

tausch eines Hydroxyls gegen Chlor statt. Als das Chlorid mit Chinolin erhitzt wurde, entstand ein blaugrün gefärbtes Oel, das bei 255° siedete, also denselben Siedepunkt wie Leden besass.

Bei den Oxydationsversuchen wurden keine fassbaren Producte erhalten. Bei Anwendung verdünnter Salpetersäure entstand neben Harz nur eine geringe Menge Oxalsäure. Kaliumpermanganat wirkt nicht ein, woraus hervorgeht, dass der Campher ein tertiärer Alkohol ist.

Durch zahlreiche quantitative Versuche wurde festgestellt, dass die ätherischen Stoffe der Porschpflanze vorzugsweise in den Blättern vorkommen. Es wurden aus diesen im Mittel 1.30 pCt. Rohöl und daraus 0.30 pCt. Campher erhalten. Blättertragende junge Triebe gaben im Mittel 0.75 pCt. Rohöl und 0.28 pCt. Campher. Ein bestimmter Einfluss der Vegetationsperiode oder Jahreszeit auf die Menge der ätherischen Stoffe wurde nicht constatirt.

Helsingfors. Universitätslaboratorium.

#### 600. Richard Möhlau und F. Kriebel: Ueber 1.2-Dioxy-3-naphtoëssäure.

(Eingeg. am 4. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

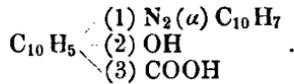
Der Zweck dieser und der folgenden Arbeit war der, neue Argumente für die Richtigkeit der Auffassung der  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure vom Schmelzpunkt 216° als der 2.3-Oxynaphtoëssäure zu erbringen.

Wie schon vor 2 Jahren<sup>1)</sup> angedeutet wurde, war es uns gelungen, dieselbe Amido- $\beta$ -oxynaphtoëssäure einerseits durch Reduction der durch Einwirkung von  $\alpha$ -Diazonaphthalinchlorid auf die  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure gebildeten Naphthalinazo- $\beta$ -oxynaphtoëssäure, andererseits durch Redaction der  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -oxynaphtoëssäure zu erhalten. Diese Amidooxynaphtoëssäure verwandelt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Ammoniakaustritt in eine Dioxy-naphtoëssäure, welche sich mit der durch Anlagerung von Kohlensäure an  $\beta$ -Naphthohydrochinon entstehenden  $\beta$ -Naphthohydrochinoncarbonsäure identisch erweist.

Aus dem Umstande, dass die in Rede stehende  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure die Reactionen einer Orthooxysäure zeigt, folgt für jene Dioxysäure die Constitution der 1.2-Dioxy-3-naphtoëssäure, für die  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure selbst diejenige der 2.3-Oxynaphtoëssäure.

Wir berichten nachstehend über die experimentellen Ergebnisse.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 3065.

Naphthalin- $\alpha$ 1-azo-2-oxy-3-naphto $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ ure,

Zu deren Darstellung wurden 50 g salzsaures  $\alpha$ -Naphtylamin in 1 L Wasser gelöst, mit 40.3 g Salzsäure (spec. Gew. 1.19) versetzt und bei Eiskühlung mit 20.76 g in wenig Wasser gelöstem Natriumnitrit von 92 pCt. vereinigt. Andererseits wurde eine Lösung von 52.37 g  $\beta$ -Oxynaphto $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ ure (Schmp. 216 $^{\circ}$ ) und 14.77 g Soda in 3 L Wasser bereitet. Die filtrirte Diazolösung wurde unter stetem Röhren in die zweite Lösung einlaufen gelassen. Das gebildete Natriumsalz der Azosäure schied sich in dunkelrothen Flocken sofort aus.

Zur Isolirung der sich leichter abfiltrirenden Farbsäure wurde die wässrige Suspension bei Kochhitze mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Durch Decantiren und öfteres Auswaschen mit heissem Wasser wurden die anorganischen Salze aus dem Product entfernt. Abgesaugt und auf Thontellern bei 105 $^{\circ}$  getrocknet wurde es zur Reinigung aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Zur Analyse wurde die Substanz bei 120 $^{\circ}$  getrocknet.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ .

Procente: N 8.2.

Gef. » » 8.4.

Die Azosäure bildet rhombische Krystalle von prismatischem Habitus und ist in dünnen Schichten tief blutroth durchsichtig, in dickeren Schichten völlig undurchsichtig. Die Oberflächenfarbe ist messinggelb mit einer schwachen Neigung ins Grünliche. Der Körper beginnt bei 182 $^{\circ}$  sich zu zersetzen und löst sich kaum in Wasser, schwer in Aether, Methyl- und Aethylalkohol, Aceton, leicht in Benzol, Toluol und Eisessig. In concentrirter Schwefelsäure ist er mit blauer Farbe löslich. In verdünnten Alkalien ist das Alkalisalz fast unlöslich.

