

Wir haben die Substanz direkt zur Darstellung des *holo-chinoiden* Perchlorats in der eben ausreichenden Menge 70-prozentiger Unterchlorsäure gelöst und das neue Salz durch vorsichtigen Eiszusatz gefällt. Es gleicht vollkommen den übrigen Perchloraten, bildet schokoladenbraune, glitzernde Kryställchen, in kaltem Wasser wenig, leicht unter Zersetzung in heißem löslich. Diese Lösungen sind gelblich-blutrot, während die Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure und 70-prozentiger Unterchlorsäure in dicker Schicht dunkelgrün, in dünner rosa gefärbt sind. Wie die Analyse der exsiccator-trocknen Substanz ergab, ist das Salz wasserfrei.

$C_{13}H_{10}NSClO_5$. Ber. C 47.63, H 3.05.

Gef. » 47.96, » 3.39.

Das halbchinoides Perchlorat des 3-Methoxy-phenazthioniums ist schon von Pummerer und Gaßner¹⁾ beschrieben. Langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Kochen der Lösung entsteht unter Verseifung der Methoxyl-Gruppe Phenazthion.

Lausanne, 8. Februar 1915. Organ. Laborat. der Universität.

42. P. Friedlaender und S. Littner: Über 12- und 21-Amino-naphthoesäure

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Technischen Hochschule zu Darmstadt.]

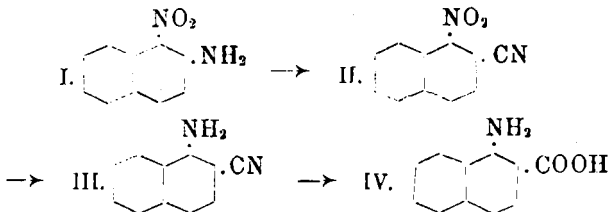
(Eingegangen am 12. Februar 1915.)

Die Übertragung zahlreicher Synthesen von Chinolin-, Chinazolin-, Indol- usw.-Derivaten von der Benzol- auf die Naphthalinreihe ist zurzeit wesentlich dadurch erschwert, daß die *o*-Amino-naphthoesäuren (als die gegebenen Ausgangsprodukte) im Gegensatz zur Anthranilsäure teils nur schwierig zugänglich sind, teils überhaupt noch nicht dargestellt wurden. Von den 3 möglichen Säuren ist nur die 2.3-Amino-naphthoesäure bekannt, welche von R. Möhlau²⁾ durch Erhitzen von 2.3-oxy-naphthoesaurem Natrium mit 35-prozentigem Ammoniak auf 260—280° erhalten wurde. Wir müssen bemerken, daß es uns trotz vielfacher Variationen nie gelang, die von Möhlau angegebene Ausbeute von 40—50% auch nur annähernd zu erreichen. Die Beschaffung einigermaßen größerer Mengen war uns auch mit Hilfe von sehr widerstandsfähigen Autoklaven nicht möglich.

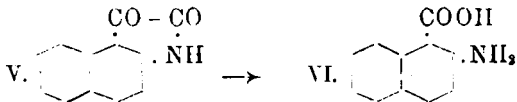
¹⁾ B. 47, 1505 [1914].

²⁾ B. 28, 3096 [1895].

Die Darstellung der bisher unbekanntenen 2.1- und 1.2-Aminonaphthoesäuren gelingt dagegen unschwer und nach verschiedenen Methoden. Für die 1.2-Säure gingen wir vom 1-Nitro-naphthylamin (I.) aus, in dem sich die NH_2 -Gruppe bequem durch CN ersetzen, die NO_2 -Gruppe zu NH_2 reduzieren läßt. Die Verseifung des so erhaltlichen 1-Amino-naphthonitrils (III.) zur Amino-naphthoesäure verläuft glatt:



Zur Gewinnung der isomeren 2.1-Säure wählten wir das nach der Sandmeyerschen Reaktion leicht zugängliche, jetzt auch technisch dargestellte β -Naphthisatin (V.) als Ausgangsmaterial, welches sich durch Oxydation in alkalischer Lösung mit PbO_2 , wenn auch nicht sehr glatt, zur 2.1-Amino-naphthoesäure (VI.) aufspalten läßt:



Beide Säuren besitzen eine für manche Synthesen unbequeme Neigung, bei Gegenwart von Mineralsäuren unter Abspaltung von Kohlensäure in Naphthylamine überzugehen. Bei der 2.1-Aminonaphthoesäure erfolgt diese Zersetzung bereits beim Stehen der verdünnten salzsauren Lösung in der Kälte. In dieser Hinsicht unterscheiden sich die Säuren von der Anthranilsäure daher ebenso wie die entsprechenden Oxy-naphthoesäuren von der Salicylsäure.

