

753. Roscoe-Schorlemmer's Lehrbuch der anorganischen Chemie von H. E. Roscoe und Alexander Classen. I. Bd., 2. Abthlg., 3. Aufl. Braunschweig 1895.
759. Fresenius, C. Remigius. Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 16. Aufl. Braunschweig 1895.
703. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. Lfrg. 49 u. 50. Hamburg u. Leipzig 1895.

Der Vorsitzende:  
C. Liebermann.

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

---

## Mittheilungen.

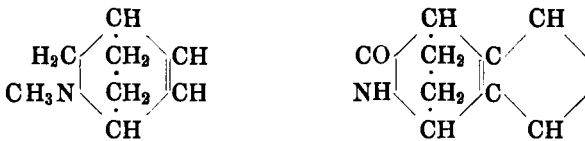
### 377. P. Friedlaender und J. Weisberg: Ueber einige para-substituirte $\alpha$ -Naphtoësäuren.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Karlsruhe.]  
(Eingegangen am 15. Juli.)

Die nachstehende Untersuchung wurde in der Absicht unternommen auf synthetischem Wege zu Körpern zu gelangen, welche die eigenthümliche von Merling im Tropin und Tropicin u. s. w. angenommene Verkettung zweier para-Kohlenstoffatome im Benzolkern zeigen. Nach den gegenwärtig herrschenden Vorstellungen ist die Möglichkeit einer derartigen Bindung für den reducirten Benzolkern unter Beibehaltung der Affinitätsrichtungen der einzelnen Kohlenstoffatome ohne weiteres verständlich, wenn man sich die Resultate der Untersuchungen von Sachse am Modell vor Augen führt. Bekanntlich giebt es für die räumliche Lagerung der Atome des Hexahydrobenzols zwei bevorzugte Configurationen, in welchen keine Ablenkung der Kohlenstoffaffinitäten stattfindet. Die eine, welche je drei Kohlenstoffatome in zwei parallelen Ebenen enthält, lässt eine innere Bindung nach Art des Tropins in der Metastellung zu und es darf angenommen werden, dass diese Lagerung in der Hexahydroisophtalsäure vorliegt, welche nach den Untersuchungen von A. Baeyer und Villinger ein inneres Anhydrid zu bilden im Stande ist.

Die zweite Configuration ermöglicht eine Bindung in der Parastellung; sie ist weniger symmetrisch und wird vermuthlich bei den beständigeren Tetrahydrobenzolderivaten vorhanden sein. Es war deshalb nicht unwahrscheinlich, dass sich aus einer Tetrahydro-1.4.-amidonaphtoësäure durch Wasserstoffabspaltung ein inneres Anhydrid

gewinnen liess, das in seinen Bindungsverhältnissen dem Tropolin an die Seite gestellt werden konnte.



Zu diesem Zwecke stellten wir zunächst die noch unbekannte 1.4-Amidonaphtoësäure dar, deren Gewinnung mit unerwarteten Schwierigkeiten verbunden war und welche sich in ihrem Verhalten sehr auffällig von der *p*-Amidobenzoësäure unterscheidet. Die Hydrirung derselben mit Natriumamalgam erfolgt sehr leicht, doch gelang es uns bisher nicht, die Amidogruppe zu conserviren; als wesentliches Reactionsproduct resultirte vorläufig nur die bereits bekannte Tetrahydronaphtoësäure; doch werden die Versuche noch modificirt fortgesetzt. Wir beschreiben nachstehend die Bildung und Eigenschaften der neu dargestellten Zwischenkörper.

#### 1.4-Nitro-Naphtonitril.

Die Darstellung der Verbindung erfolgte in bekannter Weise durch Einwirkung von Cyankupfer auf die Diazoverbindung der 1.4-Nitronaphtylamins. Wir bemerken hierbei, dass sich letzteres bequemer als durch Nitriren von Acet- $\alpha$ -naphtalid — wobei die Trennung von dem gleichzeitig entstehenden *o*-Nitronaphtylamin etwas umständlich ist — nach den Angaben von Lange durch Nitriren von Naphtyloxaminsäure erhalten lässt. (Die etwas umständliche Vorschrift von Ballo (aus  $\alpha$ -Naphtylamin und Oxaläther) kann wesentlich vereinfacht werden, da die Säure in guter Ausbeute beim Erhitzen von Naphtylamin mit gewöhnlicher krystallwasserhaltiger Oxalsäure auf 140–150° gewonnen wird.

