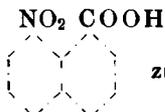


240. A. G. Ekstrand: Untersuchungen über Naphtoësauren.

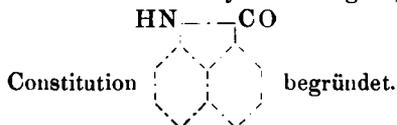
[Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. April.)

Früher¹⁾ habe ich über zwei Mononitro- α -naphtoësauren berichtet, von denen die eine ihren Schmelzpunkt bei 215° hat, und die laut einer späteren Mittheilung²⁾ ihre beiden Substituenten in zwei benachbarten α -Stellungen haben muss. Es kommt ihr deshalb die Formel



zu. Bei der Reduction dieser Säure mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung entsteht eine Amidosäure, die sehr leicht in ihr inneres Anhydrid übergeht, was also für dies Anhydrid die



Wie man sieht, ist dieser Vorgang ganz analog der Bildung von Carbostyryl aus *o*-Amidozimmtsäure. Um diese Aehnlichkeit auch in der Sprache hervortreten zu lassen, schlage ich für den Körper den Namen Naphtostyryl vor statt des früher angewandten Amido-naphtoid. Das Naphtostyryl enthält somit drei geschlossene Ringe, von denen der eine fünfgliedrig ist; seine Derivate können natürlich, so weit es angeht, aus den entsprechenden Derivaten der Nitro-naphtoësaure dargestellt werden. Die Nitrosäure selbst erleidet jedoch bei Einwirkung kräftiger Reagentien, z. B. starker Salpetersäure, leicht eine Zersetzung, indem die Carboxylgruppe abgespalten wird und eine Nitrogruppe statt deren hineintritt, wie ich auch früher (l. c.) hervor-gehoben habe.

In der Hoffnung, höher nitrirte α -Naphtoësauren zu bekommen, trug ich die Mononitro- α -naphtoësaure vom Schmelzpunkt 215° portionenweise in eine abgekühlte Mischung von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure unter Umschütteln ein. Es löste sich hierbei Alles auch ohne Erwärmen auf, und nach einigen Stunden hatten sich grosse Krystalle abgesetzt, die von der Mutterlauge getrennt wurden. Sie waren unlöslich in Ammoniak und wurden in kochendem Eisessig gelöst, woraus beim Erkalten grosse, gelbliche Prismen vom Schmelzpunkt 212—213° anschossen.

	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₅ (NO ₂) ₃
N	16.15	15.96 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 73.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2881.

Dieser Analyse zufolge und wegen seiner völligen Indifferenz gegen Alkalien war der Körper ein Trinitronaphtalin und zwar das sogen. β -Trinitronaphtalin, dessen Schmelzpunkt nach Beilstein und Kuhlberg¹⁾ bei 213°, nach Aguiar²⁾ bei 218° liegt. Die Angabe der Ersteren wird also durch meinen Versuch bestätigt.

Obwohl sich bei dem eben genannten Versuche als Hauptproduct ein höher nitrirtes Naphtalin ergab, habe ich doch ausserdem in sehr kleiner Menge eine Trinitro- α -naphtoësäure isoliren können.

Trinitro- α -naphtoësäure vom Schmelzpunkt 283°.

Die salpeterschwefelsaure Mutterlauge von dem ausgeschiedenen Trinitronaphtalin wurde mit viel Wasser gefällt, der Niederschlag gewaschen und nachher mit Ammoniak digerirt, worin sich ein Theil mit braunrother Farbe löste. Die ammoniakalische Lösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure gefällt und der entstandene harzige Niederschlag in warmem Alkohol gelöst; aus der gesättigten Lösung krystallisirten bald beim Erkalten grosse, breite, meistens keilförmig zugespitzte Nadeln von brauner Farbe, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 283° schmolzen.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_4(N O_2)_3COOH$
	I.	II.	
C	—	42.92	42.99 pCt.
H	—	2.28	1.63 »
N	13.88	—	13.68 »

Die Ausbeute an dieser Säure war bei dem von mir angewandten Verfahren sehr gering. Die Säure hatte einen intensiv bitteren Geschmack, so dass schon die leiseste Spur davon einen lange andauernden Ekel hervorrief.

