

sind, das Ziel erreichen lassen. Jedenfalls wird gerade bei dieser, zwei Phenylgruppen enthaltenden ungesättigten Säure die eine Modification äusserst unbeständig sein — mehr noch als die von Liebermann entdeckte »Allo-Zimmtsäure«! Ist es bisher doch auch nicht gelungen, das zweite Stilben darzustellen.

132. H. Hosaeus: Zur Kenntniss der β -Oxynaphtoessäure vom Schmp. 216°.

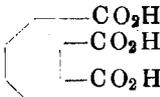
(Eingegangen am 14. März.)

Die β -Oxynaphtoessäure vom Schmelzpunkt 216° entsteht bei der Einwirkung von Kohlensäure auf β -Naphtolnatrium oder besser noch β -Naphtolkalium unter Druck bei 230° nach dem Verfahren von Schmitt. Sie wurde bereits früher¹⁾ von Harmsen durch Ueberleiten von Kohlensäure über β -Naphtolnatrium erhalten. Ihre Constitution ist bis jetzt wenig aufgeklärt und der Zweck der vorliegenden Arbeit ist einen Beitrag zur Kenntniss derselben zu liefern. Das sehr schöne und reine Material wurde von der chemischen Fabrik Dr. v. Heiden Nachfolger, Radebeul bei Dresden, in der liebenswürdigsten Weise zur Verfügung gestellt, wofür der Verfasser an dieser Stelle seinen Dank auszusprechen sich gestattet.

Um zunächst zu entscheiden, ob die Carboxylgruppe sich in α - oder β -Stellung befindet, wurde die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf die β -Oxynaphtoessäure vom Schmelzpunkt 216° studirt. Es war zu hoffen, dass durch energisches Einwirken die Hydroxylgruppe gegen Chlor ausgetauscht würde. Konnte man in der dabei entstehenden Chlornaphtoessäure das Chlor durch nascirenden Wasserstoff eliminiren, so musste α - oder β -Naphtoessäure resultiren. Als Endproduct der Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf β -Oxynaphtoessäure im geschlossenen Rohr wurde eine β -Chlornaphtoessäure erhalten, die bei der Reduction mit Natriumamalgam α -Naphtalincarbonsäure lieferte. Demgemäss steht das Carboxyl der β -Oxynaphtoessäure an α -Stelle. Merkwürdiger Weise resultirte dieselbe β -Chlornaphtoessäure auch, als ich die Oxynaphtoessäure mit Phosphor-pentachlorid destillirte, in der Absicht, zu einem Dichlornaphtalin zu gelangen, und das Destillat mit Wasser versetzte. Diese Bildungsweise einer Chlornaphtoessäure statt eines Dichlornaphtalines ist ein Beweis für die auch bei ferneren Versuchen constatirte äusserst feste Bindung des Carboxyles in der β -Oxynaphtoessäure vom Schmelzpunkt 216°, und sie bietet die Möglichkeit einer weit leichteren

¹⁾ D. R.-P. 22705 vom 9. Sept. 1882 (erloschen).

und besseren Darstellung der betreffenden β -Chlornaphtoësäure, als es die ältere Methode gestattet. Nachdem festgestellt war, dass das Carboxyl der zu untersuchenden Säure an α -Stelle steht, handelte es sich darum, zu entscheiden, ob dasselbe dem gleichen Kern angehörte, wie die Hydroxylgruppe oder nicht. Zu diesem Zwecke wurde die β -Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216° vorsichtig mit Permanganat in alkoholischer Lösung oxydirt und lieferte hierbei

Hemimellithsäure  , indem der Benzolkern des Naph-

talins, der die Hydroxylgruppe enthielt, verbrannt wurde. Folglich sind die Carboxyl- und Hydroxylgruppe auf die beiden Benzolkerne der fraglichen Oxynaphtoësäure vertheilt, da andernfalls Phtalsäure als Product der Oxydation auftreten müsste. Demnach blieb noch festzustellen, ob die Gruppe CO_2H das Wasserstoffatom an 5. oder 8. Stelle substituirt hat. Da der gebräuchliche Weg, die Darstellung eines bekannten Dichlornaphtalins durch Destillation der β -Oxynaphtoësäure mit Phosphorpentachlorid versagte, so wurde dieselbe sulfurirt.

