

sofort Chinolin erkennen lässt. Der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure destillirt liefert eine Flüssigkeit, zahlreiche, weisse Krystallblättchen enthaltend, welche sich als Benzoësäure erweisen.

Erwärmt man Chinophtalon mit rauchender Schwefelsäure, so werden Sulfosäuren erhalten, deren Trennung sich durch die Baryumsalze leicht erreichen lässt.

Mit dem Studium dieser und anderer Derivate des Chinophtalons bin ich zur Zeit beschäftigt und behalte mir hierüber weitere Mittheilungen vor. Ich erwähne hier noch, dass es mir bis jetzt nicht gelungen ist, ein dem Dimethylanilinphthaleïn entsprechendes Phthaleïn der hier in Rede stehenden Basen, welche in diesem Falle die Phenole an Reaktionsfähigkeit übertreffen, zu erhalten.

Bern, Laboratorium der Staatsapotheke.

59. Hans Walder: Ueber die *o*-Betaoxynaphtoylbenzoësäure.
(Eingegangen am 7. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich seiner Zeit¹⁾ erwähnt habe, lässt sich das β -Dinaphtol in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat in eine Säure überführen, welcher die Formel $C_{18}H_{12}O_4$ zukommt.

Es sei mir gestattet, auf diese Verbindung und zunächst auf deren Darstellung etwas näher einzutreten.

Ich löste ein abgewogenes Quantum β -Dinaphtol in verdünnter Natronlauge und setzte zu dieser Flüssigkeit nach und nach Kaliumpermanganat (dreiprocentige Lösung), zusammen in einem Betrage, welcher bei den ersten Versuchen auf die Darstellung von Phthalsäure, bei späteren Versuchen auf diejenige der Säure, $C_{18}H_{12}O_4$, berechnet war.

Die Dinaphtollösung färbte sich nach jedem Zusatz von Kaliumpermanganat intensiv grün; allmählich erschien braunes Manganoxyd und erblich die grüne Farbe, worauf eine neue Menge Oxydationsmittel zugefügt wurde. Die Reaktion wird übrigens nach und nach träger und so verschwand die Grünfärbung, welche die letzte Partie Permanganat hervorgerufen hatte, erst nach langem Stehen. Auf dem Wasserbade geht die Reaktion um Vieles rascher vor sich. Daher ist es vortheilhaft, gelinde zu erwärmen.

Die Reaktionsflüssigkeit scheidet in manchen Fällen beim Erkalten ein gelbweisses, krystallinisches Pulver aus; sie ist nur schwach gelb gefärbt. Ich habe warm vom Manganniederschlag abfiltrirt und diesen

¹⁾ Diese Berichte XV, 2177.

mit Wasser wiederholt ausgekocht, bis endlich in einer Probe durch Salzsäure keine Fällung mehr eintrat.

Die verschiedenen Auszüge vereinigte ich und versetzte sie mit überschüssiger Salzsäure, wodurch zunächst eine milchige Trübung, dann aber, und zwar beim Schütteln rasch, ein reichlicher, röthlicher Niederschlag erfolgte, welcher auffallender Weise nach einander dunkelgrün, blaugrün und zuletzt grün wurde. Ich habe denselben abfiltrirt, gut ausgewaschen, dann getrocknet, wobei die vorhin angeführte Farbewandlung in der umgekehrten Reihenfolge stattfand.

Erwähnte Substanz löste sich in warmem Alkohol unter brauner Farbe auf. Ihre Lösung wurde mit Wasser verdünnt und hierauf, behufs Entfärbung, mit Thierkohle gekocht; aus dem noch gelben Filtrat schossen nach genügendem Einengen gelbliche, prismatische Krystalle an. Sie liessen sich durch wiederholtes Umkrystallisiren rein erhalten und zeigten nun schönen Seidenglanz. Der Schmelzpunkt, bei dem Bräunung eintrat, lag constant bei 256° C.

