

Analyse: Ber. Procente: C 80.24, H 6.99.  
 Gef. » » 79.76, » 6.77.

Es schmilzt, rasch abgekühlt und erstarrt, zuerst bei 46—50°, verwandelt sich gegen 70—80° in die ursprüngliche Substanz zurück und verflüssigt sich zum zweiten Mal bei 123—124°. Für Triphenylguanidin hat schon H. Giraud das amorphe Erstarren bei rascher Abkühlung nach dem Schmelzen, den Umwandlungspunkt bei +60° und das vorhergehende Flüssigwerden nachgewiesen. (Bull. soc. chim. 46, 505—506.)

Ganz gleich verhalten sich ferner die Verbindungen des  $\beta$ -Carbodiphenylimids mit Phenylhydrazin (diese Berichte 21, 2272 und 25, 3116). Das Bemerkenswerthe liegt in dem durchweg amorphen Zustand der neuen Modificationen, auch wenn der Ausgangskörper ganz gut krystallisirt und rein ist.

Ich konnte schliesslich noch bei einer Anzahl organischer und anorganischer Substanzen (Schwefel, Glas) ein gleiches oder ähnliches Verhalten feststellen.

Universitätslaboratorium Zürich, December 1893.

### 576. Richard Möhlau: Die Constitution der $\beta$ -Naphtolcarbonsäure vom Schmp. 216°.

(Eingegangen am 20. December.)

Aus den Untersuchungen von v. Kostanecki<sup>1)</sup>, Schmid<sup>2)</sup>, Schöpff<sup>3)</sup> und Hirsch<sup>4)</sup> geht unzweifelhaft hervor, dass die bei 216° schmelzende  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure eine Orthooxynaphtoësäure ist.

Es folgt dies aus der — von einer differirenden irrthümlichen Angabe von Hosaeus<sup>5)</sup> abgesehen — übereinstimmend constatirten Oxydirbarkeit dieser Säure zu Phtalsäure und zu Phenylglyoxylo-carbonsäure (Schöpff), aus ihrer Ueberführbarkeit in ein Xanthon und Acridon, sowie aus der Eigenschaft der aus ihr und ihren Sulfo-säuren darstellbaren Azofarbstoffe, auf metallische Beizen zu ziehen.

Da sich nun vom  $\beta$ -Naphtol nur zwei Carbonsäuren ableiten, in welchen das Carboxyl zur Hydroxylgruppe benachbart steht, und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1640.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1114.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2740; 26, 1121.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 26, 1176.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 26, 666.

Rabe <sup>1)</sup> durch die Umwandlung in  $\alpha$ -Naphtho $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ ure gezeigt hat, dass die bei 156—157 $^{\circ}$  schmelzende  $\beta$ -Naphtholcarbons $\ddot{a}$ ure die 2.1-Oxynaphtho $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ ure ist, so folgt f $\ddot{u}$ r die bei 216 $^{\circ}$  schmelzende  $\beta$ -Naphtholcarbons $\ddot{a}$ ure die Identit $\ddot{a}$ t mit der 2.3-Oxynaphtho $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ ure.

K $\ddot{u}$ rzlich haben v. Kostanecki <sup>2)</sup> und Kernbaum  $\ddot{u}$ ber neue Thatsachen berichtet, welche zu Gunsten dieser Auffassung sprechen.

Sie finden, dass die bei 156—157 $^{\circ}$  schmelzende  $\beta$ -Naphtholcarbons $\ddot{a}$ ure sowohl mit Diazobenzolchlorid <sup>3)</sup> als auch mit salpetriger S $\ddot{a}$ ure unter Abspaltung der Carboxylgruppe reagirt, so dass nur Benzolazo- $\beta$ -naphthol bezw.  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol entsteht, w $\ddot{a}$ rend die isomere S $\ddot{a}$ ure eine Benzolazo- $\beta$ -oxynaphtho $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ ure und eine Nitroso- $\beta$ -oxynaphtho $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ ure liefert. Letztere geht unter dem Einfluss von Hydroxylamin in das Anhydrid des Dioxims der  $\beta$ -Naphthochinoncarbons $\ddot{a}$ ure  $\ddot{u}$ ber.

Hieraus wird mit Recht geschlossen, dass in der  $\beta$ -Naphtholcarbons $\ddot{a}$ ure vom Schmp. 216 $^{\circ}$  das Carboxyl nicht eine  $\alpha$ -Stellung einnehmen kann und nach obigem daher die dem Hydroxyl benachbarte zweite  $\beta$ -Stellung einnehmen muss.

