

222. J. Schmid: Notiz über die Constitution der β -Oxynaphtoessäure vom Schmelzpunkt 216° und einiger daraus abgeleiteter Säuren.

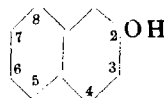
(Eingegangen am 24. April.)

In dem letzten Hefte der Berichte 26, 665 theilte H. Hosaeus die Ergebnisse seiner Untersuchung über die β -Oxynaphtoessäure vom Schmelzpunkt 216° mit. Da die Reactionen, welche H. Hosaeus zur Aufklärung der Constitution der β -Oxynaphtoessäure ausgeführt hat, mit den Beobachtungen, welche ich bereits seit Jahresfrist über denselben Gegenstand machte, im Widerspruche stehen und zu einer ganz anderen Auffassung der Constitution der β -Oxynaphtoessäure führen, so habe ich mich entschlossen, die Resultate meiner Untersuchungen — die ursprünglich zur Veröffentlichung nicht bestimmt waren — an dieser Stelle kurz mitzutheilen.

I. β -Oxynaphtoessäure vom Schmelzpunkt 216° .

Das wichtigste Ergebniss der Abhandlung von Hosaeus, nach welchem die β -Oxynaphtoessäure, mit Kaliumpermanganat oxydirt, eine benachbarte Benzoltricarbonsäure — die Hemimellithsäure — liefern soll, kann ich nicht bestätigen; ebenso wenig die daran geknüpfte Schlussfolgerung, dass die Carboxyl- und Hydroxylgruppe auf die beiden Benzolkerne der Oxynaphtoessäure vertheilt seien und bezüglich der Constitution nur noch die Frage, ob das Carboxyl die $\alpha,5$ - oder $\alpha,8$ -Stellung einnehme, offen bleibe.

Nach meiner Untersuchung liefert die β -Oxynaphtoessäure in Form der wässrigen Lösung ihres Natronsalzes mit der Theorie einer 10procentigen Kaliumpermanganatlösung bei Wasserbadtemperatur oxydirt in glatter Reaction stets nur *o*-Phtalsäure — die sowohl als solche, als in Form ihres Anhydrides und Imids leicht zu charakterisiren ist —; eine Tricarbonsäure, welche als Hemimellithsäure hätte angesprochen werden können, wurde nie erhalten. Diese Thatsache spricht unzweifelhaft dafür, dass die Carboxylgruppe und Hydroxylgruppe der β -Oxynaphtoessäure auf die beiden Benzolkerne des Naphtalins nicht vertheilt sein können, sondern sich in demselben Benzolkern befinden müssen. Als Ort der Carboxylgruppe im Molekül der β -Oxynaphtoessäure können somit nur die Stellungen 1, 3 und 4, nicht dagegen 5, 6, 7 und 8 in dem nebenstehenden Schema in Frage kommen.

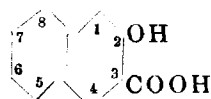


Da nun der unbeständigen β -Naphtolcarbonsäure vom Schmelzpunkt 156 — 157° nach den Untersuchungen von R. Nietzki und

Guitermann (diese Ber. 20, 1274) ohne Zweifel die 2.1-Stellung zukommt, und die 2.4-Stellung aus dem Grunde ausser Betracht fällt, weil dieselbe eine Metastellung ist und eine Besetzung der Metastelle zur Hydroxylgruppe bis jetzt weder in der Benzolreihe noch in der Naphtalinreihe, sei es durch die Carboxylgruppe bei der Kolbeschen Reaction, noch durch die Sulfogruppe bei directer Sulfrung je beobachtet worden ist. Es findet hierbei vielmehr stets nur Substitution in der Ortho- und Para-Stellung zur Hydroxylgruppe statt.

