

Das jodwasserstoffsäure Coniin schmilzt bei 165°. Die daraus dargestellte Jodcadmiumverbindung (C₈H₁₇N.HJ)₂CdJ₂ bei 118° C.; angegeben 117—118° C.

Das bromwasserstoffsäure Coniin zeigt den Schmp. 211° C.; angegeben 207° C.

Das saure weinsäure Coniin schmilzt bei 54° C.; angegeben 56° C.

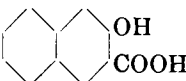
Organ. Laborat. der Techn. Hochschule Berlin.

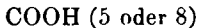
481. H. Gradenwitz: Zur Kenntniss der β -Oxynaphtoösäure vom Schmelzpunkt 216°.


(Eingegangen am 13. August.)

Vor etwa anderthalb Jahren habe ich mich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann mit der näheren Erforschung der β -Oxynaphtoösäure vom Schmp. 216° beschäftigt. Seitdem sind über diese Säure mehrere Veröffentlichungen von anderer Seite theils erfolgt¹⁾, theils in Aussicht gestellt²⁾, so dass ich mich darauf beschränken kann, hier ganz kurz einige der auch in meiner Inaugural-Dissertation³⁾ niedergelegten Ergebnisse mitzutheilen.

Was zuerst die Constitution der β -Oxynaphtoösäure vom Schmp. 216° anbetrifft, so ist dieselbe bereits durch die Arbeiten von Schmid¹⁾,

Schöpf¹⁾ und Kostanecki¹⁾ als  bestimmt worden.

Von den einzigen dagegen sprechenden Thatsachen, welche Hosaeus  (5 oder 8).

zur Vertheidigung seiner Constitution  angiebt, wurde

die Oxydation zu Hemimellithsäure durch Schmid und Schöpf widerlegt. Um auch die andere, die Reduction zu α -Naphtoösäure, zu widerlegen, habe ich nach der Vorschrift von Hosaeus die Hydroxylgruppe mittelst Phosphorpentachlorid durch Chlor ersetzt und dann mit Natriumamalgam reducirt. Hierbei bildet sich allerdings, wie Hosaeus angiebt, eine bei etwa 160° schmelzende Säure; dieselbe ist aber nicht α -Naphtoösäure, sondern, wie auch bei der leichten

¹⁾ Schöpf, diese Berichte 25 b, 2741; 26 a, 1121. Hosaeus, diese Berichte 26 a, 665. Schmid, diese Berichte 26 a, 1114. Hirsch, diese Berichte 26 a, 1176. v. Kostanecki, diese Berichte 26 c, 2897.

²⁾ Robertson, Journ. f. prakt. Chem. 1893, 23.

³⁾ Inaug.-Dissert. Rostock 1893 (Berlin bei Gustav Schade).

Reducirbarkeit der Naphtoösauren durch Natriumamalgam ¹⁾ nicht anders zu erwarten war, eine hydrirte β -Naphtoösaure. Dass α -Naphtoösaure nicht vorlag, ergab sich unzweideutig daraus, dass die entstandene Säure, in Chloroform gelöst, chloroformische Bromlösung sofort entfärbte, während die α -Naphtoösaure in einem Parallelversuch durch einen Tropfen der Bromlösung intensiv gefärbt wurde. Die Analyse sprach für ein Gemisch von Dihydro- und Tetrahydronaphtoösaure.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_7(H_2)CO_2H$.	Procente: C 75.86,	H 5.75.
» » $C_{10}H_7(H_4)CO_2H$.	» » 75.00,	» 6.82.
» » $C_{10}H_7CO_2H$.	» » 76.74,	» 4.65.
Gef.	» » 75.04,	» 6.12.

Es unterliegt demnach wohl keinem Zweifel, dass auch die bei 160° schmelzende Säure, welche Hosaeus erhalten hat und die er nur in Bezug auf den Schmelzpunkt untersuchte, die ebenfalls bei 160° schmelzende Dihydro- β -naphtoösaure war.

Von Derivaten der β -Oxynaphtoösaure vom Schmp. 216° wurden dargestellt die

Monobromoxynaphtoösaure durch Bromiren der in der zehnfachen Menge Eisessig aufgeschwemmten Säure mittelst mit Eisessig verdünnten Broms in ganz geringem Ueberschuss in der Kälte. Die ganze Masse erstarrt breiig und ist gut durchzuarbeiten. Lange, gelbe Nadeln aus Alkohol und Eisessig. Ausbeute 92 pCt. Schmp. $233-235^\circ$ unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, schwer löslich in kaltem Eisessig und in heissem Wasser. Gelbes, schwer lösliches Silber-, Blei- und Baryumsalz.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5Br(OH)(COOH)$.	Procente: Br 29.96.
Gef.	» » 29.81.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat in Sodalösung ergab bromfreie Phtalsäure, die Constitution der Säure ist demnach: α -Brom- β -oxy- β' -carbonsäure, alle Substituenten in demselben Benzolkern.

Monochloroxynaphtoösaure wird erhalten durch Einleiten von Chlor in eine gesättigte Lösung von Oxynaphtoösaure in Eisessig in der Kälte, bis Chlor unabsorbirt entweicht. Man lässt dann nach öfterem Umschütteln einige Zeit stehen und saugt ab. Ausbeute 85 pCt. Schöne gelbe Nadeln vom Schmp. $231-233^\circ$ unter Zersetzung. Löslichkeit und Salze wie bei der Bromverbindung.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5Cl(OH)(COOH)$.	Procente: Cl 15.95.
Gef.	» » 15.63.