Gemeinsam mit zwei j $\ddot{u}$ ngeren Mitarbeitern, den Herren Kriebel und Robertson, welche  $\ddot{u}$ ber ihre Untersuchungen in besonderen Mittheilungen berichtet werden, bin ich gleichfalls zu dem Ergebniss gekommen, dass die  $\beta$ -Naphtholcarbons $\ddot{a}$ ure vom Schmp. 216 $^{\circ}$  die 2.3-Oxynaphtho $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ ure ist.

Wir haben f $\ddot{u}$ r diese Auffassung zwei weitere Beweise erbringen k $\ddot{o}$ nnen.

Die eine Beweisf $\ddot{u}$ hrung deckt sich im Princip mit derjenigen von v. Kostanecki, indem gezeigt wird, dass die  $\alpha$ -Stellung f $\ddot{u}$ r die Carboxylgruppe ausgeschlossen ist.

Wir haben gefunden, dass sowohl die durch Einwirkung von Diazonaphthalinchlorid (aus  $\alpha$ -Naphthylamin) auf  $\beta$ -Naphtholcarbons $\ddot{a}$ ure (Schmp. 216 $^{\circ}$ ) gebildete Naphthalinazo- $\beta$ -oxynaphtho $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ ure, als auch die von v. Kostanecki beschriebene Nitroso- $\beta$ -oxynaphtho $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ ure bei der Reduction dieselbe Amido- $\beta$ -oxynaphtho $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ ure liefert. Letztere verwandelt sich beim Kochen mit verd $\ddot{u}$ nnter Schwefels $\ddot{a}$ ure unter Austausch von Amid gegen Hydroxyl in eine Dioxynaphtho $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ ure. Diese hat sich nun identisch erwiesen mit derjenigen  $\beta$ -Naphthohydrochinoncarbons $\ddot{a}$ ure, welche Hr. Prof. Schmitt nach seiner Methode durch Einwirkung von Kohlens $\ddot{a}$ ure auf  $\beta$ -Naph-

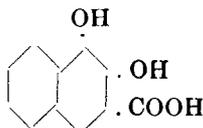
<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 392.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2397.

<sup>3)</sup> Diese Beobachtung wurde auch schon von Nietzki und Guitermann gemacht (diese Berichte 20, 1275).

tohydrochinonnatrium schon vor einiger Zeit im hiesigen organischen Laboratorium hat darstellen lassen. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Blättchen und schmilzt bei 207° unter Zersetzung. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Da die  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure die Reactionen einer Orthooxysäure zeigt, so ergiebt sich für diese Dioxynaphtoësäure die Constitution



Die  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure ist demnach 2.3-Oxynaphtoësäure.

Die zweite Beweisführung stützt sich auf die beiden Thatsachen, dass in der in Rede stehenden  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure die Hydroxylgruppe die  $\beta$ -Stellung einnimmt und Hydroxyl nebst Carboxyl im selben Kohlenstoffring sich befinden.

Indem die Hydroxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt wird, entsteht  $\beta$ -Naphthoësäure, woraus sich die  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure als 2.3-Oxynaphtoësäure ergiebt.

Durch Erhitzen der  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure (Schmp. 216°) mit wässrigem Ammoniak auf 260—280° haben wir eine aus verdünntem Alkohol in gelben, glänzenden Blättchen vom Schmp. 211—212° krystallisierende  $\beta$ -Amidonaphtoësäure erhalten, welche bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat gleichfalls Phtalsäure liefert.

Diese Amidosäure lässt sich diazotiren.

Das Diazosulfat,  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{N}_2 \cdot \text{HSO}_4)\text{COOH}$ , wurde in absolut alkoholischer Lösung in der Kälte nach der Methode von Gattermann mit Kupferpulver behandelt. Die lebhafteste Stickstoffentwicklung und die Bildung von Acetaldehyd deuteten darauf hin, dass die Reaction in gewünschtem Sinne verlief. In der That enthielt die Lösung nunmehr  $\beta$ -Naphthoësäure, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in prismatischen Krystallen vom Schmp. 181—182° erhalten wurde.

Mit der Untersuchung der Einwirkung von Ammoniak auf die 2.1- und 1.2-Oxynaphtoësäure sind wir beschäftigt.

Dresden, Technische Hochschule.