Es bleibt somit für die Carboxylgruppe der β -Oxynaphtoëssäure vom Schmelzpunkt 216° nur die 3-Stellung übrig, und da dieselbe zugleich eine β -Stelle ist, steht ihre Besetzung auch völlig im Einklang mit der hohen Bildungstemperatur ($200 - 250^{\circ}$) der β -Oxynaphtoëssäure aus β -Naphtolnatrium und Kohlensäure, und der Thatsache, dass bei hoher Temperatur in der Naphtalinreihe vorwiegend nur Substitution in der β -Stellung erfolgt. Zudem wird die 3-Stelle auch bei der Sulfrung des β -Naphtols oder dessen Mono-sulfosäuren bei höherer Temperatur leicht durch die Sulfogruppe ersetzt. (Darstellung der β -Naphtoldisulfosäure R, β -Naphtol- δ -disulfosäure, β -Naphtoltrisulfosäure.)

Für die Auffassung der β -Oxynaphtoëssäure als Ortho-(2.3-) Naphtolcarbonsäure



sprechen übrigens auch eine Reihe ihrer Reactionen, von denen ich hier besonders die von M. Schöpff (diese Ber. 25, 2744) beobachtete Condensation der β -Anilidonaphtoëssäure zu Phenonaphtacridon hervorheben will.

II. β -Oxynaphtoëmonosulfosäure S und L.

Wird die β -Oxynaphtoëssäure vom Schmelzpunkt 216° mit 2—4 Th. concentrirter oder schwachrauchender Schwefelsäure sulfirt, so entstehen nicht, wie Hosaeus angiebt, nur eine, sondern stets 2 isomere β -Oxynaphtoëmonosulfosäuren, deren Darstellung in dem D. R.-P. No. 69357 der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel beschrieben ist. Zur Unterscheidung wurde diejenige β -Oxynaphtoëmonosulfosäure, welche schwerer lösliche und gut krystallisirende neutrale Salze bildet und identisch ist mit der von Hosaeus (l. c.) beschriebenen als β -Oxynaphtoëmonosulfosäure S und die Isomere, welche leichtlösliche und schwierig krystallisirende neutrale Salze, dagegen auch gut krystallisirende saure Salze bildet, als β -Oxynaphtoëmonosulfosäure L bezeichnet.

Die Sulfurung der β -Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216° zu Monosulfosäuren vollzieht sich nun fast mit derselben Leichtigkeit, wie die Sulfurung des β -Naphtols selbst und wie hier entstehen der Hauptsache nach zwei isomere Monosulfosäuren — bei niederer Temperatur mehr von β -Oxynaphtoëmonosulfosäure S, bei höherer Temperatur mehr von der β -Oxynaphtoëmonosulfosäure L, analog wie aus β -Naphtol bei niederer Temperatur mehr β -Naphtolmonosulfosäure von Bayer, bei höherer Temperatur mehr Schäffer'sche β -Naphtolmonosulfosäure erhalten wird —. Aus diesem Verhalten des β -Naphtols und der β -Oxynaphtoësäure bei der Sulfuration ist daher die Schlussfolgerung nicht ungerechtfertigt, dass in beiden Körpern analoge Stellen zur Hydroxylgruppe durch die Sulfogruppe substituiert werden und dass die Carboxylgruppe dem Eintritt der Sulfogruppe nicht hindernd im Wege stehen kann.

Die Analogie findet zunächst ihre Bestätigung in dem Verhalten der Oxynaphtoëmonosulfosäuren gegen alkalische Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat, wodurch die Salze der β -Oxynaphtoëmonosulfosäuren in warmer wässriger Auflösung mit der theoretischen Menge Kaliumpermanganatlösung ebenso glatt, wie die erwähnten β -Naphtolmonosulfosäuren in Monosulfophtalsäuren übergeführt werden. Und zwar liefert die β -Oxynaphtoëmonosulfosäure S dieselbe Sulfophtalsäure wie die Bayer'sche β -Naphtolmonosulfosäure, die β -Oxynaphtoëmonosulfosäure L dieselbe wie die Schäffer'sche β -Naphtolmonosulfosäure.

