

Lösung auf ein geringes Volum eingeengt. Das Amidoxim krystallisirt aus dieser Lösung in zu Rosetten vereinigten Nadeln; es lässt sich auch aus Alkohol umkrystallisiren und wird aus diesem Lösungsmittel in Gestalt eines weissen Krystallpulvers gewonnen.

Es giebt mit Fehling'scher Lösung eine braune Färbung, mit Kupfersulfat den oben erwähnten Niederschlag. Der Schmelzpunkt liegt bei 156°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₆	72	45.85	46.05	—
H ₁₁	11	7.01	7.23	—
N ₃	42	26.76	26.39	26.30
O ₂	32	20.38	—	—
	157	100.00		

In naher Beziehung zu den vorstehend angeführten Verbindungen stehen die von J. Tafel¹⁾ im letzten Hefte dieser Berichte beschriebenen Pyrrolidonderivate.

435. Oscar Jolles: Ueber α - und β -Naphtylglycin und deren Derivate.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium des Hrn. Prof. E. Lippmann.]

(Eingegangen am 15. August.)

Vor längerer Zeit war es Hrn. Prof. E. Lippmann gelungen, aus dem Nitrosophenylglycin durch Reduction mit Zink und Essigsäure eine Verbindung zu isoliren, welche in ihrem Verhalten, Schmelzpunkt und Eigenschaften sich vollkommen identisch mit der von Elbers und Fischer aus der Phenylhydrazinglyoxylsäure²⁾ erhaltenen Phenylhydrazidoessigsäure erwies. Es lag nun nahe, diese Untersuchungen auch auf die Naphtylreihe auszudehnen und mit dieser Aufgabe wurde ich betraut. Wie ich aus dem letzten Hefte der Berichte ersah, hatte Hr. Bischoff in seiner interessanten Abhandlung über die Piperazine — eine Arbeit, die in ihren Zielen und Zwecken vollständig abseits von der meinigen lag — die Darstellung des α -Naphtylglycins gestreift und freut es mich zu constatiren, dass die

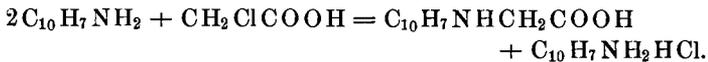
¹⁾ Diese Berichte XXII, 1860.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 352 und diese Berichte XVII, 577.

von ihm bei dieser Verbindung gefundenen wesentlichen Resultate mit den meinigen vollkommen übereinstimmen. Da meine Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, so beschränke ich mich derzeit auf die vorläufige Mittheilung der wichtigsten Ergebnisse zur Wahrung der bezüglichen Rechte und behalte mir vor, demnächst eine ausführlichere Darstellung dieser sowie der weiteren Resultate folgen zu lassen.

α -Naphtylglycin.

Diese Verbindung wurde durch Erhitzen von 2 Moleküle α -Naphtylamin mit 1 Molekül Monochloressigsäure in wässriger Lösung erhalten. Die Reaction verlief gemäss der Gleichung:



Das Erhitzen auf dem Sandbade wurde so lange fortgesetzt, bis die am Boden angesammelte, geschmolzene Masse ein krystallinisches Aussehen anzunehmen begann. Hierauf wurde mit Natronlauge ausgekocht, von dem ausgeschiedenen Naphtylamin abfiltrirt, das Filtrat mit Aether zur Befreiung von den geringen Mengen des in Lösung gegangenen Naphtylamins ausgeschüttelt und die vom Aether abgetrennte Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Verjagung des Aethers erwärmt. Nach dem Erkalten wurde dieselbe mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, wodurch eine Abscheidung des α -Naphtylglycins erfolgte. Dasselbe wurde aus Weingeist umkrystallisirt und lieferte schöne, glitzernde, weisse Nadeln, die an der Luft einen Stich in's Violette annahmen. Die Substanz schmilzt bei $197-198^\circ\text{C}$., ist in Wasser unlöslich, nahezu unlöslich in Aether, löslich in Alkohol und Eisessig. Mit Platinchlorid liefert sie in concentrirter Salzsäure gelöst ein gut charakterisirtes Chloroplatinat. Die Analyse ergab Zahlenwerthe, welche für die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCH}_2\text{COOH}$ scharf stimmten.

Das Silbersalz dieser Säure wird durch Versetzen des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat, Absaugen etc. dargestellt. Es fällt in silberglänzenden Blättchen, die sich an der Luft langsam schwärzen, wird beim Erhitzen unter Silberspiegelbildung reducirt und hat die Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCH}_2\text{COOH} + 1\text{aq}$. Auch das Bleisalz ist gut gekennzeichnet. Es ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus demselben in rosenrothen Krystallen.

β -Naphtylglycin.