Die Elementaranalyse der Krystalle ergab zur Formel, $C_{13}H_{12}O_4$, stimmende Werthe.

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	74.22	74.14	74.00 pCt.
Wasserstoff	3.87	3.90	4.11 »

Wie aus Nachfolgendem zu ersehen, war der obige Körper eine *o*-Betaoxynaphtoylbenzoëssäure.

Die Säure ist in heisser Kali- und Natronlauge leicht löslich, ebenso in Lösungen der Alkalimetallcarbonate, nicht löslich in Barytwasser, reichlich löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und Eisessig. In Wasser, selbst in kochendem, ist sie nur äusserst wenig löslich. Warme, concentrirte Schwefelsäure bewirkte eine dunkelrothe, schwach grün fluorescirende Lösung, aus der die organische Säure durch überschüssiges Wasser wieder gefällt wurde.

Um die Säure näher zu charakterisiren, habe ich einige ihrer Metallsalze, sowie Ester, untersucht und dabei gefunden, dass sie nur einbasisch sich verhält.

Natriumsalz.

Wird die reine Säure in nicht zuviel warmer Sodalösung aufgenommen, so scheidet sich beim Erkalten ihr Natriumsalz als ein weisses, krystallinisches Pulver aus. — Durch Umkrystallisiren wurde das Salz völlig rein erhalten. Dasselbe backt beim Erhitzen auf 150° zusammen und färbt sich gelb. In Alkohol, auch in kaltem Wasser ist es schwer, dagegen in heissem Wasser reichlich löslich.

Der Natriumgehalt der bei 120° C. getrockneten Verbindung entsprach der Formel: $C_{18}H_{11}O_4Na$.

	Gefunden	Berechnet
Natrium	7.16	7.32 pCt.

Baryumsalz.

Vermischt man das Natriumsalz der *o*-Betaoxynaphtoylbenzoësäure mit Chlorbaryum in heisser wässriger Lösung, so entsteht ein gelatinöser, etwas käsiger, schneeweisser Niederschlag. Die neue Baryumverbindung ist in Wasser zu wenig löslich, um sich umkrystallisiren zu lassen, und ist sie daher durch sorgfältiges Auswaschen rein erhalten worden. Auch das Baryumsalz färbt sich schon beim mässigen Erhitzen gelblich und geht dabei in eine zusammengebackene, harte Masse über.

Die Analyse der bei 140° C. getrockneten Verbindung stimmte auf die Formel: $(C_{18}H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	57.02	57.22 pCt.
Wasserstoff	3.69	3.44 »
Baryum	18.33	18.14 »

Silbersalz.

Wurde durch Fällung von Silbernitrat in der Hitze durch das Natriumsalz der Oxynaphtoylbenzoësäure dargestellt. Weisser, gelatinöser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Der Silbergehalt der bei 120° C. getrockneten Verbindung entsprach der Formel: $C_{18}H_{11}O_4Ag$.

	Gefunden	Berechnet
Silber	26.96	27.67 pCt.

Methyläther.

Behufs Erlangung dieses Aethers leitete ich durch eine warme Lösung der *o*-Betaoxynaphtoylbenzoësäure in möglichst wenig Holzgeist, bis zur völligen Sättigung, trocknen Chlorwasserstoff. Aus der dunkel gewordenen Flüssigkeit schieden sich nach und nach braune, prismatische Krystalle ab. Auch die eingeengte Mutterlauge lieferte ähnliche, aber noch stärker gefärbte Substanz.

Ich habe die neue Verbindung, offenbar der gesuchte Methyläther, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus warmem Benzol, unter Hinzugabe von Thierkohle, zwar nahezu, aber doch nicht vollständig entfärben können. Sie hatte noch einen schwachen Stich ins Bräunliche. Der Schmelzpunkt lag constant bei 199° C.