Mononitro- α -naphtoësäure vom Schmelzpunkt 215° und rauchende Chlorwasserstoffsäure.

Die Nitrosäure wurde mit einem Ueberschuss an rauchender Chlorwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre gegen zwei Stunden auf 140—150° erhitzt. Das Rohr war dann im oberen Theile mit langen, feinen Nadeln erfüllt, während die Chlorwasserstoffsäure eine braungelbe Farbe angenommen hatte. Beim Oeffnen des Rohres war ein ziemlicher Druck bemerkbar; der Inhalt, der deutlich nach Naphtalin roch, wurde mit viel Wasser versetzt und der Niederschlag mit Wasser gewaschen und nachher mit Ammoniak digerirt. Die vorher erwähnten Krystallnadeln blieben dabei unverändert zurück und wurden

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 169, 96.

²⁾ Diese Berichte V, 375.

zu weiterer Reinigung mit heissem Alkohol, worin sie schwer löslich waren, gewaschen und schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt. Daraus wurde die Verbindung in goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 264—265° erhalten.

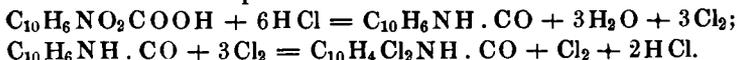
	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{10}H_4Cl_2NH.CO$
C	—	—	55.46	55.46 pCt.
H	—	—	2.63	2.10 »
Cl	31.41	—	—	29.83 »
N	—	6.09	—	5.88 »

Die zu den Analysen 1 und 2 benutzte Substanz stammte aus einer Bereitung, die zur Analyse 3 aus einer anderen.

Die Ausbeute an diesem Dichlornaphtostyryl war sehr gut, und es muss entschieden als das Hauptproduct der Reaction angesehen werden. Es ist dies eine sehr eigenthümliche und bis jetzt wahrscheinlich selten beobachtete Wirkungsweise der Chlorwasserstoffsäure, die dem schon längst bekannten Verhalten des Chlor- und Bromwasserstoffs gegenüber dem Chinon an die Seite zu stellen ist. Chlor- und Bromwasserstoffsäure geben nämlich mit dem Chinon chlor- und bromsubstituirtes Hydrochinon, wie nach einander Wöhler¹⁾, Wichelhaus²⁾, Levy und Schultz³⁾ und Sarauw⁴⁾ gezeigt haben. Dieser Vorgang kann aus mehreren Gründen nicht als eine einfache Addition von Chlor- oder Bromwasserstoff aufgefasst werden, sondern muss vielmehr in zwei Phasen gedacht werden,

die erste reducirend: $C_6H_4O_2 + 2HCl = C_6H_4(OH)_2 + Cl_2$,
 die zweite chlorirend: $C_6H_4(OH)_2 + Cl_2 = C_6H_3Cl.(OH)_2 + HCl$.

Dass Chlor- und Bromwasserstoff unter Umständen nur reducirend einwirken, haben Levy und Schultz und Sarauw (l. c.) beim Einwirkenlassen von Chlor- oder Bromwasserstoff auf Tetrachlorchinon gefunden, indem sie dabei Tetrachlorhydrochinon bekamen. Das Brom wurde dabei in Freiheit gesetzt, aber es muss dahingestellt bleiben, ob auch das Chlor frei wurde, wenigstens wurde es nicht bei dem Versuche deutlich constatirt. Man kann sich in analoger Weise vorstellen, dass auch bei der Nitro- α -naphtoësäure die Reaction in zwei Stufen verläuft:



Wenn nun das Dichlornaphtostyryl das einzige Reactionsproduct gewesen wäre, hätte man natürlich beim Oeffnen des Rohres freies Chlor finden müssen; dem war aber nicht so, denn der Rohrinhalt

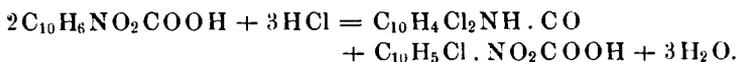
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 51, 155.

