

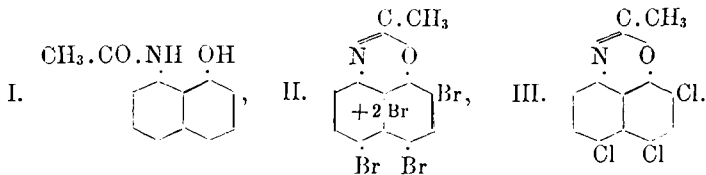
694. Fr. Fichter und Theodor Kühnel:
Zur Kenntnis des *peri*-Amino-naphthols.

[II. Mitteilung.]

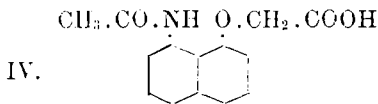
(Eingegangen am 4. Dezember 1909.)

In Fortsetzung der früher¹⁾ beschriebenen Versuche über die Abkömmlinge des *peri*-Aminonaphthols haben wir zunächst das Studium der Ringschlüsse in der *peri*-Stellung wieder aufgenommen.

Es ist seinerzeit gezeigt worden, daß die Einwirkung von Brom auf 8-Acetaminonaphthol-1 (I.) zur Bildung eines *peri*-Oxazolderivats, des Tribrom- μ -methyl-naphtho-*peri*-oxazol-dibromids (II.) führt. Einen ähnlichen Ringschluß kann man, wengleich weniger glatt, durch die Einwirkung von Chlor erzielen, indem beim Einleiten von Chlorgas in eine Acetonlösung von 8-Acetaminonaphthol-1 Trichlor- μ -methyl-naphtho-*peri*-oxazol (III.) als krystallinischer Niederschlag ausfällt.



Dagegen gelang es nicht, einen anderen Ringschluß zu verwirklichen: die durch Einwirkung einer alkalischen Lösung von 8-Acetaminonaphthol-1 auf Chlor-essigsäure erhaltene 8-Acetaminonaphthoxy-essigsäure-1 (IV.),



ist nicht dazu zu bringen, analog der 1-Acetamino-2-naphthoxyessigsäure²⁾ unter Verseifung der Acetylgruppe ein Anhydrid zu bilden. Offenbar liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim *peri*-Naphthylendiamin, das nach F. Sachs³⁾ keine Siebenringe in *peri*-Stellung schließt.

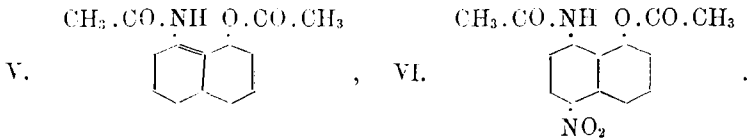
Eine zweite Reihe von Versuchen beschäftigt sich mit einerstellungsfrage. Die Konstitution des durch die Einwirkung von Salpetersäure auf 8-Acetaminonaphtholacetat-1 (V.) erhaltenen Mononitro-körpers ist früher durch die Formel VI. wiedergegeben worden, ohne

¹⁾ Fichter und Gageur, diese Berichte **39**, 3331 [1906].

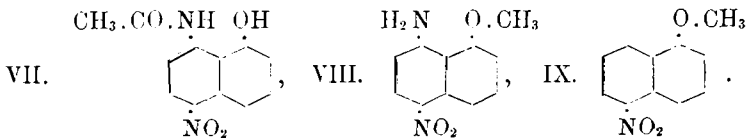
²⁾ F. Spitzer, diese Berichte **34**, 3201 [1901].

³⁾ Ann. d. Chem. **365**, 53 [1909].

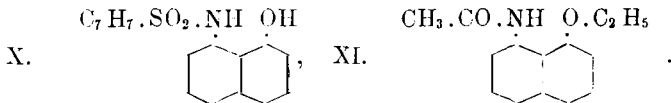
daß ein genügender Beweis für die Stellung der Nitrogruppe erbracht wurde.



Diese Lücke haben wir durch folgende Beobachtungen ausgefüllt: Wenn man das aus dem 8-Acetamino-nitro-naphtholacetat durch Verseifung leicht darstellbare 8-Acetamino-nitro-naphthol-1 (VII.) mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung behandelt, so entsteht unter Abspaltung der Acetylgruppe der 8-Amino-5-nitro-naphthol-methyläther-1 (VIII.), der beim Diazotieren und Verkochen mit Alkohol unter Eliminierung der Aminogruppe den bisher unbekanntem 5-Nitro-naphthol-methyläther-1 (IX.) vom Schmp. 97° liefert. Genau derselbe Methyläther wird durch Methylieren von 5-Nitronaphthol-1 erhalten, während der 4-Nitronaphtholmethyläther bei 83° schmilzt. Die Stellung der Nitrogruppe ist damit im Sinne der ursprünglichen Formel bewiesen, und es bestätigt sich die frühere Annahme, daß im 8-Acetaminonaphtholacetat-1 die Salpetersäure auf der Seite der Acetaminogruppe eingreifen müsse¹⁾.



