gew. 1.3 erhitzt, bis sich alles gelöst hatte. Nach dem Erkalten wurde nun mit Wasser verdünnt, wobei ein Niederschlag von Krystallnadeln herausfiel. Beim Digeriren mit Sodalösung blieb ein Theil des Niederschlages ungelöst zurück und zeigte nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 211—212°. Es war also das  $\alpha$ -Dinitronaphtalin, das nach Beilstein und Kurbatow<sup>3)</sup> bei 211°, nach Aguiar<sup>4)</sup> bei 216° schmelzen soll, und dessen Constitution man durch die Formel

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1650.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 1127.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 202, 219.

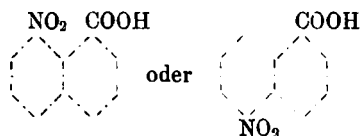
<sup>4)</sup> Diese Berichte V, 372.



auszudrücken gewohnt ist. Dem gegenüber sind Beilstein

und Kurbatow (l. c., nach denen zwar die beiden Nitrogruppen in verschiedenen Benzolkernen stehen müssen, geneigt, die Möglichkeit einzuräumen, dass die eine Nitrogruppe in  $\beta$ -Stellung eingetreten ist, was doch hinfällig erscheint, nachdem Atterberg<sup>1)</sup> aus dem  $\alpha$ -Dinitronaphtalin das  $\gamma$ -Dichlornaphtalin erhalten hat, worin nach Cleve<sup>2)</sup> die beiden Chloratome unzweifelhaft  $\alpha$ -Stellungen einnehmen.

Die hier in Rede stehende Nitro- $\alpha$ -naphtoësäure hat daher auch ihre Substituenten in  $\alpha$ -Stellungen und muss somit entweder



sein. Die erste Formel besitzt, wie oben gezeigt wurde, aller Wahrscheinlichkeit nach die Nitrosäure vom Schmp. 215°, also bleibt für die vom Schmp. 239° nur die letztere übrig, was wiederum die alten Formeln des  $\alpha$ -Dinitronaphtalins und des  $\gamma$ -Dichlornaphtalins bestätigt.

Die beiden von mir dargestellten Mononitro- $\alpha$ -naphtoësäuren haben also ihre Nitrogruppen in  $\alpha$ -Stellungen und ihre beiden Substituenten in verschiedenen Benzolkernen. Die Säure vom Schmp. 215° wird weit leichter als die Säure vom Schmp. 239° durch Salpetersäure in ein Dinitronaphtalin übergeführt, was natürlich auf die gegenseitige Stellung der Nitro- und Carboxylgruppe zurückzuführen ist.

Die Monochlor- $\alpha$ -naphtoësäure vom Schmp. 245° erhält man leicht, wie früher<sup>3)</sup> angegeben, durch Einleiten von Chlorgas in eine mit etwas Jod versetzte Eisessiglösung der  $\alpha$ -Naphtoësäure. Bei Behandlung der aus der Nitrosäure vom Schmp. 239° erhaltenen Amidosäure mit Kupferchlorür nach der Methode von Sandmeyer<sup>4)</sup> wurde eine Chlornaphtoësäure erhalten, die in weissen Nadeln vom Schmp. 244° sublimierte und daher mit der eben genannten identisch war. Das Chloratom nimmt also in dieser Säure dieselbe Stelle ein wie die Nitrogruppe in der betreffenden Nitrosäure, und sie ist mit demselben Rechte wie diese ein ( $\alpha_1$ - $\alpha_2$ )-Derivat.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1188.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1734.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 1604.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVII, 1633, 2650.

Die vorstehende Monochlor- $\alpha$ -naphto $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ ure wurde in rauchender Salpeters $\ddot{a}$ ure gel $\ddot{o}$ st, und aus dieser L $\ddot{o}$ sung schieden sich allm $\ddot{a}$ hlich prismatische Nadeln aus, die nach Umkrystallisiren aus Alkohol bei 224—225 $^{\circ}$  schmolzen. Beim Schmelzen trat Zersetzung ein.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_5Cl \cdot NO_2COOH$
	I.	II.	
C	52.3	—	52.5 pCt.
H	2.8	—	2.4 »
N	—	6.0	5.6 »

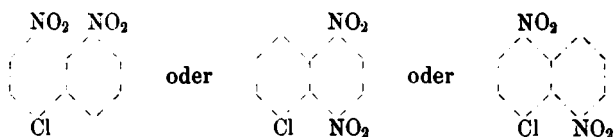
Der Aethyl $\ddot{a}$ ther dieser S $\ddot{a}$ ure krystallisirte aus Alkohol in harten, tafelf $\ddot{o}$ rmigen Krystallen vom Schmp. 121 $^{\circ}$ .

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5ClNO_2COOC_2H_5$
C	55.4	55.8 pCt.
H	3.9	3.6 »

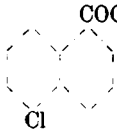
Neben der Monochlor-mononitro- $\alpha$ -naphto $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ ure bildete sich bei einem Versuche, wo etwas st $\ddot{a}$ rker erhitzt wurde, auch ein indifferenter K $\ddot{o}$ rper, der aus Alkohol in goldgelben, gl $\ddot{a}$ nzenden Nadeln krystallisirte, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 175 $^{\circ}$  schmolzen. Die Zusammensetzung entsprach der eines Chlordinitronaphtalins.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5Cl(NO_2)_2$
N	11.0	11.1 pCt.

