

Die Verhältnisse gestalten sich dann wie folgt: in der concentrirteren Lösung wird ein grösserer Theil des Lösungsmittels in Anspruch genommen, der Werth für  $i$  der thatsächlich concentrirteren, als wir annehmen, Lösung wird infolgedessen grösser herausberechnet werden, als er thatsächlich ist; mit weiterer Verdünnung wird das Lösungsmittel durch den aufgelösten Stoff immer weniger in Anspruch genommen, und der wirkliche Werth von  $i$  kommt immer mehr zum Ausdruck. Infolgedessen werden wir bei solchen Stoffen zuerst mit der Verdünnung abnehmende Werthe der  $i$  erhalten, welche bei weiterer Verdünnung in zunehmende übergehen; oder (was am meisten der Fall sein wird) wir werden nur zu grosse Werthe der  $i$  erhalten, welche zwar keine abnehmenden sein werden, aber doch erst mit weiterer Verdünnung in ihrer wirklichen Grösse hervortreten werden ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; siehe auch Zeitsch. Phys. Chem. 2, S. 495, Arrhenius — Mannit, Dextrose, Rohrzucker, Aethylalkohol<sup>1)</sup>). Der Effect der Einwirkung des aufgelösten Stoffes auf das Lösungsmittel ist der nichtelektrolitisch-elektrolitischen Dissociation, welche zu kleineren Werthen von  $i$  führt, ein entgegengesetzter.

August 1893.

(Fortsetzung folgt.)

#### 540. St. v. Kostanecki: Notiz über die 2, 3-Oxynaphtoësäure.

(Eingegangen am 27. November.)

Zu Anfang des vorigen Jahres habe ich mitgetheilt<sup>2)</sup>, dass die bei  $216^\circ$  schmelzende  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid ein Dinaphtoxanthon liefert. Hiernach musste diese Säure als eine Salicylsäure aufgefasst werden, da gleich zusammengesetzte Condensationsproducte bei anderen Oxysäuren nicht beobachtet worden sind. Nun leiten sich theoretisch vom  $\beta$ -Naphtol zwei Salicylsäuren (2, 1 und 2, 3) ab; eine derselben, die 2, 1-Oxynaphtoësäure, liegt nach Rabe<sup>3)</sup> in der bei  $147^\circ$  schmelzenden  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure vor, mithin kann die bei  $216^\circ$  schmelzende Säure nur die 2, 3-Oxynaphtoësäure sein.

Dieses Ergebniss war aber insofern überraschend, als demzufolge gerade das beständigere Isomere ein 2, 3-Derivat sein sollte. Daher erschien es für die Kenntniss der Naphtalinsubstitutionsproducte er-

<sup>1)</sup> Siehe die soeben erschienene Arbeit von Jones (Zeitschr. f. prakt. Chem. 12, 5), Rohrzucker, Dextrose, Propylalkohol, Aethylalkohol, Harnstoff, Phenol.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1640.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 392.

wünscht, die obige Ableitung auf ihre Richtigkeit zu prüfen und die aufgestellte Formel noch durch andere Belege zu stützen.

Mit dieser Aufgabe hat sich, wie bereits angekündigt, Hr. A. Kernbaum beschäftigt und seine Resultate in einer im vorigen Jahre erschienenen Dissertation niedergelegt.

Durch die Einrichtung des neuen Instituts abgehalten, kann ich erst heute aus seiner Arbeit folgende Thatsachen mittheilen.

Während die bei 147° schmelzende  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure sowohl mit Diazobenzolchlorid als auch mit salpetriger Säure unter Abspaltung der Carboxylgruppe reagirt, so dass man nur Phenyl-azo- $\beta$ -Naphtol resp.  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtol erhält, kann man aus der isomeren Säure eine Azo- und eine Nitrososäure ohne Schwierigkeiten erhalten. Unter Zugrundelegung der obigen Formeln lässt sich das verschiedene Verhalten der beiden Verbindungen leicht erklären. Die Azogruppe wie auch die Nitrosogruppe tritt nämlich in das  $\beta$ -Naphtol stets in die benachbarte  $\alpha$ -Stellung ein. Ist nun diese Stelle in einer  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure frei, so kann ein Säurederivat entstehen; befindet sich aber an dieser Stelle das Carboxyl, so wird dasselbe gerade so, wie es bei der Paraoxybenzoësäure der Fall ist<sup>1)</sup>, durch das eintretende Radical verdrängt.