Da die Sulfophtalsäuren als solche schwer zu charakterisiren sind, so wurden sie durch die Natronschmelze in die gut charakterisirten Oxyphthalsäuren übergeführt.

Die Sulfophtalsäure, erhalten aus der β -Oxynaphtoëmonosulfosäure S, lieferte hierbei *o*-Oxyphthalsäure, die Sulfophtalsäure aus der β -Oxynaphtoëmonosulfosäure L *m*-Oxyphthalsäure. Mitin können für den Eintritt der Sulfogruppen bei der β -Oxynaphtoëmonosulfosäure S nur die α -Stellungen $\alpha.5$ oder $\alpha.8$, bei der β -Oxynaphtoëmonosulfosäure L nur die β -Stellungen $\beta.6$ oder $\beta.7$ in Frage kommen.

Gelingt es nun, die völlige Analogie der β -Oxynaphtoëmonosulfosäure S mit der Bayer'schen Säure und der β -Oxynaphtoëmonosulfosäure L mit der Schäffer'schen Säure nachzuweisen, so kann der Sulfogruppe in der β -Oxynaphtoëmonosulfosäure S nur die Stellung $\alpha, 8$, für die β -Oxynaphtoëmonosulfosäure L nur die Stellung $\beta, 6$ zukommen.

Zunächst tritt eine weitere Analogie der β -Oxynaphtoëmonosulfosäuren mit den β -Naphtolsulfosäuren in dem Verhalten bei der Natronschmelze hervor. Währendem die β -Oxynaphtoëmonosulfosäure S, wie die Bayer'sche Säure die Sulfogruppe bei verhältnissmässig nie-

derer Temperatur (220 — 240°) mit 2 Theilen schmelzendem Aetzkali leicht herausnehmen und durch Hydroxyl ersetzen lässt, ist für den Austausch der Sulfogruppe in der β -Oxynaphtoëmonosulfosäure L eine viel höhere Temperatur (280 — 300°) erforderlich, ein Verhalten, wie es für die β -Naphтолmonosulfosäure von Schäffer, d. h. für die in der 2.6-Stellung zum Hydroxyl befindliche Sulfogruppe charakteristisch ist, währenddem bekanntlich die Sulfogruppe in der 2.7-Stellung zur Hydroxylgruppe in der Natronschmelze leicht ausgetauscht wird.

Ein scharfer Beweis für die Stellung der Sulfogruppen wäre nun zu erbringen, wenn es gelingen würde, die bei der eben erwähnten Kalischmelze entstehenden Dioxynaphtoësäuren durch Abspaltung der Carboxylgruppe in die der Schäffer'schen und Bayer'schen Naphtholsulfosäure entsprechenden Dioxynaphtaline überzuführen. Dies ist bis jetzt in Folge der ausserordentlich festen Bindung der Carboxylgruppe jedoch nicht gelungen.

Ich habe daher den umgekehrten Weg eingeschlagen, und die aus der β -Oxynaphtoëmonosulfosäure L entstehende Dioxynaphtoësäure L, welche entweder ein Derivat des 2.6- oder 2.7-Dioxynaphtalins darstellen muss, verglichen mit der aus 2.7-Dioxynaphtalinatrium und Kohlensäure bei hoher Temperatur entstehenden 2.7-Dioxynaphtoësäure, welche nach der Entstehungsweise und der ausserordentlich festen Bindung ihrer Carboxylgruppe, eine der β -Oxynaphtoësäure vom Schmp. 216° analoge Constitution, somit die Carboxylgruppe in der β -Stellung besitzen sollte.

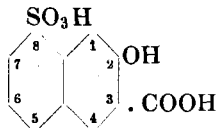
Diese 2.7-Dioxynaphtoësäure, welche durch die Chemische Fabrik v. Heyden Nachfolger, Radebeul bei Dresden, in entgegenkommender Weise dargestellt worden ist, bildet gelblich weisse, verfilzte Nadelchen, welche sich bei 240° bräunen und bei 254—56° schmelzen, und hat sich als verschieden erwiesen von der Dioxynaphtoësäure L, welche in langen feinen gelben Nadeln krystallisirt, die sich bei 200° bräunen und bei 225—228° schmelzen.