Die Azosäure färbt metallische Beizen an. Ihre Esterification wurde vergeblich versucht, dabei aber die Beobachtung gemacht, dass der  $\beta$ -Oxynaphto $\ddot{e}$ säureäthylester in alkoholischer Lösung durch verdünnte alkoholische Natronlauge bereits bei + 3 $^{\circ}$  verseift wird.



Die  $\overline{\text{R}}$ eduction der Azosäure geschah mittels salzsaurer Zinnsalzlösung. Auf 1 g Farbstoff kamen 6 ccm einer Lösung von 40 g Zinnsalz in 100 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1.19) zur Anwendung. 10 g fein gepulverte Substanz wurden mit 60 ccm der Reductionsflüssigkeit zu einem feinen Brei angerieben und zum Sieden erhitzt, wobei all-

mählich die rothe Farbe verschwindet und bereits in der Hitze ein gelber Körper sich ausscheidet, der das salzsaure Salz der Amidosäure darstellt.

Um möglichst zu verhindern, dass das Zinndoppelsalz des salzsauren  $\alpha$ -Naphtylamins mit auskrystallisirt, liess man nur auf  $50^{\circ}$  erkalten, saugte rasch ab und wusch gut mit Wasser aus.

Zur Reinigung wurde das Product in Natriumcarbonat gelöst, von etwas ungelöstem  $\alpha$ -Naphtylamin abfiltrirt und mit verdünnter Salzsäure die Amidosäure als hell- bis dunkelgelber Niederschlag gefällt.

In dieselbe Amidosäure geht auch die  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -oxynaphtoësäure von Kostanecki's bei der Reduction über.

10 g dieser Nitrososäure wurden mit 62 ccm Reductionsflüssigkeit zu einem Brei verrieben, wobei sich bereits die rothe Farbe in Schmutziggelb verwandelt und Temperatursteigerung deutlich wahrnehmbar ist. Beim Kochen entfärbt sich die Masse vollständig; es hat sich nun das salzsaure Salz der Amidosäure gebildet, welches durch Waschen mit Wasser vom anhaftenden Zinnchlorid befreit wird. Durch Lösen in Natriumcarbonat und vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure wird die freie Amidosäure gewonnen.

Die Reinigung der Säure gelang auf folgende Weise. 21 g derselben wurden in möglichst wenig Alkohol von 96 pCt bei  $60^{\circ}$  gelöst; die filtrirte Lösung wurde darauf bei Eiskälte mit Salzsäuregas gesättigt, wobei sie zu einem dünnen Brei kleiner, farbloser Krystallnadeln erstarrte. Das salzsaure Salz lässt sich nicht analysiren, da es beim Trocknen unter Gelbfärbung Salzsäure abgibt. Zur Gewinnung der freien Amidosäure wurde es daher mit wenig Wasser angerieben, mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction vereinigt und die Amidosäure durch tropfenweise Zugabe von Eisessig gefällt. Rasch abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen wurde sie nun in Alkohol von 96 pCt. in der Hitze gelöst und schied sich beim Erkalten in glänzenden, gelben Krystallen ab, welche sich an der Luft sofort bläulich anfärben. Für die Analyse wurde die Substanz erst im Exsiccator und dann bei  $105^{\circ}$  getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_9NO_3$ .

Procente: C 65.0, H 4.4, N 6.9.

Gef. » » 65.7, » 4.8, » 6.9.

Die mitgetheilten Werthe stimmen mit den von der Theorie geforderten nicht ganz befriedigend überein. Nimmt man eine partielle Anhydrisirung der Amidooxynaphtoësäure an, so würde einem Kohlenstoffgehalt von 65.7 pCt. ein Stickstoffgehalt von 6.9 pCt. gegenüberstehen, welche Zahlen den gefundenen entsprechen.

Die Amidooxynaphtoësäure bildet glänzende, gelbe, rhombische Krystalle von prismatischem Habitus. Sie zersetzt sich bei  $205.5^{\circ}$

ohne zu schmelzen. Sie ist schwer löslich in heissem Wasser, Benzol, Toluol, Chloroform, leicht dagegen in Aceton, Aether, Methyl- und Aethylalkohol. Ihre alkoholische Lösung giebt mit wenig verdünntem Eisenchlorid eine violette Färbung, welche auf weiteren Zusatz verschwindet. Von conc. Schwefelsäure wird sie mit grüner Farbe gelöst.