1-Phenylazo-2,3-Oxynaphtoësäure,  $C_6H_5N:N.C_{10}H_5 < \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}$ .

Die Paarung wurde in alkalischer Lösung vorgenommen und das entstandene Natronsalz durch Salzsäure zersetzt. Aus Eisessig umkrystallisirt, bildet der Farbstoff braunrothe Nadeln, die bei 232° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5N:N.C_{10}H_5(OH)COOH$ .

Procente: C 69.86, H 4.10, N 9.58.

Gef. » » 69.92, » 4.39, » 9.85.

Beizen färbt diese Verbindung nur nach längerem Stehen und sehr schwach an. Wahrscheinlich beeinträchtigt die Schwerlöslichkeit des Farbstoffs das Färben; denn andere Azofarbstoffe der 2,3-Oxynaphtoësäure ziehen ziemlich gut auf metallische Beizen, wie das den Technikern seit langem bekannt ist. Hierdurch erfährt die Auffassung der Säure als Salicylsäure wiederum eine Bestätigung.

1-Nitroso-2,3-Oxynaphtoësäure,  $C_{10}H_5(O,NOH)COOH$ .

Die Säure wird in Alkali gelöst, die äquimoleculare Menge Natriumnitrit hinzugesetzt und die Lösung unter Umrühren in kalte, verdünnte Salzsäure eingetragen. Die salpetrige Säure wirkt langsam auf die feinflockig ausgeschiedene Säure ein; erst nach längerem Stehen ist die Reaction beendet. Der gelblich-roth gefärbte Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt.

<sup>1)</sup> Kostanecki und Zibell, diese Berichte 24, 1695.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_5(O,NOH)COOH$ .

Procente: C 60.82, H 3.22, N 6.45.

Gef. » » 60.27, 60.97, » 3.67, 3.48, » 6.41.

Die Nitroso- $\beta$ -naphtholcarbonsäure krystallisirt in rothen Tafeln, die bei  $185^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen und sich in conc. Schwefelsäure mit braungelber Farbe lösen. Eisenbeize wird durch diese Verbindung schön grün gefärbt; die Färbungen sind aber gegen kochende Seifenlösung wenig widerstandsfähig.

Wenn schon aus diesen Versuchen mit grosser Wahrscheinlichkeit folgte, dass sowohl die Azogruppe wie die Nitrosogruppe sich in den obigen Verbindungen an der Stelle 1 befinden, so war es doch nothwendig, dies experimentell festzustellen, um den Beweis zu erbringen, dass das Carboxyl nicht in der 1-Stellung steht und dass somit der zu Grunde liegenden  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure nicht die von Rabe für die isomere Säure ermittelte Formel zukommen kann. Der am nächsten liegende Weg war, aus dem Azofarbstoff die Carboxylgruppe zu eliminiren.

Es war hierbei, wenn die angenommene Formel richtig war, die Bildung von Phenylazo- $\beta$ -naphthol zu erwarten, für welches die 1-Stellung der Azogruppe mit Sicherheit bewiesen ist.

Indessen zeigte der Versuch, dass sowohl in der Azo- wie in der Nitrosoverbindung das Carboxyl fest gebunden ist, und dass es schwierig ist, dasselbe abzuspalten, ohne weitere Zersetzung der entstehenden  $\beta$ -Naphtholderivate herbeizuführen.

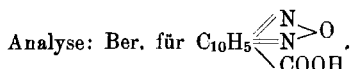
Geeigneter erwies sich die *o*-Naphthalindioximanhydridcarbonsäure, welche durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die Nitroso- $\beta$ -naphtholcarbonsäure mit Leichtigkeit erhalten wird.