Leichter erhält man den Methyläther beim Kochen des Silber-
salzes der Oxynaphtoylbenzoësäure unter Rückfluss mit Jodmethyl.
Allmählich nimmt die Silberverbindung eine gelbe Farbe an (Jodsilber).
Das überschüssige Jodmethyl wurde schliesslich abdestillirt, dann der
Rückstand mit warmem Benzol erschöpft. Aus dem stark concentrirten
Auszug schossen ungefärbte Krystalle an.

Die noch umkrystallisirte reine Verbindung bildete lebhaft glas-
glänzende, ganz farblose Prismen. Sie schmelzen, wie die vordem
erwähnten Krystalle, bei 199° C.

Ihre Analyse bestätigte die Formel: $C_{18}H_{11}O_3 \cdot OCH_3$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	74.74	74.51 pCt.
Wasserstoff	4.29	4.51 »

Der Methyläther ist in warmem Benzol und Aethylalkohol leicht
löslich, um ein Erkleckliches weniger löslich in Holzgeist.

Aethyläther.

Dieser Aether entsteht leicht, wenn eine lauwarne Lösung der
Oxynaphtoylbenzoësäure in Alkohol anhaltend mit trockenem Chlor-
wasserstoff behandelt wird.

Die Lösung dunkelte nach einiger Zeit. Sie wurde schliesslich
stark eingeeengt und setzte dann beim Erkalten kleine, braun gefärbte
Krystalle ab. Die Krystalle liessen sich durch Kochen ihrer Lösung
in verdünntem Alkohol mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystalli-
siren entfärben.

Derart bekam ich weisse und hübsch atlasglänzende spiessartige
Nadeln.

Die Elementaranalyse dieser Substanz stimmte auf den Aethyl-
äther einer Oxynaphtoylbenzoësäure: $C_{18}H_{11}O_3OC_2H_5$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	75.12	75.00 pCt.
Wasserstoff	5.05	5.00 »

Der Aethyläther schmilzt bei 206° C. Er ist in heissem Alkohol
und Benzol leicht löslich, aber nur spärlich löslich in Aether und in
Holzgeist.

Acetylverbindung.

Warmes Chloracetyl wirkt auf die Oxynaphtoylbenzoësäure unter
lebhafter Entwicklung von Chlorwasserstoff ein. Doch war das
Reaktionsprodukt so schmierig, dass seine Reinigung nicht gelang.

Glatter verläuft die Acetylierung der Oxysäure durch überschüssiges
Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat. —

Ich erhitzte circa eine Stunde auf 130° C. Die hierbei entstandene dunkle Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten krystallinisch. Nach Entfernung des Natriumacetats und des überschüssigen Essigsäureanhydrids mit Wasser hinterblieb eine dunkle, scheinbar amorphe Substanz, welche in warmem Weingeist aufgenommen wurde und aus der stark concentrirten Lösung in kleinen braunen, prismatischen Kryställchen anschoss. — Durch wiederholtes Umkrystallisiren liess sich die Verbindung zwar nahezu, aber doch nicht vollständig entfärben.

Ihre Analyse stimmte auf die Formel: $C_{18}H_{11}O_3 \cdot O C_2H_3O$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	72.12	71.85 pCt.
Wasserstoff	4.58	4.19 »

Die acetylrte Säure bildet kleine, hübsch glänzende, prismatische Krystalle. Ihr Schmelzpunkt liegt constant bei 170° C., wobei Bräunung eintritt. Sie hat noch ausgesprochene saure Eigenschaften; so löst sie sich leicht in Ammoniumcarbonat und sehr leicht in Ammoniak. Durch überschüssige Mineralsäuren wurde aus diesen Lösungen unveränderte acetylrte Säure gefällt.

Einwirkung von schmelzendem Aetzkali auf die Säure $C_{18}H_{12}O_4$.

War in der Verbindung $C_{18}H_{12}O_4$ wirklich eine Oxynaphtoylbenzoësäure gegeben, so musste sie beim Schmelzen mit Aetzkali entweder Benzoësäure und Oxynaphtoësäure oder aber Phtalsäure und β -Naphthol liefern.

