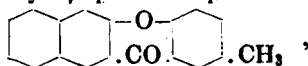


Das

2-Methyl- $\gamma$ -phenonaphtoxanthon,

wurde nach derselben bei der Synthese des  $\gamma$ -Dinaphtoxanthons befolgten Arbeitsweise erhalten. Die Entfernung des beigemengten Esters ist hier bedeutend leichter, da der  $\beta$ -Oxynaphto $\acute{e}$ s $\acute{a}$ ure-*p*-kresyl-ester weit schneller sich verseifen l $\acute{a}$ sst als der Phenylester. Nach oftmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig resultirten schwach gelbe Kryst $\acute{a}$ llchen, die bei 158—159 $^{\circ}$  schmolzen.

0.1321 g Sbst.: 0.4002 g CO $_2$ , 0.0591 g H $_2$ O.

C $_{18}$ H $_{12}$ O $_2$ . Ber. C 83.04, H 4.66.

Gef. » 82.62, » 4.99.

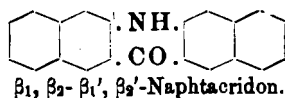
Dieses neue Methylphenonaphtoxanthon l $\acute{o}$ st sich mit blaugr $\acute{u}$ ner Fluorescenz in Methyl-, Aethyl- und Amyl-Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester und Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Aether und Ligno $\acute{i}$ n. Charakteristisch ist seine geringe Fluorescenz in benzolischer L $\acute{o}$ sung.

## 614. E. Strobach: Ueber Naphtacridone und Naphtacridine.

[Mittheilung aus dem Laboratorium f $\acute{u}$ r Farbenchemie und F $\acute{a}$ rberetechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 4. December 1901.)

Bei der Untersuchung der 2,3-Amidonaphto $\acute{e}$ s $\acute{a}$ ure erhielt R. M $\acute{o}$ hlau $^1$ ) im Jahre 1895 gelegentlich der Einwirkung von concentrirter Ammoniakl $\acute{o}$ sung auf  $\beta$ -Oxynaphto $\acute{e}$ s $\acute{a}$ ure (Schmp. 216 $^{\circ}$ ) einen in gelben, verfilzten Nadeln krystallisirenden K $\acute{o}$ rper, der sich bei eingehenderem Studium als Naphtacridon C $_{10}$ H $_6$   $\left\langle \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\rangle$  C $_{10}$ H $_6$ , erwies. Schon R. M $\acute{o}$ hlau suchte dieses Naphtacridon in gr $\acute{o}$ sseren Quantit $\acute{a}$ ten durch Erhitzen der  $\beta$ -Oxynaphto $\acute{e}$ s $\acute{a}$ ure mit einer 35-procentigen Ammoniakfl $\acute{u}$ ssigkeit unter Druck zu erhalten, jedoch mit wenig zufriedenstellendem Erfolge. Die Entstehung dieses K $\acute{o}$ rpers f $\acute{u}$ hrte er auf eine Condensation zwischen der entstandenen Amidonaphto $\acute{e}$ s $\acute{a}$ ure oder des daraus durch Kohlens $\acute{a}$ ureabspaltung gebildeten  $\beta$ -Naphtylamins mit  $\beta$ -Oxynaphto $\acute{e}$ s $\acute{a}$ ure zur $\acute{u}$ ck und schrieb dem Naphtacridon folgende Constitution zu:



$^1$ ) Diese Berichte 28, 3096 [1895].

Auf Veranlassung von Prof. Möhlau versuchte ich, die Constitution dieses Acridons auf einem anderen Wege zu ermitteln.

