

Der Chinonester bildet orangerothe, flache Nadeln. Er schmilzt bei 139—140°, nachdem bereits von 121° an Zersetzung eingetreten ist. Gradenwitz¹⁾ giebt an, dass er bei langsamem Erhitzen schon unter 100°, bei schnellerem dagegen bei etwa 120° sich zersetze, ohne zu schmelzen.

Er löst sich schwer in Wasser, dagegen leicht in allen organischen Lösungsmitteln. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit dunkelgelber Farbe. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung roth.

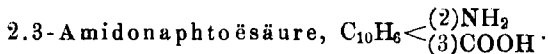
Das Material zu dieser Untersuchung wurde uns durch Hrn. Dr. C. Kolbe in Radebeul freundlichst überlassen, welchem wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Dresden, Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule.

601. Richard Möhlau: Ueber 2.3-Amidonaphtoësäure.

(Eingeg. am 4. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Die Richtigkeit der benachbarten Stellung von Hydroxyl und Carboxyl im Molekül der β -Naphtolcarbonsäure (Schmp. 216°) vorausgesetzt, konnte über den Platz des Carboxyls am einfachsten dadurch entschieden werden, dass man die Hydroxylgruppe gegen Wasserstoff vertauschte. Dies gelang mittels der durch Einwirkung von Ammoniak gebildeten β -Amidonaphtoësäure, welche in β -Naphtoësäure überführbar ist.



Um der Neigung der β -Oxynaphtoësäure, bei der hohen Umwandlungstemperatur und dem durch diese bedingten hohen Druck unter Abspaltung von Kohlensäure in β -Naphtol bezw. β -Naphtylamin überzugehen, zu begegnen, unterwirft man die Säure zweckmässig als neutrales Natriumsalz der Einwirkung des Ammoniaks in concentrirter, wässriger Lösung. Die Versuche, letzteres in Verbindung mit Chlorcalcium oder Chlorzink, oder in condensirter Form zu verwenden, ergaben völlig negative Resultate; eine 35-procentige Ammoniakflüssigkeit lieferte die besten Ausbeuten.

Nach folgendem Verfahren gestaltet sich die Darstellung der Amidonaphtoësäure am vortheilhaftesten.

1 Theil oxynaphtoësaurer Natrium wird mit 6 Theilen Ammoniak von 35 pCt. in einem mit Asbestschnur oder Asbestpappe gedichteten Digestor 12 Stunden hindurch auf 260—280° erbitzt. Das

¹⁾ Diese Berichte 27, 2623.

Reactionsproduct wird darauf zur Vertreibung des Ammoniak auf dem Wasserbade erwärmt, mit kochendem Wasser verdünnt und nach dem Erkalten von nebenbei gebildetem β -Naphtol und β -Naphtylamin durch Filtration getrennt, deren letzte Spuren durch Ausäthern beseitigt werden. Die wässrige Lösung enthält nunmehr die Natriumsalze gebildeter Amidosäure und unveränderter Oxysäure. Sie wird zum Sieden erhitzt und mit Salzsäure übersättigt. Nach dem Erkalten filtrirt man die ausgeschiedene Oxysäure ab und entzieht sie der Lösung vollständig durch Aether. Beim Eindampfen derselben krystallisirt das farblose salzsaure Salz der Amidosäure aus. Will man die freie Amidosäure direct gewinnen, so versetzt man die Lösung mit Natriumacetat. Man erhält sie alsdann in Form eines gelben, krystallinischen Niederschlages. Die Ausbeute schwankt zwischen 40 und 50 pCt.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle erscheint die β -Amidonaphtoëssäure in messingglänzenden, gelben Blättchen vom Schmp. 214° ¹⁾.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_9NO_3$.

Procente: C 70.6, H 4.8, N 7.5.

Gef. » » 70.4, » 5.1, » 7.7.

Sie ist unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Durch Kochen mit concentrirter Natronlauge wird sie in 2.3-Oxynaphtoëssäure verwandelt. Sie ist mit keiner der von Ekstrand beschriebenen Amidonaphtoëssäuren identisch.

Mit Säuren und Alkalien bildet sie gut krystallisirende Salze.

Das Chlorhydrat und das Sulfat krystallisiren in farblosen, glänzenden, prismatischen Nadeln von mittlerer Löslichkeit in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Die Alkalisalze und das Ammonsalz sind schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_6(NH_2)COONa$, erhält man beim Eindunsten einer wässrigen Lösung von 3 Theilen Amidonaphtoëssäure und 1 Theil Natriumbicarbonat im Exsiccator in Form glänzender, einen Stich ins Gelbe zeigender Blättchen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_9NO_2Na$.

Procente: Na 11.0.

Gef. » » 10.9.

Die übrigen Metallsalze sind durch Schwerlöslichkeit bezw. Unlöslichkeit ausgezeichnet.

Das Eisenoxydulsalz, $H_2N.C_{10}H_6.COO.Fe.OOC.C_{10}H_6.NH_2$, fällt als gelber Niederschlag bei der Vereinigung einer Lösung des Natriumsalzes mit Ferrosulfat aus.

¹⁾ Hiernach ist die Angabe in diesen Berichten 26, 3067 zu corrigiren.

