

oder eventuell auf einem anderen Wege darzustellen ist. Zugleich glaube ich weitere Untersuchungen in dieser Richtung, Condensation analoger Diazverbindungen, mir reserviren zu dürfen.

Die vorstehende Arbeit wurde im hiesigen Laboratorium ausgeführt, und sage ich Herrn Professor A. Baeyer für die freundliche Aufnahme in demselben meinen besten Dank.

München, den 15. März 1883.

### 137. Georg Kauffmann: Ueber das $\beta$ -Naphtocumarin.

[Aus dem chem. Universitätslaboratorium in Breslau; mitgetheilt von V. v. Richter.]

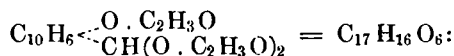
(Eingegangen am 20. März.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> wurde die Darstellung eines  $\beta$ -Naphtolaldehyds durch Einwirkung von Chloroform und Aetznatron auf  $\beta$ -Naphtol, ferner die ihm entsprechende Naphtolcarbonsäure beschrieben. Es erschien von Interesse den erhaltenen Naphtolaldehyd der Perkin'schen Reaktion zu unterwerfen. Einerseits konnte dadurch ein Aufschluss über die Constitution desselben gewonnen werden, indem nur die der Orthoreihe angehörigen Oxyaldehyde befähigt sind durch innere Condensation Cumarine zu bilden, andererseits regten die neueren Beobachtungen über die Existenz zweier isomeren Orthocumarsäuren und deren eigenthümliche Beziehungen zum Cumarin die Frage an, ob diese bemerkenswerthen Verhältnisse in der Naphtalinreihe ein Analogon finden und dadurch eine allgemeine Giltigkeit erlangen.

Zur Gewinnung des gesuchten Naphtocumarins wurde zunächst der Naphtolaldehyd (je 3 g) mit wasserfreiem Natriumacetat (3 g) und Essigsäureanhydrid (6 g) im Kölbchen mit aufgerichtetem Glasrohr während einiger Stunden gekocht, wobei nur eine schwache Bräunung der Flüssigkeit stattfindet. Das Produkt wurde sodann zur Lösung des Natriumacetats und des Anhydrides mit Wasser behandelt und ein braun gefärbtes Oel erhalten, das in kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Dieselbe wurde zur Reinigung wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Beim raschen Erkalten der concentrirten Lösung scheidet sich die Substanz als feines Krystallpulver, aus einer verdünnteren Lösung in kleinen Blättchen ab. Die so rein und fast farblos erhaltene Substanz schmilzt bei 124<sup>0</sup> und erstarrt zu einer gummiartigen, harten Masse, die, bis nahe zum Schmelzpunkt erhitzt, bei der Berührung mit einigen Kryställchen sich wieder

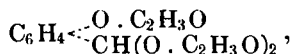
<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 804.

in den krystallinischen Körper verwandelt. Die Substanz ist in Wasser ganz unlöslich, löst sich dagegen ziemlich leicht in Alkohol und Essigsäure und giebt mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung. Die Analyse ergab für dieselbe die Formel



	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	
C <sub>17</sub>	204	64.55	64.59	64.29	pCt.
H <sub>16</sub>	16	5.07	5.31	5.36	»
O <sub>6</sub>	96	30.38	—	—	»
	316	100.00.			

Es lag somit eine Verbindung vor, welche dem durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Aethylaldehyd entstehenden Essigsäureäthylidenäther,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ , analog zusammengesetzt ist. Eine nähere Einsicht der Literatur ergab, dass ähnliche Verbindungen auch aus aromatischen Oxyaldehyden dargestellt worden sind; so von Perkin<sup>1)</sup> aus dem Salicylaldehyd die Verbindung



ferner von Tiemann und Herzfeld<sup>2)</sup> die entsprechende Verbindung des Paraoxybenzaldehyds.

Beim Kochen mit Natroulauge zerfällt die Acetylverbindung leicht wieder in Essigsäure und  $\beta$ -Naphtholaldehyd. Aus der dunkelbraun gefärbten Lösung (die alkalischen Lösungen des letzteren bräunen sich rasch an der Luft) wurde durch Schwefelsäure ein gelber Niederschlag gefällt, der nach dem Umkrystallisiren alle Eigenschaften des Naphtholaldehydes zeigte. Bei der Destillation der übersättigten Lösung ging Essigsäure über.

Dass die Verbindung die angegebene Zusammensetzung besitzt und nicht das Monoacetylderivat  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \left\langle \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{CHO} \end{array} \right.$  darstellt, geht schon aus der Elementaranalyse mit Sicherheit hervor. Zur weiteren Feststellung wurde die Menge der bei der Zersetzung überdestillirten Essigsäure bestimmt und Zahlen gefunden, die mit den berechneten nahe übereinstimmten (berechnet für die Triacetylverbindung 57 pCt., für die Monoacetylverbindung 28 pCt. Essigsäure).

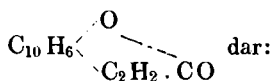
Wiederholte Versuche ergaben, dass beim Erhitzen von Naphtholaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid unter gewöhnlichem Druck es in keiner Weise gelingt das gesuchte Cumarin, bezw. eine

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 148, 205.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 66.

