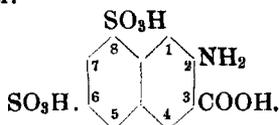
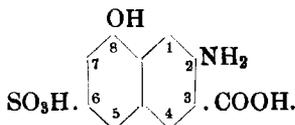


Fluorescenz auf. Ihrer Entstehung nach besitzt die  $\beta$ -Amidonaphtoëdisulfosäure die Formel:



#### VII. $\beta$ -Amidooxynaphtoëmonosulfosäure.

Die  $\beta$ -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  $\beta$ -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  $\beta$ -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 $\beta$ -Naphtholcarbonsäure.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

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

In einer kürzlich erschienenen Mittheilung<sup>1)</sup> stellt Hosaeus die Behauptung auf, dass die bei 216° schmelzende  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure die Hydroxyl- und Carboxylgruppe nicht in demselben Kern enthalte,

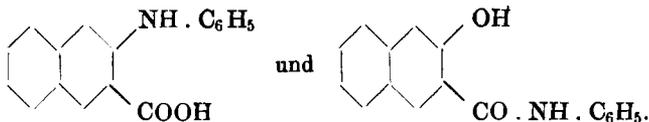
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 666.

weil bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Hemimellithsäure und nicht Phtalsäure gebildet würde.

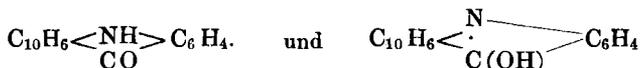
Diese Auffassung steht im Gegensatz zu der Ansicht, welche St. von Kostanecki<sup>1)</sup> schon früher ausgesprochen hat. Nach seiner Ansicht gehört diese Säure zur Salicylsäurereihe, da sie Xanthone zu bilden vermag, und zwar muss sie, da vom  $\beta$ -Naphthol nur zwei Salicylsäuren abgeleitet werden können, die Stellung 2,1 aber für die bei 157° schmelzende  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure anzunehmen ist, als 2,3-Oxynaphtoësäure bezeichnet werden, was inzwischen von A. Kernbaum<sup>2)</sup> durch eine Reihe weiterer Versuche bestätigt worden ist.

Durch die von Hosaeus mitgetheilten Thatsachen erscheint die von v. Kostanecki und Kernbaum angenommene Constitution wieder zweifelhaft, und es dürften daher einige Versuche, welche die Richtigkeit der von letzteren vertretenen Ansicht darthun, willkommen sein.

Ausgehend von der Annahme, dass die vorher genannte Säure zur Salicylsäurereihe gehörte, hatte ich sie der Einwirkung von Anilin unterworfen<sup>3)</sup>, um so zu einer in der Amidogruppe substituirten *o*-Amidonaphtoësäure zu gelangen. Es waren dabei hauptsächlich zwei Verbindungen,  $\beta$ -Anilidonaphtoësäure und  $\beta$ -Oxynaphtoësäureanilid, erhalten worden, deren Constitution nach dem Vorgange von Kostanecki und Kernbaum durch die folgenden Formeln auszudrücken wäre:



Je nach der Wahl des Condensationsmittels — Chlorzink oder verdünnte Salzsäure — erhält man nun aus der ersteren Verbindung zwei isomere, um ein Molekül Wasser ärmere Verbindungen, denen höchst wahrscheinlich folgende Formeln zukommen:



Mit Chlorzink entsteht ein bei 242—244° schmelzendes, in goldglänzenden Blättchen krystallisirendes Product, mit verdünnter Salzsäure bei 180° im Einschlussrohr ein ebenfalls in Blättchen mit grünlichem Reflex krystallisirendes Product, dessen Schmelzpunkt aber noch nicht bei 290° erreicht ist. Obgleich beide Verbindungen in wässrigen Alkalien unlöslich sind, dürfte doch in der einen die Hydroxylgruppe anzunehmen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1642.

<sup>2)</sup> Inaug.-Diss. Bern 1892.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2740.

sein. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf  $180^{\circ}$  oder durch Destillation im luftverdünnten Raum kann die bei  $242\text{--}244^{\circ}$  schmelzende Verbindung in die hochschmelzende umgewandelt werden, die auch durch Schmelzen von  $\beta$ -Oxynaphtoësäureanilid mit Chlorzink bei  $230\text{--}250^{\circ}$  erhalten wird. Dieser Vorgang kann nur durch eine eigenthümliche Umlagerung erklärt werden und ist der Bildung der Xanthone aus den Salolen zu vergleichen. In einer demnächst erscheinenden Mittheilung werde ich die hier angedeuteten Versuche eingehender beschreiben. Erwähnen will ich hier nur noch, dass durch Destillation des aus der Anilidonaphtoësäure mit Chlorzink erhaltenen Condensationsproductes über Zinkstaub im Wasserstoffstrom ein Dihydrophenonaphtacridin, das bei  $167\text{--}168^{\circ}$  schmilzt und in fast farblosen Nadeln krystallisirt, erhalten worden ist.