1-Nitro-2-naphthylamin (I).

Für die Darstellung empfehlen sich folgende kleine Modifikationen der Angaben von C. Liebermann und P. Jacobson¹⁾.

30 g Acet- β -naphthylamin werden mit 50 g Eisessig angerührt und unter Rühren mit 20 g Salpetersäure (1.4-spez. Gew.) versetzt. Man sorgt durch Wasserkühlung dafür, daß die Temperatur nicht über 40° steigt. Aus der zunächst entstehenden dunkelroten Lösung scheiden sich beim Abkühlen schnell gelbe Krystalle ab, die nach 2—3-stündigem Stehen in der Kälte scharf abgesaugt, mit 50-proz. Essigsäure und einige Mal mit Äther gewaschen und getrocknet werden. Da die Nitrierung nur ca. 5 Minuten dauert, lassen sich in einer Stunde bequem 300—400 g Acetnaphthalid verarbeiten. Das rohe

¹⁾ A. 211, 36.

Nitroprodukt wird mit der 5-fachen Menge Benzol aufgeköcht und nach dem Abkühlen auf 40—45° abgesaugt. Aus der Lösung scheidet sich beim weiteren Abkühlen der größere Teil des 1-Nitro-2-acetnaphthalids in schönen hellgelben Krystallen ab. Der Rest kann durch Einengen der Mutterlauge gewonnen werden. Ausbeute ca. 60% des Acetnaphthalids.

Der Benzolrückstand besteht hauptsächlich aus 2.5- und 2.8-Nitro-acetnaphthalid.

Die Verseifung des Nitroacetnaphthalids wird durch kurzes Kochen mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis (unter Vermeidung eines Überschlusses) in wenig Alkohol vorgenommen, das Nitronaphthylamin aus Ligroin (Sdp. 120—140°) umkrystallisiert.

Für die Diazotierung ist folgende Vorschrift der von V. Vesely¹⁾, Orndorf und Caufmann²⁾ vorzuziehen: 18.8 g Nitronaphthylamin werden mit 50 g Schwefelsäure verrührt und zu der fast weißen Suspension des Nitronaphthylamin-sulfats eine Lösung von Nitrit in Schwefelsäure zugegeben, bis in einem mit Wasser verdünntem Tropfen freie salpetrige Säure nachzuweisen ist. Auf Zusatz der 3-fachen Menge Eis entsteht eine rotbraune klare Lösung, die beim Stehen resp. Reiben mit dem Glasstab schnell zu einem Krystallbrei des schwach gelblichen Diazoniumsulfats erstarrt, das nach dem Absaugen und Aufstreichen auf Ton von kaltem Wasser leicht und ohne Rückstand aufgenommen wird. Die wäßrige Lösung ist nur kurze Zeit haltbar. Beim Eingießen in eine Kupfercyanür-Cyankalium-Lösung entsteht in glatter Reaktion

1-Nitro-2-naphthonitril (II),

das dem Kupferniederschlag durch Auskochen mit Ligroin (Sdp. 120—140°) entzogen wird. Man erhält es in bräunlichen Nadeln, die zur völligen Reinigung nochmals aus wenig Benzol umkrystallisiert werden. Schwach gefärbte Nadeln vom Schmp. 138°, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0.1534 g Sbst.: 0.3747 g CO₂, 0.0443 g H₂O. — 0.1558 g Sbst.: 0.3795 g CO₂, 0.0453 g H₂O. — 0.1364 g Sbst.: 17.6 ccm N (21.5°, 718 mm). — 0.1341 g Sbst.: 17.2 ccm N (21.5°, 718 mm).

C₁₁H₆O₂N₂. Ber. C 66.62, H 3.05, N 14.17.

Gef. » 66.62, 66.44, » 3.20, 3.20, » 14.13, 14.05.

Verseifungsversuche mit Alkalien ergaben ein unerwartetes Resultat. Bei mehrstündigem Kochen mit Barytwasser geht das Nitril allmählich in Lösung. Säuren fällen eine weiße Verbindung, die aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 185° krystallisiert und bei der Verbrennung folgende Zahlen gab.