Beim Eintritt einer Sulfogruppe muss die Stellung derselben durch das im Molekül vorhandene Carboxyl beeinflusst werden. Es war zu hoffen, dass bei der Kalischmelze unter Ersetzung der Sulfogruppe gegen Hydroxyl die Carboxylgruppe eliminirt würde. Durch das so entstandene Dioxynaphtalin war dann die Stellung der Sulfogruppe, welche sich mit dem Carboxyl im gleichen Kern befinden muss, bestimmt, wodurch wieder der Rückschluss auf die Stellung des Carboxyles gegeben war. Die Orthostellung der Carboxyl- zur Sulfogruppe ist ausgeschlossen, ausserdem würde sich eine Orthosulfocarbonsäure leicht nachweisen lassen, insbesondere durch die zweifellos leicht eintretende Anhydridbildung. Vielmehr muss die Sulfogruppe die Meta- oder Para-Stellung zum Carboxyl einnehmen.

Stände die Sulfogruppe in α -5 oder β -6, so würde daraus hervorgehen, dass das Carboxyl in 8 steht, während bei α -8- oder β -7-Stellung des Sulforestes das Carboxyl in α -5 sich befinden muss.

Indessen erwies sich auch diese Methode als nicht geeignet, da bei der Kalischmelze der β -Oxynaphtoëlsulfosäure überraschender Weise die Carboxylgruppe gemäss ihrer enorm festen Bindung nicht abgespalten wurde, sondern eine Dioxynaphtoësäure, die erste bis jetzt dargestellte, entstand.

Während also durch diese Versuche klargelegt ist, dass die Carboxylgruppe der β -Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216° an α -Stelle steht und dass Carboxyl- und Hydroxylgruppe auf die beiden Kerne des Naphtalins vertheilt sind, gelang es nicht festzustellen, ob das Carboxyl an α -5- oder α -8-Stelle steht.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β -Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216° .

Wolffenstein¹⁾ und Rabe²⁾ behandelten α -Oxynaphtoësäure, 1,2, und die β -Oxynaphtoesäure, 2,1, mit Phosphorpentachlorid und gelangten dabei zu einer Reihe von Zwischenproducten.

Während Wolffenstein bei der Einwirkung von 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf α -Oxynaphtoësäure in gelinder Wärme Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorid erhielt, zeigte Rabe, dass bei der β -Oxynaphtoësäure, 2,1 der Process unter denselben Bedingungen so verlief, dass nur 1 Mol. Phosphorpentachlorid in Reaction trat. Es entstand also ein Oxynaphtoëphosphorsäurechlorid, $C_{10}H_6OPOCl_2COCl$.

Ganz analog verläuft die Reaction bei der β -Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216° . Ich erwärmte daher 1 Mol. der Säure mit $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{3}$ Mol. Phosphorpentachlorid circa 1 Stunde lang auf dem Wasserbade unter Ausschluss der Luftfeuchtigkeit.

Die Reaction trat schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort unter lebhafter Entwicklung von Salzsäuredämpfen ein.

Es entstand ein dunkel gefärbtes Oel, welches mit viel Petroläther extrahirt wurde.

Derselbe hinterliess beim Abdunsten im Vacuum rein weisse Nadeln, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Petroläther durch Stehen über Schwefelsäure und flüssigem Paraffin von Resten des Lösungsmittels befreit wurden. Leider ist das Chlorid so ausserordentlich zersetzlich, dass es nicht möglich war, eine stimmende Analyse zu erhalten. Trotz Aufbewahrens im Exsiccator zeigte sich schon nach 24 Stunden, dass ein grosser Theil sich unter Salzsäureabgabe zersetzt hatte, und schon nach wenigen Tagen war die Hauptmenge in ein chlorfreies Product verwandelt.

Selbst das frisch bereitete und sofort analysirte Chlorid ergab bei der Chlorbestimmung stets ein Minus von circa 2 pCt.

Das Oxynaphtoëphosphorsäurechlorid krystallisirt aus Petroläther in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 63° , löst sich leicht in Benzol, Chloroform und ist, wie oben bemerkt, ausserordentlich zersetzlich.

β -Oxynaphtoëphosphorsäure.

Der Beweis für die Richtigkeit der oben für das β -Oxynaphtoëphosphorsäurechlorid aufgestellten Formel wurde erbracht durch die Analyse der Oxynaphtoëphosphorsäure. Lässt man das Chlorid über Kalilauge und Wasser stehen, so zeigt sich nach einigen Tagen, dass sich eine in Petroläther unlösliche, in Wasser dagegen lösliche Substanz gebildet hat. Zur Analyse wurde von ganz reinem Chlorid ausgegangen, und das chlorfreie Product mehrfach mit Ligroin ausge-

¹⁾ Diese Berichte 21, 1186.