²⁾ Diese Berichte XII, 1500.

³⁾ Diese Berichte XIII, 1427.

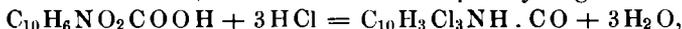
⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 209, 99.

gab weder durch seinen Geruch noch durch seine Wirkung auf Jodkaliumstärkepapier die Gegenwart von freiem Chlor an. Das bei der Reaction wahrscheinlich freigewordene Chlor muss daher in irgend einer Weise wieder gebunden worden sein; und ich erwartete zunächst in dem ammoniakalischen Auszuge des Reactionsproductes eine gechlorte Nitronaphtoësäure zu finden gemäss der Gleichung:



Es zeigte sich aber bald, dass die Hauptmasse des durch Chlorwasserstoffsäure erhaltenen Niederschlages aus unveränderter Nitro- α -naphtoësäure bestand, indem sie schon nach einmaligem Lösen in Alkohol als harte obwohl braunroth gefärbte Prismen vom Schmelzpunkte 213° — 214° krystallisirte. Die obige Gleichung war also bei der Reaction nicht in merkbarer Weise zur Geltung gekommen, und man muss wohl daher annehmen, dass neben der Hauptreaction in Folge des Ueberschusses an Chlor tiefere Zersetzungen im Moleküle eingetreten sind, was auch den auffallenden Naphtalingeruch des Rohrinhaltes erklären kann.

Für das theoretische Verständniss des Vorganges wäre es allerdings am einfachsten, wenn ein Trichlornaphtostyryl gebildet wäre:



aber die Analysen haben bei mehreren Versuchen immer ein Dichlornaphtostyryl als Hauptproduct ergeben.

Bei längerem Kochen mit Natronlauge wurde dasselbe gelöst und ging dann wahrscheinlich in die entsprechende Amidosäure über.

Das Naphtostyryl wurde mit Wasser übergossen und darin Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet, wonach auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Chlorgeruches erhitzt wurde; das Product wurde nun mit wenig Alkohol ausgekocht und der Rückstand in Alkohol gelöst, woraus gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 262° krystallisirten.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_2\text{NH}\cdot\text{CO}$
Cl	28.73	29.83 pCt.

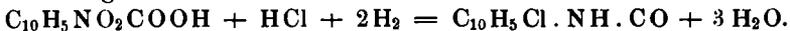
Es war daher unzweifelhaft dasselbe Dichlornaphtostyryl, das bei der Einwirkung von Salzsäure auf die Nitro- α -naphtoësäure entstanden war; doch war es sehr schwer, durch directes Einwirken von Chlorgas ein reines Product zu bekommen, wie aus der Chlorbestimmung hervorgeht, während Salzsäure und Nitrosäure mit einem Schlage ein reines Dichlorderivat geben.

Die Neigung des Chlorwasserstoffs, in Reaction mit der Nitro- α -naphtoësäure zu treten, ist sehr ausgeprägt und giebt sich auch kund bei den Versuchen, die Nitrosäure mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure zu reduciren, indem ich dabei gechlorte Naphtostyryle erhalten habe.

Schliesslich habe ich auch die Nitrosäure in Alkohol gelöst und nach Zusatz von Zinn und rauchender Chlorwasserstoffsäure die Lösung auf dem Wasserbade erhitzt; schon während des Kochens und noch mehr nach dem Erkalten schieden sich kleine, gelbe Nadeln aus, die in Ammoniak unlöslich waren und nach Umkrystallisiren aus Alkohol gegen 251° schmolzen.