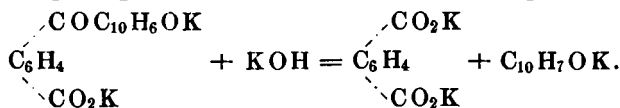
Ich setzte einen Theil des Natriumsalzes der Säure $C_{18}H_{12}O_4$, zu 3 bis 4 Theilen im Fluss befindlichen Aetzkali und unterhielt das Erhitzen bis die Schmelze eine überall gleichmässige braune Farbe erlangt hatte, wobei ich die Temperatur möglichst niedrig hielt, doch so, dass die Masse nicht erstarrte. — Die erkaltete Masse wurde mit Wasser übergossen; sie löste sich darin vollständig auf. Durch überschüssige Salzsäure entstand eine reichliche, graubraune Fällung, welche ich abfiltrirt, gewaschen, dann mit kalter Sodalösung übergossen habe, worin sich ein Theil löste. — Das Filtrat vom Rückstand wurde abermals mit Salzsäure versetzt, der ausgefallene Körper mit Aether ausgezogen und nach dem Abdestilliren des Aethers sublimirt. Es flogen lange, dünne, scharfe Nadeln an, welche den Schmelzpunkt 128° C. hatten, aus warmem Wasser verändert in kurzen Prismen anschossen und nun bei 178° C. schmolzen. Hiernach war Phtalsäure resp. deren Anhydrid erhalten worden. Dass in der That diese Substanz entstanden war, bestätigte auch die Fluoresceinreaktion, welche ich in brillanter Weise erhalten habe.

Der von der kalten Sodalösung nicht aufgenommene Körper löste sich in vielem heissem Wasser und krystallisirte daraus beim Erkalten in farblosen Blättchen. Die Krystalle schmolzen bei 122°, sublimirten zu Blättchen; überhaupt hatten sie alle Eigenschaften des β -Naphthols und gaben auch beim Erwärmen mit Kalilauge und Chloroform die charakteristische Blaufärbung, sowie den auf diese kommenden Farbenwechsel.

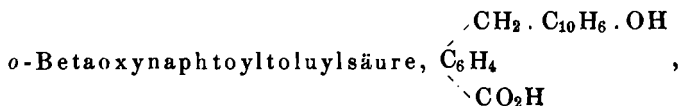
Die Verbindung $C_{18}H_{12}O_4$ wird also durch schmelzendes Aetzkali zersetzt in *o*-Phtalsäure und β -Naphthol.

Hiernach ist sie eine Betaoxynaphthoylbenzoësäure.

Ihre Spaltung durch Aetzkali lässt sich wie folgt interpretiren:



Beim Erhitzen der Oxynaphthoylbenzoësäure mit Jodwasserstoffsäure war nach Analogieverhältnissen eine



zu erwarten.

Ich erhitzte die Ketonsäure mit rothem Phosphor und überschüssiger, rauchender Jodwasserstoffsäure zwei bis drei Stunden auf 190 bis 200° C. Beim Oeffnen des Versuchsrohres zeigte sich starker Druck und entwich viel, mit fahlgelber Farbe brennendes Gas (Phosphorwasserstoff). — Die im Rohr vorhandene feste, durch noch unveränderten Phosphor rothe Masse habe ich mit Wasser zerrührt, ausgewaschen, dann wiederholt mit Sodalösung extrahirt. Die gelblichen Auszüge wurden vereinigt, mit Salzsäure übersättigt, worauf ein weisser Niederschlag sich ausschied. Ich filtrirte denselben ab, wusch, trocknete ihn und löste ihn schliesslich in Eisessig. Aus der concentrirten Lösung krystallisirten kleine Prismen, welche durch Umkrystallisiren gereinigt wurden. Die Krystalle schmolzen unter Bräunung bei 261° C.