Die ebenfalls von mir dargestellten Nitro- und Amidverbindungen der β -Oxynaphtoösaure hat sich Hr. Robertson zur Untersuchung

¹⁾ Baeyer, Ann. d. Chem. 266, 169.

vorbehalten, ich will daher hier nur kurz die von Hrn. Robertson nicht dargestellten Ester anführen.

Der Nitrooxynaphtoësäuremethylester entsteht durch Nitriren des Oxynaphtoësäuremethylesters (durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der β -Oxynaphtoësäure dargestellt) in Eisessiglösung mit der berechneten Menge mit etwas Eisessig verdünnter Salpetersäure vom spec. Gew. 1.38. Die Reaktionsmasse erstarrt breiig, wird abgesaugt und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Ausbeute 85—90 pCt. Schöne gelbe Nadeln aus Eisessig und Methylalkohol. Fast unlöslich in Wasser und kalter Sodalösung. Schmp. 189°. Am schönsten krystallisirt der Ester aus wenig Essigsäureanhydrid in glänzenden gelben Blättchen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5NO_2(OH)CO_2CH_3$.

Procente: C 58.30, H 3.64, N 5.67.

Gef. » » 57.95, » 4.00, » 6.17.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung ergibt Phtalsäure.

Die Reduction mit Zinn und Salzsäure (vom spec. Gew. 1.19) in methylalkoholischer Lösung durch drei- bis vierstündiges Kochen am Rückflusskühler, Filtriren, Entzinnen durch Schwefelwasserstoff und Zersetzen durch Natriumacetat ergab den

Amidooxynaphtoësäuremethylester. Schöne gelbe Nadeln aus Methylalkohol, löslich in Säuren und Basen, sowie in den üblichen Lösungsmitteln, unlöslich in Soda- und Natriumacetatlösung. Schmp. 106°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5NH_2(OH)CO_2CH_3$.

Procente: C 66.36, H 5.07, N 6.45.

Gef. » » 66.38, » 5.42, » 6.52.

Die Oxydation des Amidoesters mit kalt gesättigter Kaliumbichromatlösung in kalter schwefelsaurer Lösung ergab einen

β -Naphtochinoncarbonsäuremethylester, der sich in orangerothern, glänzenden Flittern absetzt, welche ganz an das β -Naphtochinon erinnern. Sie zersetzen sich bei langsamem Erhitzen schon unter 100°, bei schnellerem dagegen bei etwa 120°, ohne zu schmelzen. Sie sind bis auf einen kleinen Gehalt an Cr_2O_3 ganz rein. Unter Berücksichtigung dieses Chromoxydgehaltes, welcher 1.06 pCt. betrug, ergab die Analyse Zahlen, welche für die Formel $C_{10}H_5 : (O)_2 \cdot CO_2CH_3$ stimmen:

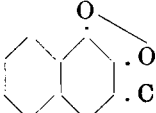
Analyse: Ber. für $C_{10}H_5 : (O)_2 \cdot CO_2CH_3$.

Procente: C 66.67, H 3.70.

Gef. » » 66.20, » 3.96.

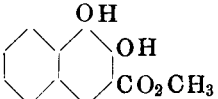
Es ist dies der Ester der ersten bekannten Chinoncarbonsäure der Naphtalinreihe.

Durch diese Oxydation ist auch die Stelle der Amido- und Nitrogruppe im Naphtalinkerne eindeutig bestimmt. Der Chinoncarbon-

säureester hat die Formel , die Amidogruppe

und die Nitrogruppe standen also in Orthostellung zur Hydroxylgruppe.

Durch Erhitzen des Amidooxynaphtoësäureesters mit verdünnter Schwefelsäure entsteht, analog, wie es Robertson bei der freien Säure fand, der Ester der β -Naphthohydrochinoncarbonsäure,

 . Ganz helle, gelbliche Nadeln aus Methylalkohol.

Schmp. 99°. Ausbeute fast quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8(OH)_2CO_2CH_3$.

Procente: C 66.06, H 4.59.

Gef. » » 65.33, » 4.70.

Acetyloxynaphtoësäure entsteht aus der Oxynaphtoësäure durch halbstündiges Erhitzen zum sanften Sieden mit Essigsäureanhydrid im Oelbade am Rückflusskühler, Eingiessen der erkalteten Lösung in Wasser und Zersetzen des Essigsäureanhydrids durch Erhitzen. Beim Erkalten krystallisirt die Säure in farblosen Nadeln heraus. Schmp. 176—177°. Ausbeute 90 pCt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6(OCOCH_3)COOH$.

Procente: C 67.83, H 4.35.

Gef. » » 67.89, » 4.53.

Analog wurde der Acetyloxynaphtoësäuremethylester durch Acetyliren des Methylrestes der Oxynaphtoësäure erhalten. Er bildet prachtvoll seideglänzende Nadeln vom Schmp. 101°.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

482. R. Heuck: Ueber Furalcyanacrylsäure und deren Derivate.

(Eingegangen am 13. August.)

Gelegentlich einer Darstellung des Furalmalonsäurediäthylesters erhielt ich als Nebenproduct eine nicht unbeträchtliche Menge eines Körpers, der beim Ausschütteln des Furalmalonsäureesters mit Aether als in letzterem und in Wasser schwerlösliche Krystallmasse zurückblieb und sich in seinen Eigenschaften wesentlich vom Furalmalonsäureester unterschied, namentlich eine sehr schöne charakteristische