



Formazylcarbonäther

Da aber das Product des ersten Processes (welches ebenfalls früher als Azokörper aufgefasst wurde, daher noch der Name »Benzolazoacetessigäther«) ein Hydrazon ist, so dürfte auch der aus Benzoylacetone analog gebildete Claisen'sche Körper ein Hydrazon sein.

Ich bin durch meine Versuche überhaupt zu der Ansicht gekommen, dass (stark alkalisches) Diazobenzol, wenn es auf Aldehyde oder Ketone einwirkt, die Methylengruppe derselben stets in den Atomcomplex (C: N₂HC₆H₅) verwandelt.

Näheres über die hier nur angedeuteten Untersuchungen wird später in Gemeinschaft mit den beteiligten Herren Mitarbeitern veröffentlicht werden.

477. H. Hosaeus: Einwirkung von β-Naphtol auf Formaldehyd.

(Eingegangen am 28. October.)

Bekanntlich ist der Formaldehyd in älterer und neuerer Zeit mehrfach zu Synthesen benutzt worden und Baeyer¹⁾ hat zuerst durch Condensation von aromatischen Alkoholen, von Gallussäure, sowie von Kohlenwasserstoffen mit Formaldehyd (in Form von Methylenmono- und diacetat) Condensationsproducte erhalten, und dies mit ter Meer²⁾ fortgesetzt.

In vielen Fällen ist unter Austritt von Wasser ein Molekül Formaldehyd mit zwei Molekülen der zu addirenden Gruppen zusammengetreten, in anderen Fällen haben sich gleiche Moleküle Formaldehyd und der reagirenden Stoffe vereinigt. Kleeberg³⁾ hat diese Reactionen weiter verfolgt, indem er die jetzt käufliche Formaldehydlösung benutzte.

Ähnliche Versuche hat Tollens schon vor mehreren Jahren angestellt, jedoch nichts darüber veröffentlicht; er hat, wie er mir mittheilt, durch Erhitzen von verdünnten Formaldehydlösungen mit

¹⁾ Diese Berichte V, 1044; VI, 220.

²⁾ Diese Berichte VII, 1200.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 263, 283.

Phenol, Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin im Wasserbade unter Zusatz von etwas condensirter Schwefelsäure oder Salzsäure in allen Fällen Producte erhalten, welche sich harzartig abschieden und welche in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich oder unlöslich sind.

Mengt man 40procentige Formaldehydlösung, Phenol und etwas concentrirte Salzsäure, so tritt die von Kleeberg beschriebene Erscheinung ein; zuweilen von selbst, jedenfalls bei gelindem Erwärmen, beginnt eine sehr heftige Reaction, und unter starker Dampfentwicklung scheidet sich ein fester Harzkuchen ab.

Gelinder ist die Reaction bei β -Naphthol, und der Vorgang ist ähnlich den von Claisen¹⁾ für die Condensation von Benzaldehyd und Acetaldehyd mit β -Naphthol gefundenen Reactionen.

Wenn man β -Naphthol in ziemlich concentrirter Eisessiglösung mit dem circa gleichen Volum der käuflichen Formaldehydlösung kocht, bis eine Gelbfärbung einzutreten beginnt und dann mit Wasser versetzt, so scheidet sich das Reactionsproduct in weissen, gut ausgebildeten, mikroskopischen Nadeln aus. Dieselben schmelzen bei 188° unter Zersetzung und zeigen auch nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den gleichen Schmelzpunkt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren und Trocknen bei 85° ergab die Analyse:

| | Ber. für C ₂₁ H ₁₆ O ₂ | Gefunden | |
|---|---|----------|-----------|
| C | 84.0 | 84.2 | 84.2 pCt. |
| H | 5.3 | 5.3 | 5.2 » |

Dass dies Condensationsproduct, welches merkwürdiger Weise ohne Zusatz von Schwefel- oder Salzsäure entsteht, nicht der vielleicht intermediär gebildete isomere Methylendinaphtyläther Koelle's²⁾, sondern Methylendi- β -naphthol, CH₂(C₁₀H₆OH)₂, ist, geht daraus hervor, dass der Schmelzpunkt der neuen Verbindung um 55° höher liegt als derjenige des obigen Aethers (133°), ferner, dass sie sich in verdünnter Natronlauge in der Kälte löst, und dass sie in ein Diacetyl-derivat übergeführt werden kann.

Zur Darstellung der Diacetylverbindung wurde das Methylendi- β -naphthol auf dem Wasserbad mit Acetylchlorid erwärmt. Hierbei ging es in Lösung, und nach kurzer Zeit erstarrte die Reactionsflüssigkeit zu schönen, nur schwach gefärbten Nadeln, die den constanten Schmelzpunkt 214° aufwiesen. Die Analyse des aus Eisessig umkrystallisirten Körpers wies auf das Diacetat hin.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3316; XX, Ref., 140; Ann. Chem. Pharm. 237, 261.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1954.

| Ber. für $C_{25}H_{20}O_4$ | | Gefunden |
|----------------------------|------|-----------|
| C | 78.1 | 77.9 pCt. |
| H | 5.2 | 5.2 » |

Das Methylendi- β -naphtholdiacetat ist ziemlich schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser und Alkohol, es ist beständiger als das Methylendi- β -naphthol selbst.

Versuche, durch Wasserabspaltung zu dem von Claus und Ruppel ¹⁾ beschriebenen Methylendi- β -naphthylenoxyd zu gelangen, sind einstweilen fruchtlos geblieben.

Methylendi- β -oxynaphtoësäure, $C_{23}H_{16}O_6$.

Erhitzt man eine Eisessiglösung der β -Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216° mit dem gleichen Volum Formaldehydlösung und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zum Sieden, so beginnt nach kurzer Zeit eine Ausscheidung einer gelbgefärbten, in Nadeln krystallisirenden Substanz. Dieselbe ist in Eisessig, Alkohol, Aether, Benzol und Wasser unlöslich und wurde durch Auskochen mit diesen Lösungsmitteln gereinigt. Bei 280° bräunt sie sich ohne zu schmelzen. Die Analyse ergab auf Methylendi- β -oxynaphtoësäure stimmende Zahlen:

| Ber. für $C_{23}H_{16}O_6$ | | Gefunden | |
|----------------------------|------|----------|-----------|
| C | 71.1 | 71.1 | 71.1 pCt. |
| H | 4.1 | 4.2 | 4.3 » |

Für Anstellung dieses letzten Versuches war zum Theil die Aussicht maassgebend, eventuell einen Beitrag zur Kenntniss der Constitution der β -Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216° zu erhalten, über welche eine ausführlichere Arbeit vorliegt, deren Resultate ich demnächst an dieser Stelle zu veröffentlichen hoffe.

Göttingen. Agricultur-chem. Laboratorium.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 41, 52.