Ihre Analyse stimmte auf eine Oxynaphthoyltoluylsäure, $C_{18}H_{14}O_3$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	77.47	77.70 pCt.
Wasserstoff	4.79	5.04 »

Die Säure löst sich kaum in Wasser, spärlich in Alkohol und Aether, aber reichlich in heissem Eisessig. Auch durch die Alkalien, ihre Carbonate, ferner durch Ammoniak, geht sie leicht in Lösung.

Silbersalz.

Wird die Ammoniumverbindung der Oxynaphtoyltoluylsäure in wässriger Lösung mit Silbernitrat versetzt, so erfolgt eine milchige Trübung, später, namentlich auch beim Erwärmen und Umrühren, eine flockige Fällung.

Der Metallgehalt des gut ausgewaschenen, an der Luft, dann bei 120° C. getrockneten Niederschages war gemäss der Formel $C_{18}H_{13}O_3Ag$;

	Gefunden	Berechnet
Silber	28.30	28.05 pCt.

Wegen veränderter Lebensstellung bin ich nicht dazu gekommen, die *o*-Betaoxynaphtoylbenzoësäure, wie ursprünglich beabsichtigt war, in verschiedenen anderen Richtungen einlässlich zu untersuchen, und theile ich in Folgendem einige noch nicht abgeschlossene Versuche kurz mit.

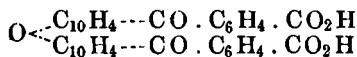
o-Betaoxynaphtoylbenzoësäure und Chlorzink.

Versuche, um aus obiger Säure durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid ein gut charakterisirtes Condensationsprodukt zu erhalten, führten nicht zum Ziel. Glatter wirkte das Chlorzink.

Ich erhitzte eine innige Mischung von 1 Theil Säure und 4 Theilen Chlorzink unter Verschluss 4 bis 6 Stunden auf 210 bis 230° C. Druck war nicht vorhanden.

Das Reaktionsprodukt, eine dunkelrothe, amorphe Masse, wurde durch Salzsäure vom Chlorzink befreit, getrocknet, hierauf mit Alkohol ausgekocht. Wasser (salzsäurehaltiges) präcipitirte aus dem dunkelgelben Auszug hellgelbe Flocken, welche ich nach vorherigem Auswaschen und Trocknen aus siedendem Chloroform an-, dann umkrystallisirt habe. Der Art bekam ich kleine, bis an etwas grünlichen Schimmer farblose und lebhaft glasglänzende Krystalle, welche bei 146° C. schmolzen.

Die Elementaranalyse gab auf die Formel $C_{36}H_{22}O_7$ vielleicht gleich



stimmende Werthe.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	76.06	76.32 pCt.
Wasserstoff	4.02	3.89 »

Die Verbindung $C_{36}H_{22}O_7$ löst sich reichlich in kochendem Alkohol und Chloroform. Auch von den Alkalien und ihren Carbonaten wird sie leicht aufgenommen.

Destillirt man die Oxynaphtoylbenzoësäure mit Natronkalk, so entweicht in bedeutender Menge ein mit blauer Farbe brennbares Gas, wohl sicher Kohlenoxyd, und es wird in nur ziemlich geringer Menge ein fester Körper erhalten, welcher, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, gelbliche Blättchen bildete, gegen 108° schmolz, nicht zu sublimiren war, sich kaum in Sodalösung, aber leicht in Natronlauge löste. Nach einer Analyse kommt der Verbindung die Formel $C_{16}H_{12}O$ zu.

Beim Erhitzen der Oxynaphtoylbenzoësäure mit Natronkalk im geschlossenen Rohr auf $270-300^{\circ} C.$ griff die Zersetzung weniger tief ein. Sie ergab eine gut krystallisirende Substanz, welche bei 114° schmolz, in weissen Blättchen sublimirte, sich sehr leicht in Lauge und auch, obschon nur langsam in kochender Sodalösung löste. Durch eine Analyse wird die Formel $C_{17}H_{12}O_2$ wahrscheinlich gemacht.