Vom 2.6- und 2.7-Dioxynaphtalin kann sich nun nicht mehr als je eine in der β -Stellung carboxylirte Säure ableiten, und deshalb muss in Folge der Verschiedenheit der beiden Dioxynaphtoësäuren die Dioxynaphtoësäure L höchst wahrscheinlich ein Derivat des 2.6-Dioxynaphtalins sein und der β -oxynaphtoëmonosulfosäure L die Constitution 2, 3, 6 zukommen.

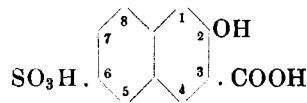
Ein sicherer Beweis für diese Constitution ergibt sich schliesslich aus der Beobachtung, dass die β -Oxynaphtoëmonosulfosäure L beim Behandeln mit 2 Theilen concentrirter wässriger Ammoniakflüssigkeit im Druckgefäss bei sehr hoher Temperatur neben der gesuchten β -Amidonaphtoëmonosulfosäure wiederholt auch Brönnner'sche β -Naphtylaminmonosulfosäure geliefert hat, welche nur durch

Abspaltung der Carboxylgruppe und Ersatz der Hydroxylgruppe durch die Amidogruppe entstanden sein konnte.

Die β -Oxynaphtoëmonosulfosäure L besitzt demnach sicher die Constitution 2.3.6, und da sowohl diese Säure, als die isomere β -Oxynaphtoëmonosulfosäure S bei der weiteren Sulfirung mit rauchender Schwefelsäure in der Wärme dieselbe β -Oxynaphtoëdisulfosäure liefert — welche wie weiter unten erwähnt wird, die beiden Sulfogruppen in der Metastellung desselben Benzolkerns enthält — so muss der β -Oxynaphtoëmonosulfosäure S nothwendiger Weise die Constitution 2,3,8 zukommen:



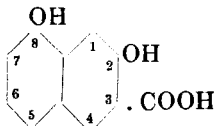
β -Oxynaphtoëmonosulfosäure S.



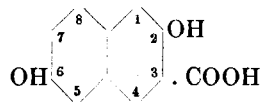
β -Oxynaphtoëmonosulfosäure L.

III. Dioxynaphtoëssäure S und L.

Der nach dem bereits erwähnten D. R.-P. No. 69357 aus der β -Oxynaphtoëmonosulfosäure S durch die Natronschmelze erhaltenen Dioxynaphtoëssäure S und der aus der β -Oxynaphtoëmonosulfosäure L durch die Kalischmelze gewonnenen Dioxynaphtoëssäure kommen somit die folgenden Constitutionsformeln zu:



Dioxynaphtoëssäure S.



Dioxynaphtoëssäure L.

Die Dioxynaphtoëssäure S bildet aus Wasser krystallisirt bei 265—267° schmelzende, gelblich gefärbte Nadeln und ist mit der von Hosaens beschriebenen identisch.

Die Dioxynaphtoëssäure L bildet, wie bereits angeführt — aus sehr verdünntem Alkohol krystallisirt — gelbe Nadelchen, welche bei 225—228° unter Zersetzung schmelzen, und in heissem Wasser schwierig, wenn auch erheblich leichter löslich sind, als die Dioxynaphtoëssäure S.

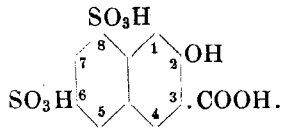
IV. β -Oxynaphtoëdisulfosäure.