¹⁾ B. 38, 137 [1905]. ²⁾ Am. 14, 51.

0.2442 g Sbst.: 0.6271 g CO₂, 0.0967 g H₂O.
 C₁₁H₈O₃. Ber. C 70.18, H 4.28.
 Gef. » 70.04, » 4.40.

Die Verbindung ist stickstofffrei und zeigt alle Eigenschaften der bereits bekannten 1-Oxy-2-naphthoesäure¹⁾ (Schmp. des Methyl-esters 74°). Bei der Einwirkung von Barytwasser wird daher die NO₂-Gruppe des Nitronaphthonitrils als salpetrige Säure abgespalten, die sich auch in der Lösung nachweisen ließ. Normal verläuft dagegen die Verseifung des

1-Amino-2-naphthonitrils (III).

Die Reduktion des Nitronitrils wird zweckmäßig in folgender Weise vorgenommen. 15 g Eisenfeilspäne werden (im Porzellanbecher) mit 2—3 ccm Eisessig und etwas Wasser versetzt und 5 g Nitril in kleinen Portionen eingetragen, wobei sich die Masse stark erhitzt. Die Reduktion wird durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade unter Rühren zu Ende geführt. Man neutralisiert mit Soda und kocht die Reaktionsmasse mehrmals mit Alkohol aus, aus dem sich das Aminonitril beim Versetzen mit Wasser, event. Einengen, in schwach grau gefärbten Blättchen abscheidet. Aus viel heißem Wasser oder Benzol erhält man es in farblosen, sibirglänzenden, feinen Nadeln vom Schmp. 191—192°.

0.1634 g Sbst.: 0.4716 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.1588 g Sbst.: 0.4567 g CO₂, 0.0699 g H₂O. — 0.1454 g Sbst.: 22.6 ccm N (21°, 720 mm). — 0.1340 g Sbst.: 20.4 ccm N (21.5°, 721 mm).

C₁₁H₈N₂. Ber. C 78.50, H 4.79, N 16.68.
 Gef. » 78.72, 78.44, » 4.84, 4.89, » 17.10, 16.73.

Schwer löslich in heißem Wasser, in Kohlenwasserstoffen und Äther, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig. Die basischen Eigenschaften sind nur schwach ausgeprägt.

1-Amino-2-naphthoesäure (IV).

Gegen Alkalien erwies sich das Aminonitril außerordentlich widerstandsfähig; mit Ätzkali tritt erst bei ca. 180° Ammoniak-Entwicklung ein. Bei dieser Temperatur gelingt die Verseifung durch Eintragen in die fünffache Menge geschmolzenen Ätzkalis unter Rühren ziemlich glatt, wenn man darauf achtet, daß 180—190° nicht überschritten werden. Bequemer erreicht man dasselbe Resultat durch mehrstündiges Kochen des Aminonitrils in alkoholischer Lösung mit ca. der doppelten Menge Natrium in Alkohol gelöst. Das in Alkohol

¹⁾ R. Nietzki und A. Guitermann, B. 20, 1274, 2699 [1887].

kaum lösliche Natriumsalz der Aminonaphthoesäure scheidet sich hierbei allmählich in weißen flimmernden Blättchen aus; Essigsäure fällt aus ihrer wäßrigen Lösung die freie Säure aus, die durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder Eisessig in langen, feinen farblosen Nadeln erhalten wird.

0.1435 g Sbst.: 0.3711 g CO₂, 0.0660 g H₂O. — 0.1661 g Sbst.: 0.4291 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.1144 g Sbst.: 8.1 ccm N (21.5°, 719 mm). — 0.1482 g Sbst.: 10.2 ccm N (21°, 718 mm).

C₁₁H₉O₂N. Ber. C 70.55, H 4.84, N 7.5,
Gef. » 70.7, 70.45, » 5.1, 4.9, » 7.76, 7.55.

Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, schwer in heißem, aus dem sie in kleinen Nadelchen krystallisiert, ziemlich schwer löslich in Benzolkohlenwasserstoffen, leichter in Äther, Alkohol und Eisessig. Alle Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Sie schmilzt bei schnellem Erhitzen unter Kohlensäure-Entwicklung bei 205° (bei langsamem früher, 180—200°) und hinterläßt einen öligen, allmählich erstarrenden Rückstand, der mit α -Naphthylamin identifiziert wurde.