Beim Erhitzen der obigen Verbindung mit Dimethylanilin und Chlorzink entsteht ein grüner Farbkörper.

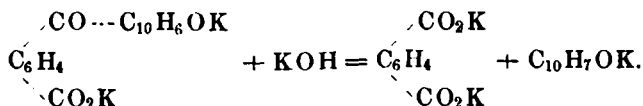
Auch die *o*-Betaoxynaphtoylbenzoësäure lieferte unter gleichen Umständen ein ganz ähnliches Derivat.

Wird genannte Säure mit Resorcin erhitzt, so erhält man eine in kleinen braunen Prismen mit grünem Metallglanz krystallisirende Verbindung, welche sich in Alkalien prachtvoll kirschroth löst. Mineralsäuren fällen die Substanz in rothbraunen Flocken aus, die saure Flüssigkeit wird braun. Die Verbindung in Eisessig gelöst, wird durch Brom ausgefällt, geht aber allmählich wieder in Lösung.

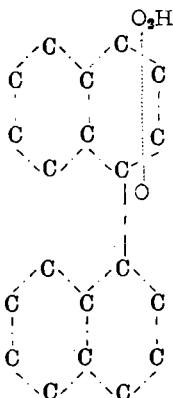
Die Oxynaphtoylbenzoësäure erinnert mehrfach an die Orthobenzoylbenzoësäure; sie beansprucht ein grösseres Interesse und soll deren Studium, sowie überhaupt dasjenige des β -Dinaphtols im hiesigen Universitätslaboratorium von anderer Seite fortgesetzt werden.

Zusammenfassung.

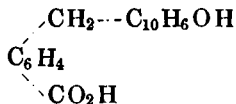
Das β -Dinaphtol geht in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanaganat in eine leicht krystallisirende, einbasische Säure, $C_{18}H_{12}O_4$, über, welche wohl charakterisirte Metallsalze, auch Ester, ebenso ein Monoacetylderivat, $C_{18}H_{11}O_3OC_2H_5O$ bildet. Letzteres besitzt noch saure Eigenschaften. Durch schmelzendes Aetzkali zerfällt die Säure $C_{18}H_{12}O_4$, unter Hervorgehen von Phtalsäure und β -Naphtol. Hiernach ist sie als eine *o*-Betaoxynaphtoylbenzoësäure anzusehen und erfolgt obige Spaltung im Sinne der Gleichung:



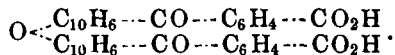
Wie man die Spaltung des β -Dinaphtols selbst bei seinem Uebergang in die *o*-Betaoxynaphtoylbenzoësäure sich vorstellen kann, mag am Schema für die Kohlenstoffkette genannten Phenols durch eine abtheilende Linie angedeutet sein.



Wird die *o*-Betaoxynaphtoylbenzoësäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 190—200° C. erhitzt, so verwandelt sie sich in eine *o*-Betaoxynaphtoyltoluylsäure:



Durch Chlorzink bei höherer Temperatur entsteht aus der *o*-Betaoxynaphtoylbenzoësäure die krystallisirende Verbindung $\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{O}_7$, vermuthlich eine Aetherketonsäure:



Krystallisirende, aber noch nicht näher untersuchte Derivate der Oxynaphtoylbenzoësäure treten auf beim Erhitzen derselben mit Natronkalk unter Verschluss, sowie bei der förmlichen Destillation.

Die Oxysäure reagirt mit Dimethylanilin beim Erhitzen mit Chlorzink, mit Resorcin auch ohne das Zinksalz und wird im ersten Fall ein grüner Farbkörper, im zweiten ein Produkt erhalten, das sich in Lauge tief kirschroth löst. Die Reaktion ist charakteristisch und kann zum Nachweis der *o*-Betaoxynaphtoylbenzoësäure benutzt werden.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. Merz.