	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₅ Cl.NHCO
Cl	17.98	17.44 pCt.

Dieses Product war jedoch nicht rein, weil der Schmelzpunkt nach erneutem Umkrystallisiren nicht hinreichend scharf ausfiel (255° bis 264°). Es war vielleicht ein Gemisch mehrerer Monochlorverbindungen; die Schmelzpunkte der bis jetzt bekannten Mono- und Dichlor- und Bromderivate sind nämlich einander ziemlich gleich. Immerhin beweisen die Versuche zur Genüge, dass der Chlorwasserstoff auch ohne Druck und sogar in alkoholischer Lösung gleichzeitig reducirend und chlorirend auf die Nitro- α -naphtoësäure einwirkt. Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung mit rauchender Chlorwasserstoffsäure allein ohne Zinn war keine Einwirkung zu sehen, wenigstens trat dieselbe sehr langsam ein, was mich zu der Annahme geführt hat, dass das Zinn die Reaction einleitet und fördert, und dies im Sinne der Gleichung



Ob auch der Bromwasserstoff gegen die hier in Rede stehende Nitro- α -naphtoësäure ein ähnliches Verhalten zeigt, ist noch nicht untersucht worden.

Wahrscheinlich giebt es auch andere Nitroverbindungen, die einer gleichen Einwirkung des Chlorwasserstoffs unterworfen sind, ja es steht wohl zu erwarten, dass die Constitution hier eine Rolle spielt, und es wäre gewiss der Mühe werth, den oben geschilderten Vorgang auch auf andere Nitrokörper auszudehnen.

Monobrommononitro- α -naphtoësäure vom Schmp. 260°.

Die α -Naphtoësäure wurde in Eisessig gelöst und zur heissen Lösung Brom im Ueberschuss gesetzt, wonach die Erhitzung einige Zeit fortgesetzt wurde. Beim Erkalten erstarrte die Lösung krystallinisch, und die ausgepresste Krystallmasse wurde aus Alkohol umkrystallisirt, wobei die Monobrom- α -naphtoësäure in weissen Nadelchen anschoss, die bei 246° schmolzen; der Schmelzpunkt dieser Säure ist von Haussmann ¹⁾ zu 242° angegeben.

Diese Bromnaphtoësäure wurde mit rauchender Salpetersäure übergossen, wobei eine sehr heftige Einwirkung stattfand. Das erhaltene

¹⁾ Diese Berichte IX, 1518.

Product wurde auf das Saugfilter genommen und mit Ammoniak, worin es zum grössten Theil löslich war, erwärmt. Das Ammoniumsalz war ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und krystallisirte in glänzenden Blättern. Die ammoniakalische Lösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure gefällt und der Niederschlag erst mit wenig warmem Alkohol gewaschen und nachher in mehr Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung krystallisirten kleine, gelbliche Prismen, die nach mehrmaligem Auswaschen mit heissem Alkohol bei 260° schmolzen.

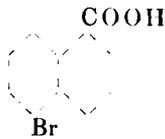
	Gefunden	Ber. f. $C_{10}H_5BrNO_2COOH$
Br	27.03	27.08 pCt.

Monobromnaphlostyryl.

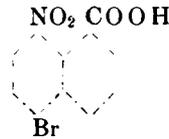
Durch Reduction der obigen Bromnitrosäure mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung und Ausfällung mit Essigsäure wurde eine Amidosäure erhalten, die durch Kochen mit Alkohol in ihr inneres Anhydrid überging. Das Monobromnaphlostyryl krystallisirte aus Alkohol in braunfarbigen Nadeln vom Schmp. 257°.

	Gefunden	Ber. f. $C_{10}H_5BrNH.CO$
N	5.82	5.64 pCt.