Ihre basischen Eigenschaften sind nicht sehr stark ausgeprägt; sie wird von verdünnter Salzsäure wenig mehr als von Wasser gelöst, erst stärkere nimmt sie auf und bildet ein im Überschuß schwer lösliches salzsaures Salz, das durch Wasser dissoziiert wird. Beim Kochen der Lösung tritt Kohlensäureabspaltung ein. Sie läßt sich in normaler Weise diazotieren und gibt mit β -Naphthol einen roten Azofarbstoff.

Das Ammoniumsals bildet in Wasser leicht lösliche Nadelchen; aus seiner neutralen Lösung fällt Kupferacetat ein hell-graugrünliches, in Essigsäure lösliches Kupfersalz, Silbernitrat ein ziemlich beständiges Silbersalz in weißen krystallinischen Flocken:

0.3488 g Sbst.: 0.1267 g Ag.

C₁₁H₈O₂NAg. Ber. Ag 36.69. Gef. Ag 36.75.

Das Natriumsalz ist in etwas überschüssiger Natronlauge fast unlöslich.

2-Amino-1-naphthoesäure (VI).

Versuche, das Naphthisatin mit Eisessig und Chromsäure zuerst in eine Naphthisatosäure überzuführen, gaben kein befriedigendes Resultat. Eine leidlich glatte Oxydation erfolgt dagegen bei folgendem Verfahren.

Naphthisatin wird mit überschüssiger Natronlauge erwärmt, bis sich das zunächst entstehende dunkelgrüne Naphthisatin-natrium mit hellgelber Farbe als naphthisatinsaures Natrium gelöst hat, das in überschüssiger Lauge schwer löslich ist und sich in glänzenden Blättern

ausscheidet. Man digeriert den Krystallbrei hierauf unter Rühren auf dem Wasserbade so lange unter allmählichem Zusatz von Bleisuperoxypaste, bis Lösung erfolgt und ein Tropfen der Lösung beim Ansäuern nur noch wenig unverändertes Naphthisatin in roten Flocken abscheidet, fällt nach dem Verdünnen mit Wasser gelöstes Bleioxyd mit Kohlensäure, säuert unter Eiszusatz mit Salzsäure an, filtriert von unlöslichen gelblichweißen Produkten ab und scheidet aus dem Filtrat die Amino-naphthoesäure durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure bis zur eben beginnenden Kongoreaktion ab. Aus Alkohol fällt sie auf Zusatz von Wasser in farblosen Nadelchen, die bei 126° unter Kohlensäureabspaltung schmelzen.

0.1760 g Sbst.: 0.4547 g CO₂, 0.0837 g H₂O. — 0.2051 g Sbst.: 0.5313 g CO₂, 0.0892 g H₂O. — 0.2225 g Sbst.: 14.2 ccm N (21°, 758 mm). — 0.1440 g Sbst.: 9.4 ccm N (21°, 756 mm).

Ber. C 70.55, H 4.84, N 7.5.
Gef. » 70.46, 70.64, » 5.2, 4.83, » 7.39, 7.54.

Dieselbe Zersetzung erleidet die Säure allmählich auch schon durch Stehenlassen in salzsaurer Lösung in der Kälte, schnell beim Erwärmen. In Wasser ist sie wenig löslich, leicht in Alkohol, Äther und heißem Benzol. In salzsaurer Lösung läßt sie sich diazotieren und liefert dann mit β -Naphthol einen alkalilöslichen roten Azofarbstoff. Ammonium- und Alkalisalze sind leicht löslich. Das Kupfersalz von der Zusammensetzung (C₁₁H₈O₂N)Cu wurde als graugrüner amorpher Niederschlag erhalten.

Beim Eintragen in Essigsäureanhydrid löst sich die Säure zunächst auf, nach kurzer Zeit scheidet sich die alkalilösliche Acetylverbindung aus, die aus Alkohol in spitzen Nadelchen vom Schmp. 195—196° krystallisiert:

0.1576 g Sbst.: 0.3943 g CO₂, 0.0679 g H₂O. — 0.1748 g Sbst.: 0.4368 g CO₂, 0.0743 g H₂O.

C₁₀H₆(NH.CO.CH₃).COOH. Ber. C 68.09, H 4.84.
Gef. » 68.2, 68.15, » 4.79, 4.72.

Die Carboxylgruppe ist in der Verbindung wesentlich fester gebunden als in der Aminosäure.