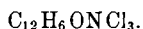
Der letzte Teil unserer Untersuchung betrifft die Herstellung einiger weiterer Derivate zur Charakterisierung des *peri*-Aminonaphthols, von welchem das 8-Tolylsulfamino-naphthol-1 (X.) und der 8-Acetamino-naphthol-äthyläther-1 (XI.) genannt seien.



¹⁾ Nitriert man unter den von uns früher angewandten Bedingungen α -Naphthol-acetat, so entsteht hauptsächlich Dinitro-naphthol, indem infolge des Eintritts der Nitrogruppen die Abspaltung des Acetyls sehr erleichtert wird. Daneben erhält man untergeordnete Mengen von 2-Nitro-naphthol-acetat (5%). Würde bei der Nitrierung des 8-Acetaminonaphtholacetats-1 die Reaktion analog verlaufen, so wäre als Produkt ein 8-Acetamino-2,4-dinitronaphthol und nicht ein 8-Acetamino-mononitro-naphthol-acetat zu erwarten.

Trichlor- μ -methyl-naphtho-*peri*-oxazol.

Man löst 10 g 8-Acetaminonaphthol-1 in 100 g Aceton und leitet so lange Chlorgas ein, bis sich die Menge des allmählich unter Selbsterwärmung ausfallenden grünlichen, krystallinischen Niederschlags nicht mehr vermehrt. Der getrocknete Körper bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, schwach grünlich gefärbte Nadeln, die unter 300° nicht schmelzen. Ein Überschuß von Chlorgas wirkt zerstörend, aber gegen Alkali ist das Oxazol beständig.



Ber. C 50.27, H 2.11, N 4.90, Cl 37.12.

Gef. » 50.23, 49.98, » 2.27, 2.32, » 5.09, 5.00, » 36.69, 36.98.

8-Acetamino-naphthoxy-essigsäure-1.

Man mischt 10 g 8-Acetaminonaphthol-1 mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 5.2 g Monochloressigsäure, läßt nach Verdrängung der Luft durch einen Leuchtgasstrom die Lösung von 8 g Kaliumhydroxyd in 200 ccm Wasser zufließen und kocht etwa 10 Stunden lang am Rückflußkühler. Beim Ansäuern der heißen Lösung¹⁾ fällt die 8-Acetaminonaphthoxyessigsäure-1 als krystallinischer Niederschlag aus, der aus Eisessig lange, weiße Nadeln vom Schmp. 245° bildet. Die Säure ist gegen konzentrierte heiße Laugen und gegen heiße 50-prozentige Schwefelsäure vollkommen beständig.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 64.82, H 5.06, N 5.41.

Gef. » 64.86, 64.60, » 5.23, 5.10, » 5.25.

Kupfersalz. Es fällt in Form sehr feiner, blaßblauer Nadelchen aus einer mit Ammoniak neutralisierten Lösung beim Zusatz von Kupfersulfatlösung aus.

$(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N})_2\text{Cu}$. Ber. Cu 10.97. Gef. Cu 10.72, 10.73.

8-Acetamino-5-nitro-naphthol-1.

Die frühere Schmelzpunktsangabe ist unrichtig. Der Körper färbt sich wohl bei 192° dunkler, doch tritt das wirkliche Schmelzen erst bei 240° ein.

8-Acetamino-5-nitro-4-benzolazo-naphthol 1.

Durch Kombination von diazotiertem Anilin mit einer alkoholisch-alkalischen Lösung von 8-Acetamino-5-nitronaphthol-1 entstanden, bildet der Azokörper, aus Alkohol krystallisiert, dunkelrote, metallglänzende, körnige Aggregate vom Zersetzungspunkt 220°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 61.66, H 4.03, N 16.03.

Gef. » 61.32, 61.41, » 4.33, 4.08, » 15.76, 15.82.

¹⁾ Aus kalter alkalischer Lösung erhält man beim Ansäuern eine dicke, weiße Gallerte, die nur langsam krystallinisch wird.

8-Amino-5-nitro-naphthol-methyläther-1.

6 g 8-Acetamino-5-nitronaphthol werden in 30 ccm 10-prozentiger Natronlauge gelöst, mit 150 ccm Wasser verdünnt und in einer Stöpselflasche mit 6.3 g Dimethylsulfat geschüttelt; zum Schluß wird noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Der ausgeschiedene Methyläther bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, große, gefiederte, lanzettförmige, rötlichbraune Krystalle und schmilzt bei 193°. Er ist in Wasser etwas, in verdünnten Säuren leichter löslich, färbt einen Wollfaden gelb und zeigt in konzentrierter Schwefelsäure blaugrüne Fluorescenz.

. $C_{11}H_{10}O_3N_2$. Ber. C 60.55, H 4.58, N 12.84.
Gef. » 60.29, » 4.69, » 12.82.