Die Amidooxynaphtoëssäure spaltet beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Ammoniak ab und geht in Dioxynaphtoëssäure über.

Zu deren Darstellung wurden 13 g salzsaure Amidooxynaphtoëssäure mit wenig Wasser angerieben und mit einem Gemisch von 600 g Wasser und 36 g conc. Schwefelsäure 6 bis 8 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Der Zertrümmerung des Gefässes in Folge äusserst heftigen Stossens der Flüssigkeit wurde durch Einsetzen mehrerer Glascapillaren vorgebeugt.

Die ausgeschiedene gelbe, sandige Dioxysäure wurde mit Wasser ausgewaschen. Aus 13 g salzsaurem Salz resultirten 9.5 g oder 86 pCt. der Theorie.

Zur Reinigung wurden 20 g der Säure in ca. 300 g Alkohol von 96 pCt. gelöst. Die filtrirte Lösung wurde mit ca. 800 g Wasser und etwas Thierkohle versetzt, einige Zeit gekocht und filtrirt. Beim Erkalten schied sich die Säure krystallinisch ab. Nach zwei- bis dreimaliger Wiederholung dieser Operation erhält man die Dioxynaphtoëssäure in glänzenden, hellgelben Tafeln.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_8O_4$ .

Procente: C 64.7, H 3.9.

Gef. » » 64.5, » 4.4.

Sie schmilzt bei  $220.5^{\circ}$  unter Kohlensäureentwicklung<sup>1)</sup>, ist schwer löslich in heissem Wasser, in Benzol, Toluol, Chloroform, leicht löslich in Aceton, Aether, Methyl- und Aethylalkohol und in Eisessig.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung erst grün, dann roth. Die wässrige oder verdünnte alkoholische Lösung färbt Eisenchlorid sofort roth. In conc. Schwefelsäure ist die Säure mit gelber Farbe löslich, die alsbald sich in Grün verwandelt. Ihre alkoholische Lösung reducirt Silberlösung in der Kälte, Fehling'sche Lösung in der Wärme. Die ammoniakalische Lösung färbt sich bei Luftzutritt tiefbraun. Mit Diazverbindungen ist die Säure nicht combinirbar.

<sup>1)</sup> Unsere frühere irrthümliche Angabe ist hiernach zu berichtigen. In ihrem D. R.-P. No. 77998 geben Dr. F. von Hayden Nachfolger den Schmp.  $223^{\circ}$  für die Säure an. Eine Probe, welche wir der Freundlichkeit genannter Firma verdanken, schmolz mit unserem Präparat an demselben geeichten Thermometer bei  $220.5^{\circ}$ .

Durch diese Eigenschaften erweist sich die 1,2-Dioxy-3-naphtoë-säure völlig identisch mit der  $\beta$ -Naphtohydrochinoncarbonsäure, welche gütiger Privatmittheilung des Hrn. Prof. Schmitt gemäss durch Einwirkung von Kohlensäure auf  $\beta$ -Naphtohydrochinonalkali bei 130—150° entsteht.

Dioxynaphtoëssäureäthylester  $C_{10}H_5(OH)_2(COOC_2H_5)$  wurde durch Kochen von 1 Th. Säure, 20 Th. absolutem Alkohol und 2 Th. conc. Schwefelsäure während 7 Stunden erhalten. Die erkaltete Lösung wurde allmählich mit der fünffachen Wassermenge versetzt. Dabei schieden sich ein hellgelber Körper in seidenglänzenden Tafeln und ein Oel ab, welches bald erstarrte. Das durch Waschen mit Wasser von Schwefelsäure befreite Product wurde mit Wasser angerieben, mit Natriumbicarbonat in geringem Ueberschuss versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die ungelöst bleibende Substanz in Oeltropfen abschied. Nach rascher Abkühlung wurde filtrirt und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt. Der ausgeschiedene Körper erwies sich als unveränderte Dioxynaphtoëssäure. Der Filtrerrückstand wurde nun mit Wasser angerieben und bis zur alkalischen Reaction mit verdünnter Natronlauge versetzt. Beim Filtriren hinterblieb ein so minimaler Rückstand, dass von dessen Untersuchung auf eventuell gebildeten Aethylcarbonsäureester abgesehen werden musste. Der im Filtrat enthaltene Carbonsäureester schied sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in schwarzen Oeltropfen ab, welche bald erstarrten. Das von der Schwefelsäure befreite Product wurde in warmem Alkohol gelöst, mit dem doppelten Volumen heissen Wassers und etwas Thierkohle versetzt, aufgeköcht und filtrirt. Die durchlaufende Flüssigkeit wurde sofort milchig-trübe. Nach einigen Stunden war sie von langen, seidenglänzenden Nadeln erfüllt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren waren dieselben analysenrein.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}O_4$ .