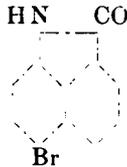
Nimmt man für die Brom- α -naphtoësäure dieselbe Constitution an wie für die unter ganz denselben Verhältnissen erhaltene Chlor- α -naphtoësäure, was wohl gerechtfertigt ist, so müssen die hier genannten Verbindungen durch folgende Constitutionsformeln repräsentirt werden ¹⁾.



Monobrom- α -naphtoësäure
vom Schmp. 246°



Bromnitro- α -naphtoësäure
vom Schmp. 260°



Bromnaphlostyryl
vom Schmp. 257°.

Dibromnaphlostyryl

wurde erhalten, indem ein grosser Ueberschuss an Brom auf in Wasser suspendirtes Naphtostyryl lange und unter Erwärmen auf dem

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2887.

Wasserbade einwirkte. Nachdem zuletzt das freie Brom mit Schwefeldioxyd entfernt war, wurde das Product mit kochendem Alkohol ausgewaschen und der Rückstand in mehr Alkohol gelöst, woraus die Verbindung in goldgelben Nadeln vom Schmp. 268—270° krystallisirte.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_4Br_2NH.CO$
Br	50.19	48.93 pCt.

Die Verbindung war ziemlich löslich in heissem Eisessig.

Acetonaphtostyryl.

Die Amido- α -naphtoösäure wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid übergossen und auf dem Wasserbade erhitzt, wobei Lösung bald erfolgte. Nach dem Erkalten krystallisirten feine Nadeln aus, die von der Mutterlauge getrennt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Verbindung schoss daraus in langen, weissen, haarfeinen Nadeln an, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 125° schmolzen.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{10}H_6N.C_2H_3O.CO$
C	—	74.39	73.93 pCt.
H	—	5.14	4.26 »
N	7.27	—	6.66 »

Die Verbindung scheint trotz des constanten Schmelzpunktes etwas unverändertes Naphtostyryl enthalten zu haben.

Dibromacetonaphtostyryl.

Das vorstehende Dibromnaphtostyryl wurde mehr als 5 Stunden mit einem Ueberschuss an Essigsäureanhydrid unter Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten der Lösung krystallisirten kleine, gelbe Nadeln, die durch Auskochen mit Alkohol gereinigt wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 185°.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_4Br_2N.C_2H_3O.CO$
N	4.02	3.79 pCt.

Das Naphtostyryl ähnelt, wie schon bemerkt, in seiner Bildungsweise dem Carbstyryl oder dem Oxindol, und es lässt sich vielleicht daraus eine Base darstellen, ähnlich dem Chinolin oder dem Indol. Doch besteht insofern ein Unterschied zwischen dem Naphtostyryl und den genannten Lactamverbindungen, als in jenem durch die Gegenwart des Naphtalinrestes das Molekül weniger reactionsfähig und so zu sagen starrer wird. Weitere Versuche werden wahrscheinlich zeigen, wie weit sich die gedachte Aehnlichkeit wirklich erstreckt.

Oxy- α -naphthoësäure.