Zur Diazotirung des Nitronaphtylamins ist es nothwendig, dasselbe in fein vertheilten Zustand überzuführen: z. B. durch Lösen im Alkohol und Ausfällen mit Wasser, da die Verbindung zu schwach basisch ist, um sich in der berechneten Menge Salzsäure zu lösen und Krystalle derselben von salpetriger Säure zu langsam angegriffen werden. Die Zersetzung beim Eingiessen in Cuprocyanürcyanaliumlösung erfolgt vollständig bereits in der Kälte. Erwärmen ist überflüssig und für die spätere Reinigung nachtheilig. Der abgeschiedene hellbraune Niederschlag wird durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure gereinigt. Das so erhaltene Product bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 119° und ist für die weitere Verarbeitung rein genug. Völlig rein erhält man es nur durch Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen, mit denen ist es langsam aber unzersetzt in fast

farblosen Nadelchen übergeht, die jetzt den constanten Schmelzpunkt  $133^{\circ}$  zeigen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8NO_2CN$ .

Procente: C 66.67, H 3.03.

Gef. » » 66.55, » 3.00.

1.4-Nitronaphtonitril ist geruchlos, unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig in heissem, gut löslich in Benzol, Essigsäure und Alkohol.

#### 1.4-Amidonaphtonitril.

Zur Reduction des Nitronitrils sind verschiedene Reductionsmittel zulässig; wir blieben bei Anwendung von Zinnchlorür und Salzsäure, nachdem wir constatirt hatten, dass hierbei keine Verseifung zu befürchten ist. Man erhält zunächst das Zinndoppelsalz der Base in weissen Krystallen, welche durch Lösen in wenig Alkohol und Zusatz von viel rauchender Salzsäure in das schwerlösliche Hydrochlorat umgewandelt werden, während alles Zinn in Lösung bleibt. Durch Alkali wird daraus die Base in Freiheit gesetzt und zur Reinigung aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8NH_2CN$ .

Procente: C 78.57, H 3.21, N 16.61.

Gef. » » 78.87, » 3.19, » 16.35.

Amidonaphtonitril ist geruchlos, sehr schwer löslich in Wasser, schwierig in Benzol, Ligroin und Aether, leicht in Chloroform, Alkohol, Eisessig; Schmelzpunkt  $174^{\circ}$ . Sein salzsaures Salz ist ziemlich schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Salzsäure. Das Sulfat ist löslich in Alkohol und Essigsäure, fast unlöslich in Wasser. Die Acetylverbindung krystallisirt aus Eisessig oder Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt  $189.5^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8CN.NH.COCH_3$ .

Procente: N 13.33.

Gef. » » 13.05.

#### 1.4-Chlornaphtonitril.

wurde nach der Sandmeyer'schen Reaction aus der Amidoverbindung dargestellt: krystallisirt aus Essigsäure in langen weissen Nadeln vom Schmp.  $110^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_7Cl.CN$ .

Procente: Cl 18.9.

Gef. » » 18.8.

Etwas löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig.

#### 1.4-Nitronaphtoësäure.

Die mannigfach variirten Versuche, Nitronaphtonitril zu verseifen, ergaben uns Anfangs ein völlig negatives Resultat, sodass wir schon geneigt waren die Substanz den unverseifbaren Nitrilen, über welche

Küster und Stallberg, Ann. 278, 207 berichtet haben, in dieser Hinsicht an die Seite zu stellen. Schwefelsäure in verschiedener Concentration (wässrige, alkoholische und in Mischung mit Eisessig) war bei stundenlangem Kochen ohne Einwirkung, während im Rohr tiefergehende Zersetzung erfolgt. Wässrige Natronlauge liess die Substanz unverändert, während alkoholische allmählich verharzt. Dagegen gelang es verhältnissmässig leicht das Nitril nach der Methode von Radziszewski in

1.4-Nitronaphtoesäureamid,  $C_{10}H_6NO_2CONH_2$  überzuführen.