Diese Bildung von Acridonderivaten und ihre Ueberführung in solche des Acridins ist ebenso wie die Bildung von Xanthonen aus der  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure nur dann erklärlich, wenn diese Säure die Substituenten in *o*-Stellung enthält. Dadurch ist aber die Annahme, dass die Hydroxyl- und Carboxylgruppe auf beide Kerne vertheilt seien, vollkommen ausgeschlossen; die von Hosaeus angegebene Bildung von Hemimellithsäure bei der Oxydation jener Säure mit Kaliumpermanganat muss daher auf ungenaue Beobachtung zurückgeführt werden. Dies lässt sich auch leicht durch den Versuch bestätigen.

Die Thatsache, dass bei der Oxydation von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat ein Derivat der Phtalsäure, *o*-Carboxyphenylglyoxylsäure,  $C_6H_4(COOH)CO \cdot COOH$ , entsteht<sup>1)</sup>, legte die Vermuthung nahe, dass auch aus der  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure die gleiche Säure entstehen würde. Es gelingt nun in der That ausserordentlich leicht, unter den Oxydationsproducten der Naphtolcarbonsäure die genannte Säure nachzuweisen, da sie an ihrem charakteristischen Verhalten zu Phenylhydrazin unschwer zu erkennen ist. Mit diesem Agens bildet sie



50 g  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure und 30 g Kalihydrat wurden in  $2\frac{1}{2}$  L Wasser gelöst und aus einem Tropftrichter allmählich eine Lösung von 180 g Kaliumpermanganat in der erforderlichen Menge Wasser, ca. 3 L, einfließen gelassen, so dass keine Erwärmung eintrat. Ein Ueberschuss des Oxydationsmittels ist zu vermeiden oder durch Zusatz einer verdünnten alkalischen Lösung von  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1609.

unwirksam zu machen. Nach dem Abfiltriren des Mangansuperoxyds wird die rothbraun gefärbte Flüssigkeit mit concentrirter Salzsäure übersättigt, wobei sich eine Säure in gelblichen Flocken ausscheidet, die Henriques auch bei der Oxydation von Naphtol beobachtet hat. Ich habe sie nicht näher untersucht. Nach der Entfernung dieser Säure wird zu der nun hellgelb gefärbten Flüssigkeit ca. 40 g salzsaures Phenylhydrazin hinzugesetzt und unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt. Als bald beginnt die Abscheidung des Phtalazons in röthlich gelben Flocken, die sich sehr bald braun färben, wenn die Temperatur der Flüssigkeit fast 100° erreicht. Es ist daher zweckmässig, sie nur auf etwa 80° zu erwärmen. Nach zwölfstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur hat sich die Verbindung in Flocken am Boden abgesetzt. Sie wurde aus Alkohol umkrystallisirt und dann wiederholt aus Toluol, worin sie ziemlich schwierig löslich ist. Sie scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in farblosen Nadeln ab, die bei 221—222° schmelzen. (Henriques fand 214 bis 215°.) Als Säure ist sie leicht in fixen und kohlensauren Alkalien löslich und fällt auf Zusatz von Mineralsäure wieder aus.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{10}N_2O_3$ .

Procente: C 67.67, H 3.76, N 10.53.

Gef. » » 67.73, » 3.94, » 10.65.

Die Carboxyphenylglyoxylsäure selbst kann aus der mit Salzsäure versetzten Oxydationsflüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden und hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als Oel, das allmählich im Exsiccator in Nadeln erstarrt.

#### 224. E. Baumann und G. Walter: Ueber verseifbare Sulfone, Sulfonsulfinsäuren und Sulfinsäurelactone.

(Eingegangen am 27. April.)

Nachdem durch neuere Untersuchungen von R. Otto<sup>1)</sup> der Beweis der Existenz derjenigen Sulfinsäureester, welche von einer Säure  $R \cdot SO \cdot (OH)$  sich ableiten, geführt und die Eigenschaften dieser Körper und ihre Unterschiede von den isomeren Sulfonen genauer festgestellt wurden, sind die Bedenken<sup>2)</sup>, welche gegen die Existenz dieser Körper, so lange sie noch nicht genügend definirt und im reinem Zustande noch nicht dargestellt waren, geltend gemacht wurden,

<sup>1)</sup> R. Otto und Rössing, diese Berichte 25, 230; 26, 308. Otto und Zuschlag, diese Berichte 26, 430. Journ. f. prakt. Chem. 47, 152.

<sup>2)</sup> E. Baumann, diese Berichte 24, 2272.