Cumarsäure zu gewinnen. Dagegen wurde bei der Destillation der Triacetylverbindung unter Abspaltung von Essigsäureanhydrid das Naphtocumarin, obgleich nur in geringer Menge, erhalten. Es ist dies insofern bemerkenswerth, als nach den vorliegenden Untersuchungen die Cumarin-Condensation stets nur bei Anwesenheit eines Natriumsalzes stattfindet. Diese Beobachtung führte dazu, die Darstellung des Naphtocumarins bei höherer Temperatur unter Druck zu versuchen. Es gelingt dies leicht unter folgenden Bedingungen.

$\beta$ -Naphtolaldehyd (2 Theile) wird mit Natriumacetat (2 Theile) und Essigsäureanhydrid (9—10 Theile) im zugeschmolzenen Rohr auf  $180^\circ$  während  $2\frac{1}{2}$  Stunden erhitzt; längeres und höheres Erhitzen giebt nur eine schlechte Ausbeute. Der Inhalt des Rohrs findet sich zu einer dunkelbraunen Masse erstarrt. Nach dem Behandeln mit Wasser resultirt eine hellgraue Substanz, welche aus mässig verdünnter Essigsäure umkrystallisirt wird, wobei in geringer Menge ein braunes Harz hinterbleibt. Zur völligen Reinigung wurde die warme essigsäure Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt und filtrirt; es schieden sich dann aus der klaren, hellgelben Lösung feine, filzige, fast farblose Nadeln aus. Dieselben stellen das gesuchte Naphtocumarin,



	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>13</sub>	156	79.59	79.93	79.45 pCt.
H <sub>8</sub>	8	4.08	4.40	4.36 »
O <sub>2</sub>	32	16.33	—	— »
	196	100.00.		

Des Naphtocumarin ist in Essigsäure, Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in heissem Wasser nur wenig löslich, krystallisirt in glasglänzenden, filzigen Nadeln und schmilzt bei  $118^\circ$ . Die wässrige Lösung zeigt eine bläuliche Fluorescenz und riecht beim Erhitzen schwach cumarinartig. Man gewinnt nach dem angegebenen Verfahren gegen 40 pCt. des angewandten Naphtolaldehyds an Naphtocumarin.

Zur weiteren Charakterisirung des erhaltenen Naphtocumarins wurde aus ihm die entsprechende Cumarsäure dargestellt. Durch Kochen mit verdünnter Kalilauge konnte keine Säure gewonnen werden; das Cumarin löst sich dabei zwar mit gelber Farbe auf, wird aber durch Säuren wieder unverändert ausgefällt. Dagegen wird durch höheres Erhitzen mit concentrirter Alkalilauge eine Naphtocumarsäure erhalten. Das Naphtocumarin zeigt mithin gegen Alkalien dasselbe Verhalten, wie das gewöhnliche Cumarin, und lässt sich daher annehmen, dass in der verdünnten alkalischen Lösung das Salz einer isomeren Naphtocumarsäure enthalten ist, welche der  $\alpha$ -Cumarsäure

oder Cumarinsäure entspricht und gleich letzterer in freiem Zustande sogleich in Wasser und ihr Anhydrid, das Naphtocumarin, zerfällt.

Zur Gewinnung der oben erwähnten beständigen Naphtocumarsäure wird Naphtocumarin (2 Theile) mit Aetzkali (5 Theile) und Wasser (5 Theile) im zugeschmolzenen Rohr auf 170° während 2—3 Stunden erhitzt. Aus der dunkelbraunen Lösung wird durch Salzsäure ein voluminöser Niederschlag gefällt, der sich schon in der Kälte in kohlenurem Natron unter Kohlensäureentwicklung auflöst, mit Rücklassung von gallertartiger Kieselsäure, entstanden durch Einwirkung der Kalilauge auf das Glasrohr. Die klare, hellgelbe Lösung giebt mit Salzsäure einen weissen Niederschlag, der, aus Alkohol umkrystallisirt, ein hellgelbes Krystallpulver bildet, sauer reagirt und die

Naphtocumarsäure,  $C_{10}H_6$   $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  darstellt:

	Berechnet		Gefunden
C <sub>13</sub>	156	72.90	73.22 pCt.
H <sub>10</sub>	10	4.67	4.79 >
O <sub>3</sub>	48	22.43	— x
	214	100.00.	

Der Schmelzpunkt der Naphtocumarsäure liegt bei 170°. Sie ist in Wasser und verdünnter Essigsäure fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol.

Weitere Versuche sollen sich auf die Darstellung der Alkylderivate der zwei isomeren Naphtocumarsäuren erstrecken.

Durch die Ueberführung des  $\beta$ -Naphtolaldehyds in ein Cumarin ist erwiesen, dass in ihm die beiden Seitengruppen sich in der Orthostellung zu einander befinden. Es erübrigt zur völligen Aufklärung der Constitution noch festzustellen, ob die Aldehydgruppe eine  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung im Naphtalinkern einnimmt. Wie es scheint, wird bei der Oxydation des  $\beta$ -Naphtolaldehyds mittelst Chromsäurelösung durch Elimination der Aldehydgruppe, indem die zunächst entstehende  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure,  $C_{10}H_6(OH)CO_2H$ , leicht Kohlensäure abspaltet <sup>1)</sup>,  $\beta$ -Naphtochinon,  $C_{10}H_6O_2$ , gebildet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 804.