²⁾ Diese Berichte 22, 392.

kocht. Der Körper erwies sich als Oxynaphtoëphosphorsäure, entstanden durch Einwirkung von 3 Mol. Wasser auf das Oxynaphtoëphosphorsäurechlorid.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_4PO_6$.

Procente: C 49.25, H 3.36, P 11.57.

Gef. » » 49.23, » 4.04, » 11.74.

Die Oxynaphtoëphosphorsäure löst sich leicht in warmem, schwerer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aceton, schwer in Aether, sie ist unlöslich in Petroläther. Bei längerem Kochen der wässrigen Lösung zerfällt sie in Phosphorsäure und β -Oxynaphtoëssäure, welche letztere sich krystallinisch ausscheidet.

Die Säure schmilzt unzersetzt bei 174° , bei andauerndem Erhitzen auf 110° bräunt sie sich.

β -Chlornaphtoëssäure.

Zur Darstellung der β -Chlornaphtoëssäure wurde 1 Mol. β -Oxynaphtoëssäure mit $3\frac{1}{2}$ Mol. Phosphorpentachlorid 8 Stunden im Rohr auf 180° erhitzt, und darauf das Phosphoroxychlorid im Vacuum abdestillirt. Dabei hinterblieb ein dunkles dickflüssiges Oel von grünlicher Fluorescenz, welches das Chlornaphtotrichlorid darstellte.

Dasselbe wurde in Eisessig gelöst, mit der doppelten Menge des zur Zersetzung nöthigen Wassers gekocht, bis keine Salzsäure mehr entwich, und solange in der Siedehitze mit Wasser versetzt bis eine leichte Trübung eintrat. Beim Erkalten schied sich die Chlornaphtoëssäure in dichten gelben, warzenartigen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Krusten aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Eisessig wurde die Substanz mehrere Male mit viel Wasser, in dem sie sehr schwer löslich ist, ausgekocht. Zuletzt blieb ein dunkelgelber, in Wasser unlöslicher Rückstand, während das Filtrat schwach gelbgefärbte Nadeln ausschied, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein waren und den Schmelzpunkt 193° zeigten.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_7ClO_2$.

Procente: C 63.92, H 3.39, Cl 17.19.

Gef. » » 63.68, » 3.54, » 17.5.

Darstellung der β -Chlornaphtoëssäure durch Destillation der β -Oxynaphtoëssäure mit Phosphorpentachlorid.

Ein Gewichtstheil β -Oxynaphtoëssäure wurde mit dem zehnfachen Gewicht Phosphorpentachlorid so lange destillirt, bis im Destillationskolben vollständige Zersetzung eintrat. Zuerst ging Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid, dann ein schwach gelb gefärbtes Oel über. Sobald dunkel gefärbte Producte auftraten, wurde die Destillation unterbrochen, das Destillat vom wieder erstarrten Phosphorpentachlorid ab in eine Schale gegossen und vorsichtig mit

Wasser versetzt. Zunächst zerfiel das Phosphoroxychlorid, und dann erst zeigte sich bei dem Rest des Destillates eine lebhaft Reaction, die augenscheinlich durch die bei der Zersetzung des Oxychlorides frei gewordene Wärme eingeleitet worden war. Nach Beendigung derselben blieb eine gelblich gefärbte krystallinische Masse.

Ebenso wurde mit dem in der Vorlage gebliebenen Rückstande verfahren, auch hier verlief der Vorgang analog. Die so gewonnene Substanz liess sich durch Auswaschen mit Wasser von Phosphorsäure befreien und aus 50 procentigem Alkohol umkrystallisiren.

Beim Erkalten schied sich die β -Chlornaphtoësäure in prachtvoll glänzenden, schönen gelben Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und einmaligem Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser rein waren und den constanten Schmelzpunkt 216° besaßen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_7ClO_2$.

Procente: C 63.92, H 3.3, Cl 17.1.

Gef. » » 63.64, » 3.6, » 17.2.

Die Differenz in den Schmelzpunkten der auf verschiedene Weise dargestellten β -Chlornaphtoësäuren rührt davon her, dass bei der ersten der beiden Darstellungsweisen es nicht gelingt, die äusserst hartnäckig anhaftenden höher chlorirten Producte vollständig zu entfernen, so dass sie, wenn auch durch die Analyse kaum nachweisbar, die Schönheit der Krystallisation beeinträchtigen und den Schmelzpunkt herabdrücken.