Das s. g.  $\beta$ -Dinitrochlornaphtalin schmilzt nach Atterberg <sup>1)</sup> bei 180 $^{\circ}$ , und trotz des etwas niedrigeren Schmelzpunktes scheint das meingie damit identisch zu sein. Aus diesem  $\beta$ -Dinitrochlornaphtalin hat nun Atterberg <sup>2)</sup> das  $\delta$ -Trichlornaphtalin erhalten, dessen Chloratome s $\ddot{a}$ mtlich  $\alpha$ -Stellungen einnehmen. Dementsprechend muss also das  $\beta$ -Dinitrochlornaphtalin entweder



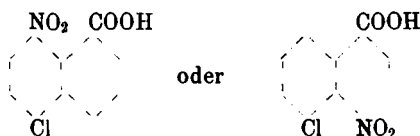
sein. Die letzte Formel kommt jedoch hier nicht in Betracht, weil das Ausgangsmaterial, die Chlor- $\alpha$ -naphto $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ ure, mit gr $\ddot{o}$ sster Wahr-

scheinlichkeit die Zusammensetzung  hat. Die Monochlor-

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 928.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1733, 1735.

mononitro- $\alpha$ -naphtoësäure muss also nach einer der Formeln



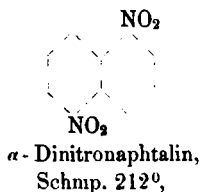
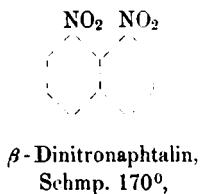
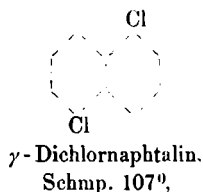
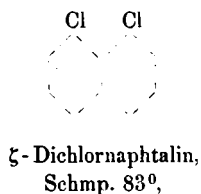
zusammengesetzt sein. Um zwischen diesen zu entscheiden, habe ich die Säure mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung reducirt, wobei eine Amidosäure erhalten wurde, die schon beim Erwärmen mit Alkohol vollständig in ein indifferentes Anhydrid übergang. Diese Verbindung krystallisirte aus Alkohol in goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 270.

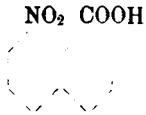
	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5Cl$	$\begin{matrix} \text{NH} \\ \vdots \\ \text{CO} \end{matrix}$
Cl	17.2	17.4 pCt.	

Diese leichte Anhydridbildung scheint mir die gestellte Frage in der Weise zu beantworten, dass die Amido- und Carboxylgruppe in benachbarten  $\alpha$ -Stellungen stehen, was zur Annahme der ersten der obigen Formeln führen muss.

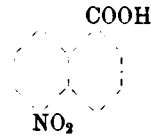
Die hier stattfindende Anhydridbildung ähnelt völlig der oben bei der Nitronaphtoësäure vom Schmp. 215<sup>0</sup> geschilderten, und, weil die drei  $\alpha$ -Stellungen der Chlornitronaphtoësäure, unabhängig von dem  $\zeta$ -Dichlornaphtalin, nur mit Beihülfe des  $\delta$ -Trichlornaphtalins nachgewiesen sind, finde ich in diesem Verhalten eine Bestätigung der oben behaupteten Constitution dieser Nitrosäure.

Fasst man nun alles zusammen, so kann man wohl mit Recht sagen, dass die bis jetzt bekannten Thatsachen am besten durch folgende Structurformeln ihre Erklärung finden:

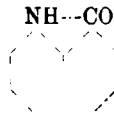




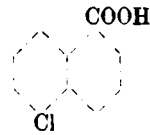
Nitro- $\alpha$ -naphthoësäure,  
Schmp. 215°,



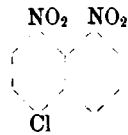
Nitro- $\alpha$ -naphthoësäure,  
Schmp. 239°,



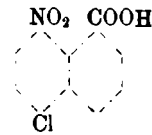
Amido- $\alpha$ -naphthoid,  
Schmp. 180—181°,



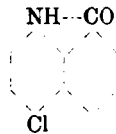
Chlor- $\alpha$ -naphthoësäure,  
Schmp. 245°,



$\beta$ -Dinitrochloronaphthalin,  
Schmp. 175° (180°),



Chlornitro- $\alpha$ -naphthoësäure,  
Schmp. 224—225°,



Chloramido- $\alpha$ -naphthoid.  
Schmp. 270°.

Wie man sieht, bringen die alten Namen der Naphtalinderivate zuweilen den Nachtheil mit sich, dass Verbindungen, die dieselbe Constitution haben, verschieden bezeichnet werden, wie z. B. das  $\zeta$ -Dichlornaphtalin und das  $\beta$ -Dinitronaphtalin.

Upsala, Universitätslaboratorium, November 1885.