Man verfährt in folgender Weise.

Nitronaphtonitril wird in der ca. 100fachen Menge Alkohol gelöst, mit wenig Kalilauge versetzt und bei einer Temperatur von etwa  $40^0$  unter kräftigem Durchschütteln allmählich mit dem gleichen Volum einer 3procentigen Wasserstoffsperoxydlösung behandelt. Unter lebhafter Sauerstoffentwicklung ist die Reaction in wenigen Minuten beendet. Das gebildete Nitronaphtoesäureamid wird durch Erwärmen nach Zusatz von wenig Essigsäure in Lösung gebracht und krystallisirt beim Erkalten in schönen gelben Nadeln, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Essigsäure chemisch rein sind.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6NO_2CONH_2$ .

Procente: C 61.11, H 3.7, N 12.9.

Gef. » » 61.03, » 3.9, » 13.3.

Die Verbindung schmilzt bei  $218^0$ . Sie löst sich schwer in heissem Wasser, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Auffallender Weise zeigt auch das Säureamid den gebräuchlichen Verseifungsmitteln gegenüber eine grosse Widerstandsfähigkeit. Säuren in verschiedener Concentration, auch salpetrige Säure, lassen es unangegriffen, desgl. Aetznatron.

Endlich gelang es uns, in kochendem Barytwasser ein Mittel zu finden, welches sowohl Nitronaphtonitril wie Nitronaphtoesäureamid bei längerer Einwirkung zu Nitrosäure verseift. Bei 3- bis 4stündigem Kochen gehen die Substanzen in Lösung, aus welcher sich durch Säuren das Verseifungsproduct abscheidet, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Essigsäure gereinigt wird.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6NO_2COOH$ .

Procente: C 60.8, H 3.22.

Gef. » » 60.5, » 3.60.

1.4-Nitronaphtoesäure ist in heissem Wasser etwas löslich, schwer in Benzol und Ligroin, leicht in Alkohol, Eisessig und Chloroform. Sie krystallisirt aus Alkohol in langen, schwach gelblichen Nadeln vom Schmp.  $220^0$ . Ihre Alkalisalze sind leicht löslich, das Baryumsalze bildet schwer lösliche Kryställchen, Blei- und Kupfersalze sind unlöslich. Der Aethyläther bildet gelbe Nadeln vom Schmp.  $54^0$ .

## 1.4-Amidonaphtoësäure.

Zur Gewinnung dieser Säure gingen wir anfänglich von dem oben beschriebenen Amidonaphtonitril oder von Amidonaphtoësäureamid aus. Letzteres, durch Reduction des Nitroamids mit Zinnchlorür dargestellt, bildet weisse Nadeln, die bei  $175^{\circ}$  unter vorheriger Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{CONH}_2$ .

Procente: N 15.05.

Gef. » » 15.34.

Löslich in heissem Wasser, Alkohol, Ligroïn, schwer in Aether.

Bei den Versuchen, diese Verbindungen zu verseifen, ist man auf die Anwendung von Alkalien angewiesen, da die Amidonaphtoësäure von Säuren ausserordentlich leicht in Naphtylamin übergeführt wird. Alkoholische Kalilauge wirkt erst im Einschmelzrohr bei ca.  $130-140^{\circ}$  (3 Stunden), doch wird hierbei stets ein sehr grosser Theil unter Kohlensäureabspaltung zersetzt, (beim Kochen am Rückflusskühler findet keine Einwirkung statt), besser wirkt Barytwasser, doch wandten wir schliesslich Nitronaphtoësäure als Ausgangsmaterial an und reducirten dieselbe entweder in stark ammoniakalischer Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff unter Erwärmen oder durch Natronlauge und Eisenvitriol. Auch hier ist die Bildung von  $\alpha$ -Naphtylamin nicht ganz zu vermeiden, das der alkalischen Lösung durch Aether entzogen werden kann. Amidonaphtoësäure löst sich schwer in kaltem Wasser, Benzol, Ligroïn, leichter in heissem Wasser, in Alkohol, Eisessig und Aether. Durch schnelles Abkühlen einer heissen wässrigen Lösung erhält man schwach bräunliche Nadelchen, die bei  $177^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{COOH}$ .