Kalksalz der β -Chlornaphtoësäure $(C_{10}H_6ClCO_2)_2Ca + 2H_2O$.

Zur Darstellung des chlornaphtoësauren Calciums wurde die alkoholische Lösung der trockenen reinen Säure mit geglühter Soda erhitzt, filtrirt, der Alkohol verjagt und die wässrige Lösung des Natriumsalzes mit Calciumchlorid gefällt. Der Niederschlag wurde mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{12}Cl_2O_4Ca + H_2O$.

Procente: H_2O 7.2.

Gef. » » 7.4.

Calciumbestimmung:

Analyse: Ber. für $\left[C_{10}H_6 \overset{Cl}{CO_2} H \right]_2 Ca$.

Procente: Ca 8.87.

Gef. » » 8.57.

Die von mir dargestellte β -Chlornaphtoësäure ist mit keiner der bereits bekannten Chlornaphtoësäuren identisch. Bisher sind folgende dargestellt worden:

Erstens drei α -Chlornaphtoësäuren:

1. 1.8 Schmp. 167⁰), 1.5 Schmp. 245⁰), 1.2 Schmp. 196⁰, ferner eine³⁾ β -Chlornaphto \ddot{e} s \ddot{a} ure von der Constitution 2.1 Schmp. 152—153⁰.

Reduction der β -Chlornaphto \ddot{e} s \ddot{a} ure.

Zu diesem Zweck suspendirte ich die β -Chlornaphto \ddot{e} s \ddot{a} ure in Wasser und trug langsam die doppelte Menge des berechneten dreiprocentigen Natriumamalgams ein, indem ich dabei die Temperatur auf 10—12⁰ hielt. Die Reduction, die ausserordentlich langsam vor sich ging, war nach ca. 48 Stunden erst vollendet. Es resultirte eine beinahe farblose L \ddot{o} sung des Natriumsalzes der fraglichen Naphto \ddot{e} s \ddot{a} ure, die nach Abgiessen vom Quecksilber mit verd \ddot{u} nnter Schwefels \ddot{a} ure versetzt wurde. Neben etwas Harz fiel die S \ddot{a} ure in rein weissen Flocken aus, die ich abfiltrirte und einige Male aus Wasser umkrystallisirte, wodurch eine reine, in gut ausgebildeten Nadeln vom Schmelzpunkt 160⁰ krystallisirte Naphto \ddot{e} s \ddot{a} ure erhalten wurde. Hieraus ging hervor, dass die fragliche S \ddot{a} ure als α -Naphtalincarbons \ddot{a} ure anzusprechen war.

Oxydation der β -Oxynaphto \ddot{e} s \ddot{a} ure.

50 g β -Oxynaphto \ddot{e} s \ddot{a} ure wurden mit der zur Bildung des basischen Salzes $C_{10}H_6 < \begin{matrix} OK \\ CO_2K \end{matrix}$ n \ddot{o} thigen berechneten Menge von 30 g Kaliumhydroxyd in Wasser gel \ddot{o} st, die berechnete Menge von 200 g Kaliumpermanganat in 12 Theilen Wasser zugesetzt und die Temperatur auf 10—20⁰ gehalten.

Nachdem die gesammte L \ddot{o} sung des Permanganates allm \ddot{a} hlich eingetragen war, entf \ddot{a} rkte sich die Fl \ddot{u} ssigkeit auch nach Verlauf von 48 Stunden nicht, die Reaction war also vollendet.

Der Ueberschuss des Oxydationsmittels wurde mit Alkohol entfernt, vom Braunstein abfiltrirt, schwach mit Salzs \ddot{a} ure anges \ddot{a} uert, um das Natrium Salz der gebildeten S \ddot{a} ure zu zersetzen und die Fl \ddot{u} ssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der R \ddot{u} ckstand wurde mit Aceton ausgezogen, da Aether kein zweckm \ddot{a} ssiges L \ddot{o} sungsmittel bildet. Nach dem Abdunsten resultirte eine mit harzigem Oel durchsetzte Krystallmasse, die sich in viel heissem Wasser l \ddot{o} ste, beim Erkalten aber nur das Oel in Gestalt gelber Flocken ausschied. Durch mehrfaches Eindampfen, L \ddot{o} sen und Filtriren gelang es mir, die \ddot{o} lige Beimischung fast vollst \ddot{a} ndig zu entfernen. Beim S \ddot{a} tigen der concentrirten w \ddot{a} ssrigen L \ddot{o} sung mit Chlorwasserstoff schied sich eine in gelblichen Nadeln krystallisirende Substanz ab. Die Vermuthung, dass dies Hemimelliths \ddot{a} ure sei, wurde durch die Analyse

1) Ekstrand, diese Berichte 19, 1131.