Das β -Naphtylglycin lässt sich nicht unmittelbar auf demselben Wege erhalten wie das α -Naphtylglycin. Bringt man nämlich 2 Moleküle β -Naphtylamin mit einer wässrigen Lösung 1 Moleküls Monochloressigsäure zusammen und kocht das Gemisch auf dem Wasser-

bade oder Sandbade auf, so scheidet sich am Boden des Kolbens eine geschmolzene dunkle Masse ab, die, durch rasche Filtration von der oberen klaren Flüssigkeit getrennt, durch Umkrystallisiren aus Weingeist oder käuflichem Benzol eine in kanariengelben Nadeln krystallisirende Verbindung lieferte, deren Schmelzpunkt bei 114 bis 115° C. lag und deren Analyse darauf hindeutete, dass sie die Zusammensetzung eines Naphtylglylcin-Naphtylamins, $C_{10}H_7NHCH_2COOH$. $C_{10}H_7NH_2$, haben dürfte. Kocht man diese Verbindung mit Salzsäure, so wird dieselbe in salzsaures Naphtylamin und β -Naphtylglycin gespalten. Es wurde daher zur Gewinnung des β -Naphtylglycins die geschmolzene Masse mit Salzsäure versetzt, mit Natronlauge neutralisirt und das Natronsalz von dem ausgeschiedenen β -Naphtylamin abfiltrirt. Letzterer muss jedoch mehrere Male mit kaltem Wasser ausgewaschen werden, da es hartnäckig grössere Mengen des Natronsalzes des Glycins zurückhält. Das Filtrat wurde mit Aether zur Absonderung des in Lösung gegangenen β -Naphtylamins ausgeschüttelt, von letzterem abgetrennt, zur Entfernung desselben auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das ausgeschiedene β -Naphtylglycin wurde abfiltrirt und aus Wasser umkrystallisirt. Es krystallisirt in mikroskopischen Krystallen, die bei 134—135° C. schmelzen, in Weingeist, Alkohol und Aether sowie Eisessig leicht löslich sind und deren Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_7NHCH_2COOH$ entsprechen.

Das Silbersalz dieser Verbindung ist schlecht charakterisirt, indem es sich schon beim Trocknen an der Luft zersetzt.

α -Nitrosonaphtylglycin.

Zur Darstellung dieser Verbindung versetzte ich eine in Eis gekühlte Lösung des Ammonsalzes des α -Naphtylglycins mit der quantitativen berechneten Menge salpetrigen Natriums und fügte solange unter fortwährendem Umschütteln tropfenweise verdünnte, kalte Essigsäure hinzu, als noch eine Fällung entstand. Diese Verbindung ist sehr empfindlicher Natur und konnte im analysenreinen Zustande noch nicht erhalten werden. Die geringsten Mengen derselben geben mit Mineralsäuren eine blaue Färbung. Ausserdem zeigt diese Verbindung mit Phenol und Schwefelsäure in ausgezeichneter Weise die Liebermann'sche Farbenreaction, die Reduction derselben mit Zinkstaub und Essigsäure lässt sich nicht durchführen, dagegen mit Zinnchlorür und verdünnter Salzsäure und erhält man hierbei ein gut charakterisirtes Zinndoppelsalz.

β -Nitrosonaphtylglycin.

Ich erhielt diese Verbindung, indem ich β -Naphtylglycin in verdünnter Salzsäure löste und zur gut gekühlten Lösung unter bestän-

digem Umschütteln solange eine gut gekühlte Natriumnitritlösung hinzu gab, bis keine Fällung mehr entstand. Diese Verbindung zeichnet sich vor der analogen α -Verbindung durch grössere Beständigkeit aus und lässt sich aus verdünntem Weingeist oder Methylalkohol in röthlich gefärbten Blättchen, deren Zersetzungspunkt bei 125—126° C. liegt, umkrystallisiren.

Die weiteren Ergebnisse dieser Untersuchung, insbesondere die Reduction der Nitroverbindungen zu Hydrazinen etc. sollen einer späteren Mittheilung vorbehalten sein.

Wien, im August 1889.

496. J. Bechhold: Umwandlung von Benzolazoresorcinäthern in Oxyhydrochinonderivate.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium No. DCCXXXVII.]

(Eingegangen am 30. Juli.)

Um zu Derivaten des Oxyhydrochinons zu gelangen, habe ich, auf Veranlassung von Hrn. Dr. W. Will, den Dimethyläther des Benzolazoresorcins als Ausgangspunkt dargestellt.

Es war zu erwarten, dass dieser Körper bei der Reduction den Dimethyläther des *p*-Amidoresorcins liefere und dieses sich durch Oxydation in das Methoxychinon überführen lassen werde. — Aus dem Methoxychinon werden durch Reductionsmittel leicht Derivate des Oxyhydrochinons erhalten¹⁾.

Das Benzolazoresorcin, dessen Darstellung von Will und Pukall²⁾, später von Kostanecki³⁾ beschrieben ist, besteht zum grössten Theil aus der Paraverbindung $C_6H_3(OH)(OH)\overset{1}{N} = NC_6H_5$. — Doch kommt daneben eine kleine Menge eines Isomeren vor, welches nach den genannten Autoren als die Orthoverbindung anzusehen ist⁴⁾.

Um den Dimethyläther des *p*-Benzolazoresorcins zu erhalten, muss man den Farbstoff von seinem Isomeren befreien, da die entsprechenden Dimethyläther sich nicht, wie dies bei den Diäthyläthern der Fall ist, durch fractionirte Krystallisation trennen lassen. — Zur Trennung der Isomeren wurde die von Will und Pukall angegebene Methode benutzt⁴⁾.

1) Schweitzer, Inaugural-Dissertation, Berlin 1888.

2) Diese Berichte XX, 1121.

3) Diese Berichte XXI, 3119.

4) Diese Berichte XX, 1122.