Werden die β -Oxynaphtoëmonosulfosäuren S und L mit 2 bis 3 Theilen 24 procentiger rauchender Schwefelsäure erwärmt, so entsteht der Hauptsache nach eine β -Oxynaphtoëdisulfosäure, welche auch direct aus der β -Oxynaphtoëssäure vom Schmp. 216° durch Sulfirung mit 3—4 Theilen rauchender Schwefelsäure von 24 pCt. bei 100—140° erhalten wird und deren Darstellung in D. R.-P. No. 67000 vom 1. März 1892 der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel beschrieben ist.

Die β -Oxynaphtoëdisulfosäure bildet die höchste Sulfirungsstufe der β -Oxynaphtoësäure und ist daher in Parallele zu stellen mit der β -Naphtoltrisulfosäure, welche beim β -Naphtol das Endproduct einer energischen Sulfirung bildet.

Beide liefern bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat dieselbe Disulfophtalsäure und es besitzt demnach auch die β -Oxynaphtoëdisulfosäure in dem nicht hydroxylierten Benzolkern zwei in der Metastellung zu einander stehende Sulfogruppen.

Hiernach und durch ihre Entstehungsweise aus den beiden β -Oxynaphtoëmonosulfosäuren kann der β -Oxynaphtoëdisulfosäure nur die folgende Constitution zukommen:



V. Dioxynaphtoëmonosulfosäure.

Beim Verschmelzen der β -Oxynaphtoëdisulfosäure mit 2–3 Thl. Aetznatron oder Aetzkali, wird leicht und glatt eine Sulfogruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht unter Bildung einer Dioxynaphtoëmonosulfosäure. Dieselbe bildet Gegenstand des bereits erwähnten D. R.-P. No. 67000, worin auch Darstellung und Eigenschaften dieser Säure beschrieben sind. Die Salze derselben, besonders die in Wasser schwer löslichen sauren Salze können leicht rein und gut krystallisirt erhalten werden. Das saure Baryumsalz krystallisirt aus Wasser — indem es in der Kälte schwer löslich ist — in langen Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser. Aus dem Baryumsalz wird durch Zusatz von Schwefelsäure die freie Dioxynaphtoësäure dargestellt, welche aus verdünnter Salzsäure in feinen, blassgelben, in Wasser sehr löslichen Nadeln erhalten wird.

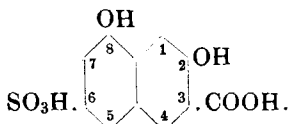
Die Dioxynaphtoëmonosulfosäure ist gegen die weitere Einwirkung von schmelzendem Aetznatron sehr beständig; und es wird die Sulfogruppe auch bei sehr intensiver Einwirkung nicht durch die Hydroxylgruppe ersetzt.

Erst beim Verschmelzen mit 3 Thln. Aetzkali bei 310—320° wurde unter Abspaltung der Sulfogruppe eine aus Toluol in gelben Nadeln krystallisirende und bei 255—257° schmelzende Säure erhalten.

Nach der Bildungsweise der β -Oxynaphtoëdisulfosäure aus der β -Oxynaphtoëmonosulfosäure S und L, setzt sie sich gleichsam zusammen, aus einer Monosulfosäure, die ihre Sulfogruppe durch schmelzendes Natron verhältnissmässig leicht gegen Hydroxyl austauscht und einer Monosulfosäure, die ihre Sulfogruppe durch schmelzendes Natron nicht, mit Aetz-

kali nur bei hoher Temperatur abgibt. Da nun die beiden Sulfogruppen der β -Oxynaphtoëdisulfosäuren ein entsprechendes Verhalten zeigen, so muss folgerichtig diejenige Sulfogruppe, welche leicht durch Hydroxyl umgetauscht wird, der Stellung in der β -Oxynaphtoëmonosulfosäure S entsprechen, diejenige Sulfogruppe, welche der Natronschmelze widersteht, dagegen der Stellung in der β -Oxynaphtoëmonosulfosäure L.

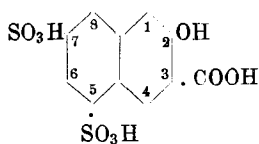
Mithin kommt der Dioxynaphtoëmonosulfosäure die folgende Constitution zu¹⁾:



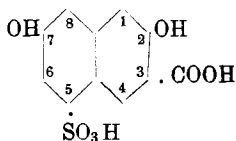
VI. β -Amidonaphtoëdisulfosäure.