5-Nitro-naphthol-methyläther-1.

I. Aus 8-Acetamino-5-nitronaphthol-methyläther-1: Man diazotiert in eiskalter, absolut-alkoholischer, mit konzentrierter Schwefelsäure angesäuerter Lösung sorgfältig mit Äthylnitrit, erhitzt auf dem Wasserbad, bis kein Diazokörper mehr nachweisbar ist, und läßt nach dem Vertreiben des Alkohols den dunkel gefärbten Rückstand mit schwach alkalisch gemachtem Wasser stehen, bis er körnig geworden ist. Der getrocknete Niederschlag wird hierauf mit Petroläther extrahiert und das Produkt abwechselnd aus Petroläther und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 96—97°. Ein Gemisch mit dem nach der zweiten Methode dargestellten Präparat zeigt keine Schmelzpunktsdepression.

$C_{11}H_9O_3N$. Ber. C 65.04, H 4.43, N 6.91.
Gef. » 65.05, » 4.59, » 7.12.

II. Aus 5-Nitronaphthol-1: Aus dem nach Nietzki und Zübelen¹⁾ dargestellten 5-Nitronaphthylamin-1 vom Schmp. 118° gewinnt man durch Diazotieren und Verkochen in schwefelsaurer Lösung das 5-Nitronaphthol-1²⁾, das aus Wasser in kleinen, roten Nadeln vom Schmp. 171° krystallisiert. Nach der üblichen Methode mit Dimethylsulfat erhält man daraus den Methyläther, der aus verdünntem Methylalkohol lange, goldgelbe Nadeln vom Schmp. 97° bildet.

$C_{11}H_9O_3N$. Ber. C 65.04, H 4.43, N 6.91.
Gef. » 65.10, 65.18, » 4.49, 4.64, » 7.13, 6.96.

Nitrierung von α -Naphthol-acetat.

Man läßt zu 200 ccm Salpetersäure ($d = 1.38$) unter Eiskühlung langsam 10 g α -Naphtholacetat, gelöst in wenig Eisessig, unter Umschütteln zufließen

¹⁾ Diese Berichte **22**, 451 [1889].

²⁾ Kaufler und Bräuer, diese Berichte **40**, 3271 [1907].

und bekommt einen Krystallbrei, aus dem sich 60% reines 2,4-Dinitro-naphthol-1 vom Schmp. 138° isolieren lassen, während als alkalionlösliches Produkt, neben unangegriffenem α -Naphtholacetat, in einer Ausbeute von 5% 2-Nitro-naphtholacetat-1 vom Schmp. 118° gewonnen wird.

8-Tolylsulfamino-naphthol-1.

Man erwärmt ein Gemisch gleicher Gewichtsmengen von *peri*-Aminonaphtholsulfat, *p*-Toluolsulfochlorid und entwässertem Natriumacetat unter Zusatz von etwas Eisessig auf dem Wasserbad und krystallisiert das in einer Ausbeute von 80% durch Wasser abgeschiedene Produkt aus verdünntem Alkohol. Es bildet breite, glänzende, weiße Schuppen vom Schmp. 189° und löst sich nur in sehr verdünnten Laugen, da schon bei mäßiger Konzentration die Alkalisalze unlöslich ausfallen.

$C_{17}H_{15}O_3NS$. Ber. C 65.12, H 4.83, N 4.48, S 10.23.
Gef. » 64.93, 64.89, » 5.01, 4.95, » 4.43, 4.56, » 10.34.

Bei der Kombination mit diazotiertem Anilin entsteht ein Gemisch von Azo- und Disazokörpern.

S-Acetaminonaphthol-äthyläther-1.

Man erhitzt Acetaminonaphthol in einer Leuchtgas-Atmosphäre mit 10-prozentiger Kalilauge und Äthyljodid auf dem Wasserbad am Rückflußkühler und krystallisiert den erhaltenen Äthyläther aus verdünntem Alkohol; er bildet breite, glänzende, weiße Blättchen vom Schmp. 154°

$C_{14}H_{15}O_2N$. Ber. C 73.31, H 6.61, N 6.11.
Gef. » 73.34, » 6.85, » 6.31, 6.18.

Basel, November 1909, Universitätslaboratorium I.

695. Emil Fischer und Andreas Luniak: Synthese von Polypeptiden. XXXII. Derivate des *l*-Prolins und des Phenyl-alanins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. Dezember 1909.)

Synthetisch ist bisher nur ein krystallisiertes Dipeptid des Prolins erhalten worden: das inaktive Prolyl-alanin, das bei Einwirkung von Ammoniak auf α, δ -Dibromvaleryl-alanin entsteht¹⁾. Ferner sind von E. Fischer und G. Reif²⁾ die Anhydride des *l*-Prolyl-

¹⁾ E. Fischer und U. Suzuki, diese Berichte **37**, 2845 [1904].

²⁾ Ann. d. Chem. **363**, 118 [1908].