	Procente: C	67.2	H	5.2.
Gef.	»	» 67.2	»	» 5.4.

Der Dioxynaphtoëssäureäthylester krystallisirt aus Aether in gelben, laugen, rhombischen Prismen. Er löst sich schwer in Wasser, dagegen leicht in allen organischen Lösungsmitteln, nur in Petroleumäther erst in der Siedehitze. Sein Schmelzpunkt liegt bei 84—84.5°. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid erst grün, dann roth gefärbt. Conc. Schwefelsäure löst ihn mit gelber, in Grün übergehender Farbe.

Dioxynaphtoëssäuremethylester  $C_{10}H_5(OH)_2(COOCH_3)$ . Derselbe wurde durch sechsständiges Erhitzen einer Lösung von 1 Th. Säure in 14 Th. wasserfreien Methylalkohols und  $2\frac{1}{2}$  Th. conc.

Schwefelsäure gewonnen. Durch vorsichtigen Zusatz von Wasser wurde der Ester nebst etwas unveränderter Dioxysäure gefällt, durch Waschen mit Wasser von der Schwefelsäure befreit und in Aether aufgenommen. Die ätherische, mit Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelte Lösung hinterliess nach dem Abdunsten den Ester als erstarrendes Oel. Er wurde aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt.

Aus verdünnteren Lösungen krystallisirt er in gelben, sehr feinen, verfilzten Nadeln, aus concentrirteren Lösungen in gelben, unregelmässig umgrenzten Blättern. In beiden Formen schmilzt er bei 95—96°. Gradenwitz<sup>1)</sup>, welcher diesen Ester zuerst aus dem Amidooxynaphtoësäuremethylester erhalten hat, giebt den Schmp. 99° an. In seinen Löslichkeitsverhältnissen und Reactionen gleicht der Methylester dem Aethylester.

Diacetyldioxynaphtoësäure,  $C_{10}H_5(O.CO.CH_3)_2(COOH)$ , wurde durch Erhitzen von 5 g Dioxynaphtoësäure mit 5 g entwässertem Natriumacetat und 50 g Essigsäureanhydrid während einer Stunde am Rückflusskühler bei Siedetemperatur erhalten. Die hellbraune Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten mit Eisessig verdünnt und langsam in Wasser eingetragen, worauf die Verbindung nach einiger Zeit als fast farbloser, voluminöser Niederschlag ausfällt. Das ausgewaschene Product wurde mit Wasser und Natriumbicarbonat auf dem Wasserbade gelöst, von geringen Mengen eines braunen Körpers durch Filtration getrennt und im Filtrat durch verdünnte Salzsäure wieder gefällt. Es wurde aus Essigsäure von 90 pCt. umkrystallisirt und bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{13}O_6$ .

Procente: C 62.5, H 4.2.  
Gef. » » 62.4, » 5.0.

Die Diacetyldioxynaphtoësäure krystallisirt in fast farblosen, einen Stich ins Gelbe zeigenden Nadeln. Sie schmilzt unter Kohlensäureentwicklung bei 206.5—207°, löst sich schwer in Aether, Benzol und Toluol, leicht in Methyl- und Aethylalkohol, Chloroform und Eisessig. Conc. Schwefelsäure löst sie mit gelber, in Grün übergehender Farbe. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung grün.



Als  $\beta$ -Naphtohydrochinoncarbonsäure geht die 1.2-Dioxy-3-naphtoësäure unter dem Einfluss oxydirender Agentien in  $\beta$ -Naphtochinoncarbonsäure über.

Als bestes Oxydationsmittel hat sich Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.2 erwiesen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2623.

In einer Porzellanschale wurden 10 ccm Salpetersäure innerhalb einer Stunde ganz allmählich unter stetem Rühren mit 10 g reiner Dioxynaphtoësäure vereinigt. Nach jedem Eintragen wurde so lange gewartet, bis sich die gelbe Dioxysäure von einem Punkte ausgehend plötzlich rothbraun färbte. Dabei treten Blasen von Stickoxyd auf und die Temperatur steigt auf 20—25°. Nachdem alle Säure eingetragen war, wurde mit Rühren noch so lange fortgefahren, bis keine Blasen mehr bemerkbar waren. Die zähflüssige Masse wurde auf Thonplatten getrocknet. Die Ausbeute an Rohsäure betrug im günstigsten Falle 90 pCt. der Theorie.