Dasselbe wurde zuerst in goldgelben, glänzenden Blättchen bei der Aufarbeitung eines Einschlusses von 1 Theil Oxynaphtoëssäure mit 6 Theilen Ammoniakflüssigkeit beobachtet, bei welchem im Laufe des Erhitzens die Dichtung des eisernen Digestors nachgegeben hatte. Der Digestorinhalt bildete eine dunkelgelbe, blättrige Krystallmasse, welche nach einander mit verdünnter Natronlauge, Wasser, verdünnter Salzsäure, Wasser ausgekocht wurde. Der getrocknete Rückstand wurde hierauf mit Methylalkohol extrahirt. Er bildete nunmehr goldgelbe Blättchen, welche beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure eine Lösung gaben, die auf Zusatz von Ferricyankalium einen starken blauen Niederschlag lieferte, während mit Ferrocyanalium nur eine geringe Blaufärbung entstand.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{16}N_2O_4Fe$.

Procente: N 6.5, Fe 13.1.

Gef. » » 6.5, » 13.3.

Die methylalkoholische gelbe Lösung besass starke grüne Fluorescenz und schied nach genügendem Einengen verfilzte, gelbe Nadelchen ab, deren Schmelzpunkt oberhalb 300° liegt.

Die Ergebnisse der Analyse und die Eigenschaften des Körpers deuten auf ein



Analyse: Ber. für $C_{21}H_{13}NO$.

Procente: C 85.4, H 4.4.

Gef. » » 85.1, » 4.8.

Es ist schwer löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Alkalien und Säuren. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit orangefarbener Farbe und grüner Fluorescenz.

Seine Entstehung ist offenbar auf eine Condensation von durch Einwirkung von Oxynaphtoëssäure auf Amidonaphtoëssäure bzw. β -Naphthylamin entstandener 2-Dinaphthylamin-3-mono- oder -dicarbonsäure zurückzuführen, da, als gleiche Moleküle 2.3-Oxy- und Amidonaphtoëssäure mit der gleichen Menge Ammoniak von 35 pCt. und der vierfachen Menge Chlorzink im geschlossenen Rohr 12 Stunden lang auf 260 — 280° erhitzt wurden, bei der Aufarbeitung des Reactionproductes sich das Dinaphtacridon neben β -Dinaphthylamin vorfand.

Acetylamidonaphtoëssäure, $C_{10}H_6(NH.COCH_3)COOH$, durch Erhitzen von Amidonaphtoëssäure mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid gewonnen, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Prismen und schmilzt bei 238° .

Amidonaphtoëssäureäthylester, $C_{10}H_6(NH_2)COOC_2H_5$, erhält man durch 6stündiges Kochen von 5 g Amidosäure, 45 g conc. Schwefelsäure und 200 g absol. Alkohol. Nach dem Erkalten über-

sättigt man mit Natriumbicarbonatlösung, saugt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser aus, schüttelt ihn unter gelindem Erwärmen nochmals mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung, extrahirt den Ester mit Aether, dunstet die ätherische Lösung nach dem Trocknen über Chlorcalcium ab und krystallisirt den zurückbleibenden Ester unter Zuhülfenahme von Thierkohle aus verdünntem Alkohol um.

Er bildet gelbe, glänzende Nadeln, schmilzt bei 115—115.5°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in den organischen Solventien.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}NO_2$.

Procente: N 6.5.
Gef. » » 6.6.

Umwandlung der 2.3-Amidonaphtoësäure in β -Naphtoësäure.

Die mineralsauren Salze der β -Amidonaphtoësäure lassen sich leicht in die entsprechenden Salze der Diazonaphtoësäure überführen.

Amidonaphtoësäuresulfat wurde in absolutem Alkohol gelöst und eiskalt mit einem geringen Ueberschuss von Isoamylnitrit versetzt. Die Lösung färbte sich roth und schied auf genügende Zugabe wasserfreien Aethers das

Diazonaphtoësäuresulfat, $C_{13}H_6(N_2 \cdot HSO_4)COOH$.

in farblosen, glänzenden, prismatischen Nadeln ab. Dieselben lassen sich aus Alkohol, in dem sie ziemlich schwer löslich sind, umkrystallisiren, ohne Veränderung zu erleiden.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_8N_2SO_6$.

Procente: N 9.5.
Gef. » » 9.6.

Das Diazosulfat wurde in absolutem Alkohol gelöst und die kalte Lösung nach Gattermann's Methode mit Kupferpulver versetzt. Es stellten sich lebhaft Stickstoffentwicklung und Aldehydbildung ein. Die Reactionsflüssigkeit wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, darauf vom Kupfer und Kupfersulfat abfiltrirt, mit Thierkohle entfärbt und heiss mit dem vierfachen Volumen Wasser versetzt. Beim Erkalten schieden sich gelblich gefärbte Nadeln ab, die in verdünnter Natriumbicarbonatlösung aufgenommen wurden. Zugabe von Salzsäure rief in der klaren, filtrirten Lösung nummehr einen farblosen Niederschlag hervor, welcher nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol die β -Naphtoësäure in prismatischen Krystallen vom Schmp. 181—182° lieferte.

Den Herren S. Robertson, A. Schmidt, Dr. A. Münch und Dr. F. Kriebel danke ich bestens für die Hülfe, welche sie mir bei Ausführung der beschriebenen Versuche geleistet haben.

Dresden. Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule.