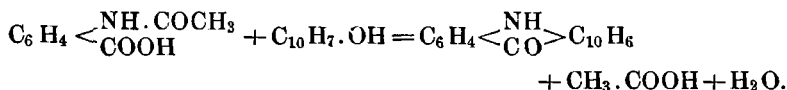


410. M. Schöpf: Ueber die Einwirkung von Anilin auf die bei 216° schmelzende β -Naphtholcarbonsäure.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

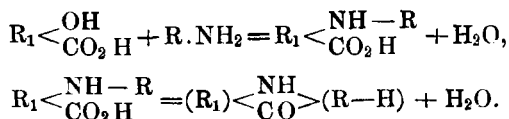
(Eingegangen am 13. August.)

Vor Kurzem¹⁾ habe ich eine Methode beschrieben, welche die Herstellung von Acridonderivaten gestattet. Diese besteht darin, dass man auf Acetantranilsäure Phenole einwirken lässt und das Reactionsproduct destillirt. Mit β -Naphthol z. B. erfolgt die Reaction im Sinne der folgenden Gleichung:



Die Ausbeute lässt indessen sehr zu wünschen übrig. Wie einige vorläufige Versuche ergaben, lässt sich die Acridonbildung auch dadurch bewerkstelligen, dass man auf das Reactionsproduct conc. Schwefelsäure einwirken lässt, anstatt zu destilliren. Da die Umsetzung auch so nicht glatt verlief, erschien mir die Auffindung einer anderen Bildungsweise dieser Körperklasse wünschenswerth. Zu der soeben beschriebenen Synthese wurde eine *o*-Amidosäure (bezw. Acetylproduct) und ein Phenol verwendet, welche sich unter Wasser- (bezw. Essigsäure-)abspaltung zunächst zu einer in der Amidogruppe substituirten *o*-Amidosäure vereinigten. Mit demselben Erfolge sollte man ausgehend von einer Säure der Salicylsäurereihe durch Einwirkung eines Amins der aromatischen Reihe unter Wasserabspaltung zu einem derartigen *o*-Amidosäurederivat gelangen, das dann durch Abspaltung eines zweiten Moleküles Wasser ein Acridon bilden musste.

Der Vorgang wäre durch folgende allgemeinen Gleichungen zu veranschaulichen:



Acridon selbst auf diesem Wege zu erhalten, schien allerdings nicht möglich. Es sollte durch Einwirkung von Anilin auf Salicylsäure entstehen. Nach Versuchen von Limpricht²⁾, welche die früheren von Hübner und Mensching³⁾ gemachten Beobachtungen

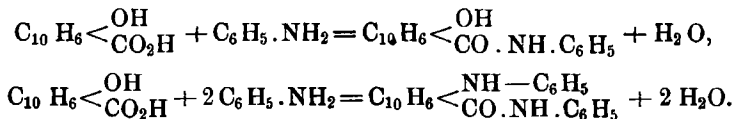
¹⁾ Diese Berichte XXV, 1933. In dieser Notiz muss es S. 1932 Z. 1 und 2 v. o. »durch Einwirkung von wässrigem oder alkoholischem Ammoniak auf Xanthon bei 180 « anstatt »aus Xanthon etc.«; S. 1933 Z. 4 v. o. »Entsulfonirung« anstatt »Hydrolyse« heissen.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2906.

³⁾ Ann. d. Chem. 210, 341.

bestätigten, bildet sich hierbei ausschliesslich und in nur geringer Menge Salicylsäureanilid. Da nun der Hydroxylgruppe der Naphtole eine viel grössere Reactionsfähigkeit eigen ist als der Hydroxylgruppe in den Phenolen, so war die Möglichkeit vorhanden, dass die Naphtolcarbonsäuren, ähnlich wie die Naphtolsulfosäuren, diese leichte Ersetzbarkeit der Hydroxylgruppe mit den Naphtolen theilten.