Zur weiteren Reinigung wurde die Säure aus wenig heissem Eisessig umkrystallisirt. Die abgeschiedenen Krystalle wurden mit verdünntem Alkohol gewaschen und bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_6O_4$ .

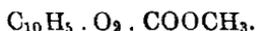
Procente: C 65.4, H 3.0.

Gef. » » 65.4, » 3.7.

Die  $\beta$ -Naphtochinoncarbonsäure krystallisirt aus Eisessig in orangerothen, monoklinen Prismen. Sie beginnt sich bei 154° unter Kohlensäureentwicklung zu zersetzen. Sie löst sich schwer in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, leicht in Aceton, Eisessig, Methylalkohol und heissem Benzol und Toluol. In concentrirter Schwefelsäure ist sie mit dunkelgelber Farbe löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt.

Salzsaures Phenylhydrazin führt die Chinonsäure in Eisessiglösung unter Stickstoffentwicklung und Benzolbildung wieder in Dioxynaphtoësäure über.

$\beta$ -Naphtochinoncarbonsäuremethylester,



Dieser Ester ist zuerst von Gradenwitz<sup>1)</sup> aus dem Amidooxynaphtoësäuremethylester mittels Chromsäure dargestellt worden. Er erhielt die Verbindung in orangerothen, glänzenden Flittern.

Wir haben den Ester durch Oxydation des Dioxynaphtoësäuremethylesters erhalten. Zu seiner Darstellung wurden nach dem bei der  $\beta$ -Naphtochinoncarbonsäure beschriebenen Verfahren 3.7 g Dioxynaphtoësäuremethylester in 3.7 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1.2) langsam unter stetem Rühren eingetragen. Die zähflüssige Reactionsmasse wurde auf Thonplatten getrocknet und aus wenig siedendem Methylalkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_8O_4$ .

Procente: C 66.7, H 3.7.

Gef. » » 66.7, » 3.8.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2623.

Der Chinonester bildet orangerothe, flache Nadeln. Er schmilzt bei 139—140°, nachdem bereits von 121° an Zersetzung eingetreten ist. Gradenwitz<sup>1)</sup> giebt an, dass er bei langsamem Erhitzen schon unter 100°, bei schnellerem dagegen bei etwa 120° sich zersetze, ohne zu schmelzen.

Er löst sich schwer in Wasser, dagegen leicht in allen organischen Lösungsmitteln. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit dunkelgelber Farbe. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung roth.

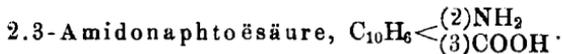
Das Material zu dieser Untersuchung wurde uns durch Hrn. Dr. C. Kolbe in Radebeul freundlichst überlassen, welchem wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Dresden, Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule.

### 601. Richard Möhlau: Ueber 2.3-Amidonaphtoësäure.

(Eingeg. am 4. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Die Richtigkeit der benachbarten Stellung von Hydroxyl und Carboxyl im Molekül der  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure (Schmp. 216°) vorausgesetzt, konnte über den Platz des Carboxyls am einfachsten dadurch entschieden werden, dass man die Hydroxylgruppe gegen Wasserstoff vertauschte. Dies gelang mittels der durch Einwirkung von Ammoniak gebildeten  $\beta$ -Amidonaphtoësäure, welche in  $\beta$ -Naphtoësäure überführbar ist.



Um der Neigung der  $\beta$ -Oxynaphtoësäure, bei der hohen Umwandlungstemperatur und dem durch diese bedingten hohen Druck unter Abspaltung von Kohlensäure in  $\beta$ -Naphtol bezw.  $\beta$ -Naphtylamin überzugehen, zu begegnen, unterwirft man die Säure zweckmässig als neutrales Natriumsalz der Einwirkung des Ammoniaks in concentrirter, wässriger Lösung. Die Versuche, letzteres in Verbindung mit Chlorcalcium oder Chlorzink, oder in condensirter Form zu verwenden, ergaben völlig negative Resultate; eine 35-procentige Ammoniakflüssigkeit lieferte die besten Ausbeuten.

Nach folgendem Verfahren gestaltet sich die Darstellung der Amidonaphtoësäure am vortheilhaftesten.

1 Theil oxynaphtoësaurer Natrium wird mit 6 Theilen Ammoniak von 35 pCt. in einem mit Asbestschnur oder Asbestpappe gedichteten Digestor 12 Stunden hindurch auf 260—280° erbitzt. Das

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2623.