Die aus der Mononitro- α -naphthoësäure vom Schmelzpunkt 215° erhaltene Amidosäure wurde diazotirt, was in zweierlei Weise geschehen kann. Entweder wurde die Amidosäure mit einem Molekül Salpetersäure und Wasser zu einem Brei verrührt und salpetrige Säure unter Abkühlung mit Schnee eingeleitet; die Masse wurde hierdurch dünnflüssiger, ohne sich auch bei lange fortgesetztem Einleiten der salpetrigen Säure zu lösen; nach Filtriren und Waschen mit kaltem Wasser wurde der Rückstand durch gelindes Erwärmen mit viel Wasser gelöst und die Lösung nöthigenfalls filtrirt; das bräunliche Filtrat wurde jetzt auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich unter Entwicklung von Stickstoff eine Masse farbloser, verfilzter Nadelchen ausschied. Oder, und diese Methode giebt eine grössere Ausbeute und ein reineres Product, die Amidosäure wurde in der nöthigen Menge schwacher Kalilauge gelöst und etwas mehr als 1 Molekül Kaliumnitrit der Lösung hinzugefügt; diese Lösung wurde langsam und unter stetem Rühren in sehr verdünnte mit Eis oder Schnee gekühlte Schwefelsäure eingegossen; man erhält so eine klare Lösung, die beim Kochen dieselbe Verbindung wie vorher abscheidet. Diese ist jedoch zum grössten Theile unlöslich in Ammoniak und also keine Säure, sondern das dem Naphstoyril entsprechende Lacton. Dieses wurde nun mit schwacher Kalilauge längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, wobei es allmählich in Lösung ging. Durch Chlorwasserstoffsäure wurde daraus die Oxynaphthoësäure gefällt; der Niederschlag wurde in Aether gelöst und blieb beim Verdunsten des Aethers als warzenförmige Aggregate feiner Nadelchen zurück, die besonders nach dem Trocknen eine grünlich gelbe Farbe hatten und bei 169° schmolzen.

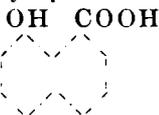
	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6OH \cdot COOH$
C	70.17	70.21 pCt.
H	4.61	4.25 »

Die Säure war fast zerfliesslich in Alkohol und Aether und löste sich auch leicht in Wasser. Wegen der leichten Anhydridbildung beim Entstehen des Lactons war es zu erwarten, dass auch die Säure Wasser leicht abspalten würde; das scheint aber nicht der Fall zu sein. denn aus der alkoholischen Lösung, die zumal stark gekocht war, wurde die Säure unverändert mit dem Schmelzpunkt 169° erhalten. Beim Schmelzen scheint indessen eine Anhydridbildung, wenigstens theilweise, einzutreten, indem die [nach dem Schmelzen wieder erstarrte Säure einen niedrigeren Schmelzpunkt, gegen 130°, besass.

Das Calciumsalz der Säure ist sehr leicht löslich in Wasser.

Mit Eisenchlorid giebt die Lösung des Calciumsalzes einen violetten Niederschlag.

Die Constitution dieser Oxynaphtoësäure ist durch die Formel



auszudrücken.

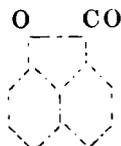
Naphtolacton.

Das auf die oben erwähnte Weise erhaltene Lacton wurde in schwachem Weingeist gelöst und krystallisirte daraus in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 108°. Es war etwas weniger löslich in Alkohol und Aether als die Oxysäure und krystallisirte aus einer concentrirten Lösung in Alkohol als zolllange, harte Nadeln, aus Aether in dicken Tafeln, löste sich auch leicht in Schwefelkohlenstoff und sublimirte beim Erhitzen in farblosen Nadeln gleichfalls vom Schmelzpunkt 108°.

Die Verbindung war unlöslich in Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O} \cdot \text{CO}$
	I.	II.	
C	77.76	77.82	77.64 pCt.
H	4.21	3.95	3.53 »

Dem Lacton kommt die Constitution



zu.

Monobromnaphtolacton.

Das Naphtolacton wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und etwas Jod nebst Brom im Ueberschuss zugesetzt; die Lösung wurde nachher gelinde erwärmt, wobei sich Bromwasserstoff reichlich entwickelte. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs wurde das Product mit Alkohol ausgekocht, weil es darin sehr schwerlöslich war, und der Rückstand in heissem Eisessig gelöst; beim Erkalten füllte sich die Lösung mit kleinen, weissen Nadeln, die nach erneutem Umkrystallisiren bei 192° schmolzen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{BrO} \cdot \text{CO}$
Br	32.67	32.13 pCt.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Upsala. Universitätslaboratorium, im April 1886.