Als daraufhin α -Naphtolcarbonsäure und Anilin erhitzt wurden, machte die unangenehme Eigenschaft der Naphtolcarbonsäuren, unter Abspaltung von Kohlensäure die Naphtole zurückzubilden, weitere Versuche mit dieser Säure allerdings unmöglich. Da aber die bei 216° schmelzende β -Naphtolcarbonsäure vor den beiden anderen bisher bekannt gewordenen Naphtolcarbonsäuren sich durch grosse Beständigkeit auszeichnet und v. Kostanecki¹⁾ ihre Zugehörigkeit zur Salicylsäurereihe dargethan hat, habe ich die betreffenden Versuche mit dieser Säure ausgeführt, welche auch den gewünschten Erfolg hatten. Zwar entsteht nicht nur Anilidonaphtoësäure, sondern gleichzeitig noch zwei andere Producte, Oxynaphtoësäuranilid und Anilido-naphtoësäureanilid, deren Bildung durch die folgenden Gleichungen leicht erklärlich wird:



Nach v. Kostanecki ist die bei 216° schmelzende β -Naphtolcarbonsäure höchst wahrscheinlich eine $\beta_1\beta_2$ -Verbindung.

Sollte sich diese Vermuthung durch die von A. Kernbaum in Angriff genommenen Versuche bestätigen, so wäre dadurch auch die Constitution der durch Einwirkung von Anilin auf die Säure entstehenden Verbindungen festgestellt.

β -Anilido-naphtoësäure (Phenyl-naphtylamin-*o*-carbonsäure), $\text{C}_{10}\text{H}_6 < \begin{array}{l} \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$.

β -Naphtolcarbonsäure vom Schmp. 216° wurde mit einem Ueberschuss von Anilin 8—10 Stunden unter Rückfluss erhitzt. In der kochenden Flüssigkeit bemerkt man nach mehrstündigem Erhitzen die Abscheidung glänzender Krystallfitter. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem festen Krystallkuchen. Das heisse und noch flüssige Reactionsproduct giesst man in verdünnte Salzsäure und kocht auf, um überschüssiges Anilin zu entfernen. Der Rückstand wird in Alkohol aufgenommen, wobei ein in perlmutterglänzenden Blättchen

¹⁾ Diese Berichte XXV, 1642.

krystallisirter Körper ungelöst zurückbleibt, der bei $243-44^{\circ}$ schmilzt und β -Oxy-naphtoëssäureanilid ist. Die alkoholische Lösung fällt man mit Wasser, wodurch ein bräunlich-gelber Niederschlag entsteht. Dieser wird mit Sodalösung behandelt, um die Anilidosäure in Lösung zu bringen. Hierbei bleibt ein braun gefärbter, roh bei 157° schmelzender Körper zurück, welcher das Anilido-naphtoëssäureanilid darstellt. Die von diesem abfiltrirte, gelbgefärbte Flüssigkeit giebt auf Zusatz einer Säure einen schön goldgelb gefärbten Niederschlag. Erscheint die alkalische Flüssigkeit rothbraun gefärbt, so sind noch grössere Mengen unveränderter β -Naphtolcarbonsäure vorhanden. Durch fractionirte Fällung mit einer Säure kann diese leicht von der Anilido-naphtoëssäure getrennt werden. Wenn man allmählich mit einer Säure neutralisirt, so fällt zunächst die goldgelb gefärbte Anilidosäure aus. Bei einiger Uebung kann man leicht den Punkt erkennen, an dem die Ausscheidung der nur schwach hellgelb gefärbten Naphtolcarbonsäure beginnt. Eine vollständige Umsetzung lässt sich nicht bewerkstelligen, ohne dadurch die Menge der Nebenproducte erheblich zu vergrößern. Die Einwirkung des Anilins auf die β -Naphtolcarbonsäure kann auch im geschlossenen Rohr vorgenommen werden. Die Verarbeitung des Reactionsproductes geschieht in derselben Weise, wie vorher angegeben wurde.

Versuche, die Bildung der beiden Anilide neben der Anilidosäure durch Anwendung des neutralen Natriumsalzes der Naphtolcarbonsäure zu umgehen, waren ohne Erfolg; es trat überhaupt keine Reaction ein.

Die β -Anilido-naphtoëssäure krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Nadeln, besonders schön aus Eisessig in Blättchen oder Nadeln und schmilzt bei $235-37^{\circ}$. Die aus Eisessig mehrfach umkrystallisirte Substanz lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

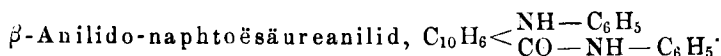
Ber. für $C_{17}H_{13}NO_2$	Gefunden
N 5.32	5.69 5.43 pCt.

Die alkoholische Lösung der Säure giebt auf Zusatz von Eisenchlorid keine Färbung und ist dadurch, abgesehen von der Färbung der Substanz selbst, leicht von der β -Naphtolcarbonsäure zu unterscheiden, die in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung zeigt. Die Säure ist sublimirbar.