Procente: C 70.59, H 4.82, N 7.4.

Gef. » » 70.71, » 4.92, » 7.5.

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, das Ammoniaksalz dissociirt beim Eindampfen seiner Lösung; die Salze der Schwermetalle bilden schwer lösliche, flockige Niederschläge, das Silbersalz zersetzt sich beim Erwärmen.

Auffallend ist die ausserordentliche Zersetzlichkeit der Säure, welche die Gewinnung grösserer Mengen sehr erschwert. Giesst man eine alkalische Lösung in der Kälte in überschüssige verdünnte Salzsäure, so löst sich der zunächst ausfallende, sehr fein vertheilte Niederschlag beim Schütteln wieder auf, während grössere Kryställchen, wie sie sich beim Neutralisiren der Lösungen abcheiden, nur unvollständig aufgenommen werden. Die salzsaure Lösung ist sehr unbeständig. Schon bei längerem Stehen in der Kälte, vollständig bei einmaligem Aufkochen, tritt Kohlensäureentwicklung ein und die Flüssigkeit enthält nur noch salzsaures Naphtylamin. Nicht ganz so

empfindlich ist die wässrige Lösung der freien Säure, doch ist auch hier längeres Erwärmen zu vermeiden.

Mit Essigsäureanhydrid erhielten wir eine gut krystallisierende alkalilösliche Acetylverbindung, mit salpetriger Säure ein Diazo-derivat.

Erwähnt sei hier noch ein Versuch, Amidonaphtoësäure durch Einwirkung von Ammoniak auf 1.4-Chlornaphtoësäure zu gewinnen. Letztere lässt sich leicht durch mehrstündiges Kochen des oben beschriebenen Chlornaphtonitrils mit einer Mischung von 2 Vol. 50procentiger Essigsäure und 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure am Rückflusskühler darstellen, wobei vollständige Verseifung eintritt. Sie bildet weisse Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp.  $210^{\circ}$  und ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Kohlenwasserstoffen, Chloroform, Aether und Wasser schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6Cl.COOH$ .

Procente: C 63.92, H 3.38, Cl 17.16.

Gef. » » 63.61, » 3.41, » 17.04.

Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, die Calcium-, Baryum- und Silbersalze krystallisiren in weissen, schwer löslichen Nadeln. Eisen-, Blei- und Kupfersalze geben unlösliche Niederschläge. Mit concentrirtem Ammoniak lässt sich die Säure ohne Veränderung auf  $200^{\circ}$  erhitzen. Auch Ammoniumcarbonat ist bei  $220^{\circ}$  ohne Einwirkung.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### 378. Fr. Konek von Norwall: Erwiderung.

(Eingegangen am 8. Juli.)

O. Hesse würdigt meine »Ueber Hydrirungsversuche mit Cinchonin« betitelte und in den Monatsh. f. Chem. 16, 298 ff. veröffentlichte Abhandlung einer eingehenden Kritik, deren Richtigkeit ich bestreite, indem ich Folgendes bemerke:

Dass ich bei meinen Versuchen das Zorn'sche »krystallisirte Hydrocinchonin« niemals erhalten, erklärt Hesse ganz richtig aus der abweichenden Beschaffenheit der bezüglichen Ausgangsmaterialien; hierzu bemerke ich, dass auch ich in dem Manuscripte in Parenthese genau dieselbe Erklärung gegeben, den Passus aber als überflüssig später wieder gestrichen habe. — Bei diesen Versuchen habe ich mich ausschliesslich auf rein chemische Thatsachen beschränkt und die optischen Isomeriemöglichkeiten nicht berücksichtigt. Was nun meinen Identitätsbeweis der drei Verbindungen: »Chlorcinchonid, Hydrochlor-