2) Wolfenstein, diese Berichte 21, 1190.

3) Rabe, diese Berichte 22, 392.

bestätigt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren mittels Fällen durch Salzsäure ergab die Analyse:

Ber. für $C_9H_6O_6$.

Procente: C 51,4, H 2,9.

Gef. » » 51,9, » 3,7.

Die Hemimellithsäure ist in der Hitze unbeständig, und daraus erklärt es sich, dass bei Oxydation der β -Oxynaphtoessäure in der Wärme wenig oder gar keine Ausbeute daran gewonnen wurde. Auch in ihren sonstigen Eigenschaften stimmt die von mir erhaltene Tricarbonensäure völlig mit der von Baeyer¹⁾ aus Mellithsäure dargestellten Hemimellithsäure überein.

β -Oxynaphtoëlsulfosäure.

In ein Gemisch von 2 Theilen concentrirter und 2 Theilen krystallisirter rauchender Schwefelsäure wurde ein Theil β -Oxynaphtoëssäure langsam eingetragen und 48 Stunden unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit schied ein Tropfen dieses Gemisches in Wasser gegossen keine β -Oxynaphtoëssäure ab, die Bildung der Sulfosäure war demnach vollendet. Das Reaktionsgemisch wurde sodann langsam in das gleiche Volumen Wasser gegossen und erstarrte beim Erkalten vollständig zu einer Krystallmasse, die durch Absaugen und Auswaschen mit 30 pCt. Salzsäure möglichst von Schwefelsäure befreit wurde. Die so erhaltene, graue, in Nadeln krystallisirte Sulfosäure wurde mehrere Male aus wenig verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und schied sich dabei in hellgelb gefärbten einheitlichen Nadeln ab, die mit Salzsäure ausgewaschen und durch Stehen im Vacuum über Kali und Aetzkalk von Salzsäure befreit und getrocknet wurden.

In heisser verdünnter Salzsäure und in Wasser ist die Sulfosäure sehr leicht löslich, aus der wässrigen Lösung wird sie durch Einleiten von Salzsäuregas gefällt.

Zur Krystallwasserbestimmung wird die reine Säure aus sehr wenig Wasser umkrystallisirt und andauernd auf 150° erhitzt.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_8SO_6 + 4H_2O$.

Procente: H_2O 21,2.

Gef. » » 21,0.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_8SO_6$.

Procente: C 49,22, H 3,0,

Gef. » » 49,13, 49,19, » 3,14, 3,3.

Das neutrale Baryumsalz $C_{11}H_8SO_6Ba$ entsteht, wenn man die concentrirte wässrige Lösung der Oxynaphtoëlsulfosäure mit kalt gesättigter Barytlösung bis zum Eintritt der alkalischen Reaction versetzt. Der Ueberschuss an Baryumhydroxyd wird durch Einleiten

¹⁾ Suppl. 7 der Annalen.

von Kohlensäure in die siedende Lösung entfernt und das Filtrat eingengt. Das Salz krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln mit Krystallwasser, welches erst bei 160° vollständig entweicht.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_6SO_3Ba + 5aq.$

Procente: H_2O 18.2.

Gef. » » 18.2.

Das entwässerte Salz ergab:

Ber. Procente: Ba 34.0.

Gef. » » 33.7.

Kalischmelze der β -Oxynaphtoöulfosäure.

Bei der Kalischmelze diente das saure Natriumsalz der Sulfosäure als Ausgangsmaterial. Es wurde sehr bequem gewonnen durch Versetzen der heissen concentrirten wässrigen Lösung der Sulfosäure mit concentrirter Kochsalzlösung. Nach kurzer Zeit erstarrte die gesammte Lösung zu einem weissen Krystallbrei, der abgesaugt, auf Thontellern abgedrückt und bei 150° getrocknet wurde. Zur Anwendung kamen auf 1 Theil des Natriumsalzes 5 Theile Aetzkali, die in gewohnter Weise unter Zusatz von einigen ccm Wasser geschmolzen, bis zum rubigen Flusse erhitzt und auf die Temperatur von 260° gebracht wurden. Beim Eintragen des Natriumsalzes, wobei ich die Temperatur auf gleicher Höhe hielt, schäumte die Masse lebhaft auf und nahm eine hellbraune Färbung an.