Das Natriumsalz wurde durch Einwirkung der berechneten Menge Natriumalkoholat auf die in absolutem Alkohol gelöste Säure erhalten.

Ber. für $C_{10}H_6$	$\begin{matrix} \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \\ \text{CO}_2\text{Na} \end{matrix}$	Gefunden
H ₂ O	8.65	8.43 pCt.,
	für das wasserfreie Salz:	
Na	8.07	8.20 pCt.

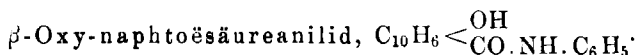
Das schwach gelb gefärbte, in rosettenförmig angeordneten Nadeln krystallisierende Salz giebt durch doppelte Umsetzung mit Metallsalzen meist schön gefärbte schwer lösliche Niederschläge. Mit Chlorbaryum, sowie Chlorcalcium entstehen schwach gelb gefärbte Ausscheidungen, mit Magnesiumsulfat eine rein gelbe; das Chromsalz ist orange, das Eisensalz graugrün, das Kupfersalz grünlich-gelb; das Silbersalz bildet einen hellgelben Niederschlag, der sich am Lichte infolge von Zersetzung dunkler färbt und schmutzig graubraun wird.



Der bei der Darstellung der Anilidosäure als Nebenproduct erhaltene braungefärbte, bei 157° schmelzende Körper, welcher in Sodaauslösung unlöslich war, erwies sich als das Anilid der vorher beschriebenen Säure. Zur Reinigung wurde es in Alkohol gelöst und die Lösung mit Thierkohle behandelt. Auf Zusatz von Wasser fällt aus dem alkoholischen Filtrat ein grünlich-gelb gefärbter Körper aus, der aus Eisessig umkrystallisirt in schön ausgebildeten Tafeln oder Stäbchen erhalten wurde, die bei 168—169.5° schmolzen. Die Elementaranalyse bestätigte die Zusammensetzung:

Ber. für $C_{23}H_{18}N_2O$	Gefunden
N 8.28	8.23 8.50 pCt.

Durch Erhitzen der Anilidosäure mit Anilin erhält man denselben Körper.



Die bei der Aufnahme des Reactionsproductes von Anilin und β -Naphtholcarbonsäure in Alkohol ungelöst zurückbleibenden perlmutterglänzenden Blättchen stellen das Anilid jener Säure dar. Dieses zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln aus. In Alkohol, Benzol, Chloroform, Petroläther ist es so gut wie unlöslich, etwas leichter wird es von Aether aufgenommen; aus Eisessig, in dem es sich schwierig löst, lässt es sich am besten umkrystallisiren.

Es schmilzt bei 243—44°. Die Elementaranalyse ergab:

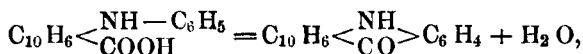
Ber. für $C_{17}H_{13}NO_2$	Gefunden
N 5.32	5.85 5.85 pCt.

In kohlsauren Alkalien ist es unlöslich, in Aetzalkalien löst es sich schwierig, besser auf Zusatz von Alkohol; die Lösung zeigt dann grüne Fluorescenz. Auf Zusatz einer Säure fällt es in Flocken aus. Kocht man die Lösung dieses Körpers mit Alkalien, so spaltet sich Anilin ab.

Als einziges Product entsteht das Oxynaphtoësäureanilid, wenn man die Einwirkung von Anilin auf β -Naphtolcarbonsäure in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels, wie Phosphorsäureanhydrid oder Phosphortrichlorid vollzieht.

Berechnete Mengen Anilin und β -Naphtolcarbonsäure wurden zusammengeschmolzen und der durch geringe Temperaturerniedrigung festwerdenden Masse Phosphortrichlorid (3g auf 10g Säure) allmählich zugefügt. Es trat starke Salzsäuregasentwicklung ein. Die Reaction wurde durch Erwärmen unterstützt, nachdem alles Phosphortrichlorid eingetragen war; als keine Salzsäure mehr auftrat, wurde das Reactionproduct mit heissem Wasser und verdünnter Natronlauge, in der das Oxynaphtoësäureanilid so gut wie unlöslich ist, ausgezogen. Der in Alkohol fast unlösliche Rückstand bildete wie der vorher beschriebene Körper perlmutterglänzende Blättchen, die aus Eisessig umkrystallisirt, gleichfalls bei 243—44° schmolzen.