*o*-Naphthalindioximanhydridcarbonsäure,  $C_{10}H_5 \begin{matrix} N > O \\ // \\ N \\ \backslash \\ COOH \end{matrix}$

Bekanntlich wirkt Hydroxylamin auf das Nitroso- $\beta$ -naphthol unter Bildung des *o*-Naphthalindioxims ein. Unterwirft man die Nitroso- $\beta$ -naphtholcarbonsäure derselben Reaction, so entsteht sofort die *o*-Naphthalindioximanhydridcarbonsäure, indem die vorübergehend entstandene Dioximcarbonsäure sich leicht anhydrisirt.

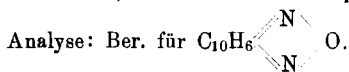
Zu einer Lösung von 1 Theil Nitroso- $\beta$ -naphtholcarbonsäure in 20 Theilen Alkohol setzt man  $1\frac{1}{2}$  Theile salzsaures Hydroxylamin und einige Tropfen Salzsäure zu, worauf die Mischung einige Zeit am Rückflusskühler gekocht wird. Die rothe Farbe der Lösung schlägt hierbei in Dunkelbraun um. Auf Wasserzusatz fällt die *o*-Naphthalindioximanhydridcarbonsäure als krystallinischer, gelb oder grünlich gefärbter Niederschlag aus.

Durch Umkrystallisiren aus Eisessig oder Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle erhält man weisse Nadeln, die bei  $294^{\circ}$  schmelzen.



Procente: C 61.68, H 2.80, N 13.08.  
 Gef. » » 61.83, » 2.98, » 13.03.

Die Verbindung zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus; sie sublimirt unzersetzt. In verdünnter Kalilauge löst sie sich in der Wärme farblos auf; setzt man aber mehr Alkali hinzu oder lässt die Lösung erkalten, so krystallisirt ein weisses Kaliumsalz aus. Beim Kochen mit überschüssigem Alkali oder mit 50procentiger Schwefelsäure destillirt allmählich mit den Wasserdämpfen ein weisser Körper, der aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirt und bei 78° schmilzt. Die Analyse bestätigte, dass hier das von Goldschmidt und Schmid<sup>1)</sup> beschriebene *o*-Naphtalindioxim vorlag.



Procente: N 16.49.  
 Gef. » » 16.47.

Da nun in diesem Dioxim die beiden Stickstoffatome sicher die Stellen 1 und 2 einnehmen, so kann in seiner Carbonsäure die Carboxylgruppe an der 1-Stelle nicht stehen. Somit ist auf einem von Rabe's Versuchen unabhängigen Wege gezeigt, dass in der bei 216° schmelzenden  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure das Carboxyl eine andere Stelle als 1 einnimmt. Die durch die Carboxylgruppe besetzte Stelle kann alsdann nur die 3-Stelle sein, da die Säure alle diejenigen Reactionen zeigt, welche eine Salicylsäure charakterisiren. Dieser Auffassung widerspricht auch das Verhalten der Säure bei der Oxydation nicht, wie es nach der Mittheilung von Hosaeus<sup>2)</sup> scheinen könnte. Da ich von befreundeter Seite auf die ein Jahr vor seiner Publication erschienene Dissertation aufmerksam gemacht worden war, so unterwarf Hr. Polzenius die 2,3-Oxynaphtoësäure unter verschiedenen Bedingungen der Oxydation und erhielt stets, übereinstimmend mit Schmid<sup>3)</sup>, Schöpf<sup>4)</sup> und Hirsch<sup>5)</sup>, Phtalsäure.

Bern, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 2066.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 665.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 1114. Hr. Schmid versuchte, ohne die Arbeiten von Rabe (diese Berichte 22, 392) und mir (diese Berichte 26, 1640) zu erwähnen, die Formeln für die beiden Naphtolcarbonsäuren auf eine andere Weise abzuleiten, als ich im vorigen Jahre angegeben habe. Seine Schlussfolgerungen erscheinen, nachdem die Frage nach der Constitution dieser Säuren durch die genannten beiden Mittheilungen schon aufgeklärt war, nicht unrichtig, aber auch nicht zwingend.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 26, 1121.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 26, 1176.