Das Schmelzen wurde so lange fortgesetzt, bis die Masse anfang sich dunkler zu färben. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert. Unter heftiger Entwicklung von schwefliger Säure schied sich eine hellgelbe, voluminöse Masse aus, die nach dem Erkalten abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen wurde. Die so gewonnene Substanz war in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich und liess sich daraus auf Zusatz von wenig Thierkohle umkrystallisiren, wobei sie in schönen, gelb gefärbten, glänzenden Nadeln ausfiel. Nach häufigem Umkrystallisiren aus dem gleichen Lösungsmittel zeigten die Krystalle den constanten Schmelzpunkt 265° an.

Die so gewonnene Dioxynaphtoöulfosäure enthält lufttrocken noch ein Molekül Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_8O_4 + H_2O.$

Procente: H_2O 8.1.

Gef. » » 8.3.

Die Analyse der wasserfreien Substanz ergab:

Ber. für $C_{11}H_8O_4.$

Procente: C 64.7, H 3.9.

Gef. » » 64.5, 64.6, » 4.0, 4.0.

Die Dioxynaphtalincarbonensäure vom Schmelzpunkt 265° ist die erste bis jetzt dargestellte. Sie krystallisirt aus Wasser in gut aus-

gebildeten Nadeln. Die unreine Säure ist ohne Zusatz von Thierkohle schwer zur Krystallisation zu bringen, doch muss man mit dem Zufügen derselben sehr vorsichtig sein, da bei grösseren Mengen von Thierkohle die Säure quantitativ von ihr absorbiert wird. Die Dioxynaphtalincarbonsäure wirkt als Abkömmling des Dioxynaphtalins stark reducierend, sie reducirt Silberlösung sofort in der Kälte und beim gelinden Erwärmen auch Fehling'sche Lösung.

Während die Dioxynaphtaline sowohl in Lösung als auch im trocknen Zustande grosse Neigung haben, zu verharzen, ist die Dioxynaphtalincarbonsäure sehr beständig. Die vollkommene Reinigung der Säure aus Wasser gelingt erst nach oft wiederholtem Umkrystallisiren, da das mitgebildete Kaliumsulfat dem Rohproduct hartnäckig anhaftet. Es erwies sich demnach als zweckmässig, die durch Zersetzung der Schmelze gewonnene rohe Säure mit Aether auszuziehen, in dem sie sehr leicht löslich ist.

Zur weiteren Charakterisirung der Dioxynaphtalincarbonsäure wurde die Diacetylverbindung und der Aethylester dargestellt. Das Diacetat lässt sich aus wenig Eisessig umkrystallisiren und zeigt den Schmelzpunkt 188°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}O_6$

Procente: C 62.5, H 4.2.

Gef. » » 62.6, » 4.6.

Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Der Dioxynaphtalincarbonsäureäthylester entsteht beim Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in wohlausgebildeten Nadeln vom Schmelzpunkt 148—150°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}O_4$.

Procente: C 67.2, H 5.2.

Gef. » » 67.3, » 5.0.

Wie eine grosse Anzahl von Versuchen ergab, gelingt es nicht, durch Schmelzen der Oxynaphtoësulfosäure im offenen Gefäss die Carboxylgruppe abzuspalten und zu einem Dioxynaphtalin zu gelangen.

Hält man die Schmelze dauernd auf 360°, wobei anscheinend das Carboxyl langsam eliminirt wird, so tritt vollständige Verharzung ein. Einmal gelang es mir, eine geringe Menge einer in Nadeln krystallisirenden Substanz zu erhalten, deren Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisiren von 178° auf 182° stieg. Doch war leider bei der äusserst geringen Menge eine weitere Reinigung nicht möglich. Zweifellos gelingt es durch energische Ausführung der Kalischmelze im geschlossenen Gefäss, wobei die an der Luft stets eintretende Verharzung vermieden wird, ein Dioxynaphtalin zu erhalten. Indessen standen mir die dazu nöthigen Hilfsmittel nicht zur Verfügung.