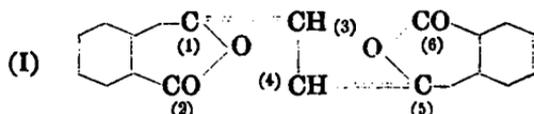


58. S. Gabriel und James Colman: Ueber die Constitution der Naphtoylbenzoësäure, des Naphtanthrachinons und Naphtanthracens.

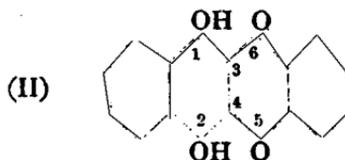
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 24. Januar.)

In ihrer Abhandlung über die Umwandlungen des Aethindiphtalids



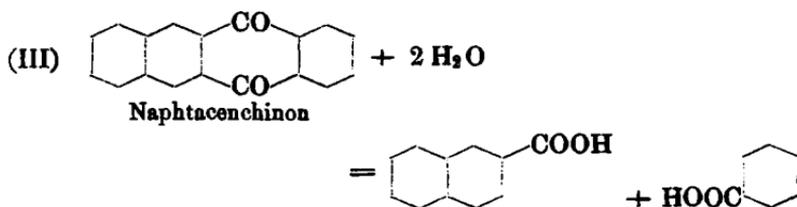
haben S. Gabriel und E. Leupold¹⁾ geschlossen, dass dem Isoäthindiphtalid, in welches jene Verbindung unter dem Einflusse des Natriummethylates sich umlagert, die Constitution



Dioxy-naphtacenchinon (= Isoäthindiphtalid).

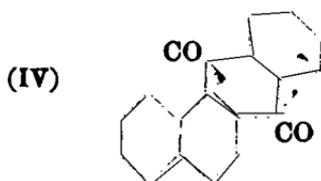
zukommt.

Es wird nämlich das aus diesem Dioxychinon erhaltliche Naphtacenchinon durch Kali in Benzoësäure und β -Naphtoësäure gespalten, ein Vorgang, der sich ungezwungen durch die Gleichung



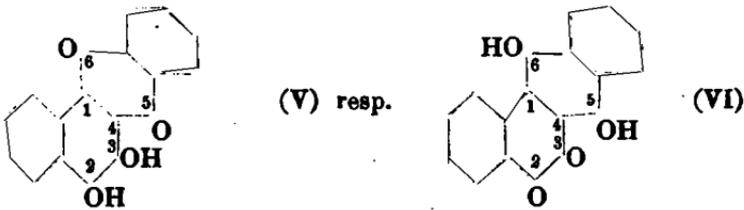
ausdrücken lässt.

Allerdings würden dieselben Spaltungsproducte auftreten können, käme Letzterem Chinon die Formel



¹⁾ Diese Berichte 31, 1272.

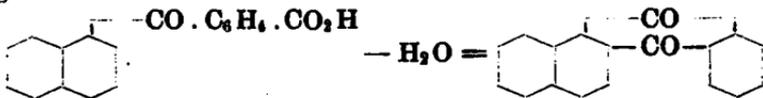
zu. Aber alsdann müsste die Formel des Isoäthindiphtalids dem Schema



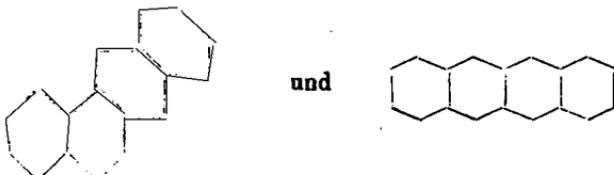
entsprechen. Diese beiden besitzen jedoch der früher gewählten Formel II gegenüber den Nachtheil, dass bei der Umlagerung des Aethindiphtalids, welches die 4 Sauerstoffatome an den Kohlenstoffatomen 1, 2, 5 und 6 enthält, die Verschiebung des einen Sauerstoffatoms von 1 nach 3 anzunehmen wäre, während nach der alten Formulierung (II) die Sauerstoffatome sämmtlich an ihren Plätzen (1, 2, 5, 6) verbleiben.

Die Unhaltbarkeit der Formeln V und VI für das Isoäthindiphtalid wird aber auch durch folgende Beobachtung erwiesen: die Formel IV des Chinons, auf welche sich die Formeln V und VI stützen, kommt, wie wir zeigen konnten, einer bereits vor längerer Zeit von K. Elbs¹⁾ bereiteten Verbindung, dem Naphtanthrachinon (Schmp. 168°), zu, welches vom Naphtacenchinon (Schmp. 294°) durchaus verschieden ist.

Das Naphtanthrachinon vom Schmp. 168° ist nämlich, wie sein Entdecker bereits vermuthet hat, die $\alpha\beta$ -Verbindung, denn wir konnten die Naphtoyl- α -benzoëssäure, aus der es durch Wasserentziehung entsteht, durch Ueberführung in α -Naphtoëssäure als α -Naphtoyl- α -benzoëssäure charakterisiren, sodass die Bildung des Naphtanthrachinons wie folgt verläuft.



Demnach ist auch das Naphtanthracen, welches nach K. Elbs²⁾ durch Zinkstaub und Ammoniak aus dem Naphtanthrachinon entsteht, eine $\alpha\beta$ -Verbindung. Man hat also die Isomeren $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$,



Naphtanthracen (Schmp. 141°).

Naphtacen (Schmp. 335°).

¹⁾ Diese Berichte 19, 2909.

²⁾ ebend. 2211.

Experimentelles.