Da in der β -Anilido-naphtoësäure sich die beiden Substituenten in benachbarter Stellung zu einander befinden, so musste sich durch Einwirkung wasserentziehender Mittel eine Condensation im Sinne der folgenden Gleichung hervorbringen lassen:



es sollte also ein Phenonaphtacridon entstehen, ganz analog der Bildung von Acridon aus Phenylanthranilsäure (*o*-Anilidobenzoësäure¹⁾).

Löst man β -Anilido-naphtoësäure in conc. Schwefelsäure, so färbt sich die anfangs schmutzig braune Lösung sehr langsam beim Stehen in der Kälte, bedeutend schneller, innerhalb einer Stunde, beim Erwärmen auf 60—75° intensiv dunkelroth. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich ein gallertartiger, voluminöser, ponceau-rother Niederschlag ab, der zum grössten Theil beim Schütteln, vollkommen beim Erwärmen wieder in Lösung geht. Eine Probe dieser Lösung zeigt, wenn man sie sehr stark mit Wasser verdünnt, eine prächtige, grüne und äusserst intensive Fluorescenz. Neutralisirt man die saure Flüssigkeit mit Soda und dampft etwas ein, so scheiden sich schöne, orange gefärbte Flocken aus. Die leichte Löslichkeit dieses Körpers in Wasser macht es sehr wahrscheinlich, dass neben der Condensation gleichzeitig eine Sulfurirung vor sich gegangen ist. Um das Phenonaphtacridon selbst zu erhalten, wurde deshalb die Condensation der Anilido-naphtoësäure mittelst Zinkchlorid versucht. Erhitzt man diese beiden Substanzen nur kurze Zeit auf 200—220°,

¹⁾ Graebe und Lagodzinski: Diese Berichte XXV, 1734.

so färbt sich die Schmelze unter Aufschäumen carminroth. Sie ist leicht in Alkohol löslich, der namentlich bei genügender Verdünnung intensiv hellgrüne Fluorescenz zeigt. Die gelb gefärbte, alkoholische Lösung wird mit Wasser gefällt, wodurch das Condensationsproduct in orangegefärbten Flocken ausgeschieden wird. Um noch vorhandene unveränderte Anilidosäure zu entfernen, behandelt man das Product mit Ammoniak und krystallisirt alsdann aus Alkohol um. Das Phenonaphtacridon scheidet sich in kleinen, zu Warzen vereinigten Nadeln aus der Lösung aus. In den meisten Lösungsmitteln, wie Aether, Chloroform, Aceton, Benzol ist es löslich; die Lösungen zeigen die gleiche, intensive grüne Fluorescenz, am schwächsten die benzolische Lösung. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit orangerother Farbe, die beim Verdünnen der Lösung mit Wasser in Gelb umschlägt. In conc. Salzsäure ist es nur schwierig und gleichfalls mit rother Farbe löslich; durch Verdünnung mit Wasser scheidet sich der Körper wieder unverändert ab.

Die weitere Untersuchung dieser durch die Condensation der β -Anilidonaphtoësäure entstehenden Producte behalte ich mir vor. Es soll ferner geprüft werden, ob durch Ersetzung des Anilins durch seine Homologen, durch die Naphtylamine oder im Kern substituirte Aniline ähnliche Körper zu erhalten sind.

411. Ernst Täuber und Egmont Halberstadt: Eine neue Synthese des Diphenylenoxyds.

(Eingegangen am 15. August.)

In einer vor anderthalb Jahren erschienenen Abhandlung¹⁾ wurde von dem Einen von uns ein neues Isomeres des Benzidins beschrieben, nämlich das Di-*o*-Diamidodiphenyl. Die Constitution dieser Verbindung ergab sich sowohl aus ihrer Synthese wie auch aus dem Uebergang in Carbazol beim Erhitzen mit Mineralsäuren unter Druck.

In der genannten Abhandlung wurde bereits erwähnt, dass die aus dem neuen Diamidodiphenyl erhältliche Tetrazoverbindung beim Kochen ihrer wässrig-salzsaurer Lösung in ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel übergehe, das in Alkali unlöslich ist; und es wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass dieses Oel unreines Diphenylenoxyd darstelle. Eine nähere Prüfung hat die Richtigkeit jener Vermuthung erwiesen. Die Darstellung des Diphenylenoxyds aus Di-*o*-

¹⁾ Diese Berichte XXIV,