Wird die β -Oxynaphtoëdisulfosäure in Form ihrer sauren Alkalisalze mit der doppelten Gewichtsmenge concentrirter wässriger Ammoniakflüssigkeit im Druckgefäss auf 240—280° erhitzt, so findet Ersetzung der Hydroxylgruppe durch die Amidogruppe statt, und es fällt die neue Säure beim Versetzen des Reactionsproductes mit Salzsäure in Form weisser, in Wasser leicht löslicher Nadelchen aus. Dieselben lösen sich in wässrigen Alkalien mit stark gelbgrüner

¹⁾ Eine isomere Dioxynaphtoëmonosulfosäure, welche in untergeordneter Menge in der technischen Dioxynaphtoësäure enthalten ist und erheblich röthere Azofarbstoffe liefert, verdankt ihre Entstehung einer isomeren β -Oxynaphtoëdisulfosäure und lässt sich von der oben beschriebenen Dioxynaphtoëmonosulfosäure durch Ausziehen der sauren Baryumsalze mit heissem Wasser, und Zersetzen des hierbei zurückbleibenden sehr schwerlöslichen Baryumsalzes mit Schwefelsäure leicht trennen. Sie krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in centimeterlangen, breiten, weissen Nadeln. Ihre Constitution ist mit Sicherheit nicht nachgewiesen, dagegen dürften die folgenden Constitutionsformeln in erster Linie in Frage kommen:

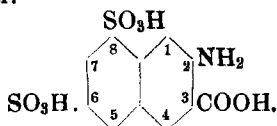


für isomere β -Oxynaphtoëdisulfosäure und



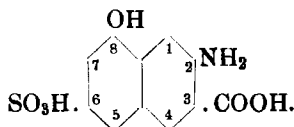
für isomere Dioxynaphtoëmonosulfosäure. Ich hoffe in einer späteren Mittheilung auf diese Säuren zurückzukommen.

Fluorescenz auf. Ihrer Entstehung nach besitzt die β -Amidonaphtoëdisulfosäure die Formel:



VII. β -Amidooxynaphtoëmonosulfosäure.

Die β -Amidonaphtoëdisulfosäure geht durch ca. 1—2 stündiges Schmelzen mit 2 Thln. Aetznatron bei 200—240° unter Austausch von einer Sulfogruppe durch die Hydroxylgruppe glatt in eine neue Säure, eine β -Amidooxynaphtoëmonosulfosäure über. Dieselbe findet sich im Französ. Patent No. 224260 beschrieben und bildet weisse, in Wasser sehr schwer lösliche, zu Rosetten gruppirte Prismen. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Mit salpetriger Säure behandelt geht sie in eine beständige Diazoverbindung über, welche beim Verkochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Stickstoffentwicklung in die oben beschriebene Dioxynaphtoëmonosulfosäure zerfällt. Nach diesem Verhalten und ihrer Entstehungsweise kann der β -Amidooxynaphtoëmonosulfosäure nur die beistehende Constitution zukommen:



Die in der vorstehenden Arbeit angeführten Alkalischmelzen wurden auf meine Veranlassung von Hrn. Dr. R. Paganini ausgeführt.

Basel, den 16. April 1893.

Mittheilung aus dem Chem. Laboratorium der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel.

223. M. Schöpff: Beitrag zur Constitution der bei 216° schmelzenden β -Naphtholcarbonsäure.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. April vom Verf.)

In einer kürzlich erschienenen Mittheilung¹⁾ stellt Hosaeus die Behauptung auf, dass die bei 216° schmelzende β -Naphtholcarbonsäure die Hydroxyl- und Carboxylgruppe nicht in demselben Kern enthalte,

¹⁾ Diese Berichte 26, 666.