Darstellung der α -Naphtoyl-*o*-benzoësäure. Da diese Säure nach den Angaben von Friedel und Crafts¹⁾ nur in sehr geringer Ausbeute erhalten wird, haben wir das Verfahren mit Erfolg dahin abgeändert, dass wir dem Gemisch der Componenten Schwefelkohlenstoff hinzufügten. Wir verfahren schliesslich wie folgt:

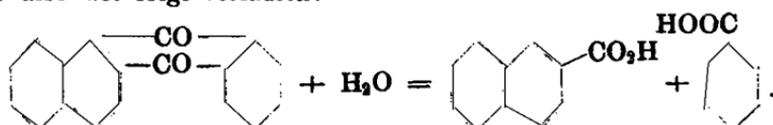
40 g Phtalsäureanhydrid schüttet man in eine heisse Lösung von 80 g Naphtalin in 400 ccm Schwefelkohlenstoff und fügt unter Umschwenken allmählich 150 g Aluminiumchlorid hinzu. Das Ganze wird 24 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt, der oben ein abwärts gebogenes Rohr trägt, damit das durch die stetig entweichende Salzsäure aus der Luft angezogene Wasser nicht zurücktropft. Alsdann giesst man den Schwefelkohlenstoff ab. Die rückständige, schwärzliche, bröckliche Masse wird zerkleinert und in salzsäurehaltiges Wasser allmählich eingetragen. Ist die Reaction vorüber, so bläst man unverändertes Naphtalin mit Dampf ab. Das nicht flüchtige, braune, zähe Harz wird nun mit Wasser gewaschen und mit verdünnter Kalilauge unter Einleiten von Dampf gekocht, wobei es sich schliesslich fast völlig löst. Die vom Ungelösten abgegossene kaffeebraune Flüssigkeit versetzt man nach dem Erkalten unter heftigem Rühren so lange mit sehr verdünnter Salzsäure, bis eine vom ausgefallenen Gerinnsel abfiltrirte Probe eben farblos oder höchstens schwach gelb erscheint, und filtrirt ab. Das Filtrat wird jetzt siedend mit Salzsäure übersättigt; es entsteht eine weisse Emulsion, die sich beim Durchrühren zu einer gelben, zähen, nach dem Erkalten bröcklichen Masse verdichtet (27 g). Das Product lieferte, aus 200 ccm siedendem Benzol umkrystallisirt, 24 g einer körnig krystallinischen Säure, die indess noch nicht reine Naphtoylbenzoësäure darstellte, da sie schon gegen 150° zu sintern begann, während die reine Säure erst bei 173° schmilzt. Zur Reinigung wurde sie in das schwer lösliche Baryumsalz verwandelt, daraus wieder freigemacht und wiederholt aus Benzol umkrystallisirt, bis sie den richtigen Schmelzpunkt zeigte.

Die Kalischmelze der Naphtoylbenzoësäure führten wir in der Weise aus, dass wir 1.5 g reine Säure, mit 7 g Kaliumhydrat verrieben, im Silbertiegel $\frac{1}{4}$ Std. lang bei 160° unter Umrühren schmolzen. Die Schmelze löste sich in Wasser unter Abscheidung einer Trübung, die sich mit Dampf abblasen und durch ihr Verhalten als Naphtalin erkennen liess. Die klare, heisse Lösung gab mit Salzsäure übersättigt eine Emulsion, die sich zu Nadelchen verdichtete; sie wurden noch heiss abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltenen farblosen Nadelchen zeigten den Schmelz-

¹⁾ Bull. soc. chim. 34, 531.

punkt 159—160° und verwandelten sich bei der Destillation mit Natronkalk in Naphtalin, bestanden also aus α -Naphtoësäure (die β -Säure schmilzt bei 181—182°). Die Ausbeute an α -Naphtoësäure war nur gering, da, wie angegeben, bei der Kalischmelze reichlich Naphtalin auftritt. —

Die Kalischmelze des Naphtanthrachinons konnte, da es eine $\alpha\beta$ -Verbindung ist, je nach dem Verlauf der Spaltung entweder α - oder β -Naphtoësäure ergeben. Um diese Frage zu entscheiden, haben wir eine Mischung von 1 g Naphtanthrachinon und 4 g Kalihydrat im Silbertiegel über einer kleinen Flamme erhitzt; es bildeten sich zunächst schwarze, bröckliche Massen, die allmählich dickflüssig wurden und schliesslich als dunkles Pulver die Schmelze erfüllten. Das Product löste sich unter Zurücklassung geringer Mengen schwarzer Substanz in Wasser mit braungelber Farbe; die filtrirte Lösung gab mit Salzsäure eine dunkle, flockige Fällung; diese wurde mit verdünntem Ammoniak gelöst, die braune Lösung mit Thierkohle entfärbt und heiss mit Salzsäure versetzt, worauf ein farbloser, krystallinischer Niederschlag ausfiel. Nach dem Umkrystallisiren bildete er feine, verfilzte Nadelchen, sinterte von 178° an und schmolz bei 182—182.5°; demnach lag β -Naphtoësäure vor. Die Spaltung war also wie folgt verlaufen:



Berichtigungen.

- Jahrg. 32, Heft 6, S. 1661, Z. 19 v. o. lies: »C₁₄H₁₀O₅N₃« statt »C₁₄H₁₀O₃N₃«.
 • 32, » 6, » 1661, » 8 v. u. lies: »C₁₄H₁₀O₅N₃« statt »C₁₄H₁₀O₃N₃«.
 » 32, » 18, » 3538, » 7 v. o. lies: »nach einstündigem Stehen« statt »Erhitzen«.
 » 32, » 18, » 3624, » 9 v. u. lies: »Schmp. + 80« statt »Schmp. + 480«.