Angeregt durch die M. Schöpff'schen<sup>1)</sup> Arbeiten über die Einwirkungsproducte von Anilin auf  $\beta$ -Oxynaphtoëssäure, die zuletzt zu der Darstellung eines Phenonaphtacridons führten, hoffte ich, durch Einwirkung von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtylamin auf die  $\beta$ -Oxynaphtoëssäure zu dem Möhlau'schen Naphtacridon oder zu einem Isomeren zu gelangen. Während jedoch die Untersuchung der Einwirkung von  $\alpha$ -Naphtylamin auf die 2-Oxy-3-naphtoëssäure trotz der scheinbaren Einwirkung — es entwichen nach kurzer Zeit beim Erhitzen im Oelbade auf 200—220° aus der Schmelze Wasser, Ammoniak und Kohlensäure (kohlen-saures Ammoniak mit einem Ueberschuss an Ammoniak) — an der pechartigen, nicht entzifferbaren Beschaffenheit des Reactionsproductes scheiterte, erhielt ich bei den Versuchen mit  $\beta$ -Naphtylamin die gewünschten Resultate. Durch Schmelzen der  $\beta$ -Oxynaphtoëssäure mit  $\beta$ -Naphtylamin bei bestimmter Temperatur erhielt ich in der Hauptsache nur  $\beta$ -Oxynaphtoëssäureanilid und  $\beta$ -Dinaphtylamin mit wenig  $\beta$ -Naphtacridon, welch' Letzteres sich in allen Eigenschaften mit dem Möhlau'schen Naphtacridon identisch zeigte.  $\beta$ -Naphtylamidonaphtoëssäure konnte ich aus den verschiedenen Schmelzen niemals in grösseren Quantitäten erhalten, die Bildung von  $\beta$ -Naphtylamidonaphtoëssäurenaphtalid tritt bei der angeführten Arbeitsweise überhaupt nicht ein, da auch nicht einmal Spuren dieses Körpers isolirt werden konnten. Eine eingehende Untersuchung ergab als beste Reactionstemperatur zur Darstellung des  $\beta$ -Naphtacridons die von 260—280°. Ferner ist die Zeitdauer der Einwirkung von maassgebendstem Einfluss auf die Ausbeute. Während bei einer Einwirkungs-dauer von 2—4 Stunden, nachdem die wallende und ammoniakalisch riechendes Wasser abgebende Schmelze zur Rube gekommen ist, aus dieser nur ungefähr 11 pCt. der angewandten  $\beta$ -Oxynaphtoëssäure als Acridon erhalten wurden, steigerte sich die Ausbeute bei einer 42-stündigen Einwirkungs-dauer auf 28.1 pCt. als erzielte Maximalausbeute an Rohnaphtacridon.

Ein interessantes Ergebniss zeitigte die behufs Vergleichung mit dem J. H. Reed'schen<sup>2)</sup>  $\beta$ -Naphtacridin durchgeführte Reduction des Möhlau'schen  $\beta$ -Naphtacridons mit Zinkstaub. Diese Untersuchung ergab die völlige Verschiedenheit der beiden Naphtacridine und mithin den Beweis der verschiedenen Constitution derselben. Um diese Verschiedenheit und die Constitution der beiden Naphtacridine zu erklären und mit Schärfe nachzuweisen, muss auf deren Bildungsweisen näher eingegangen werden. Nach der J. H. Reed'schen<sup>3)</sup> Arbeit er-

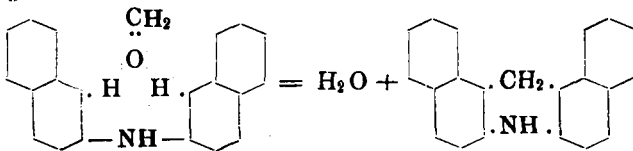
<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2740 [1892]; 26, 1121, 2589 [1893].

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (2) 34, 160 [1886].

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (2) 35, 317 [1887].

bält man das eine Acridin durch Einwirkung von Methylal auf  $\beta$ -Naphtylamin in acetonischer Lösung, bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure als wasserentziehendes Agens. Reed nimmt zur Erklärung der Reaction an, dass sich zuerst aus dem Methylal durch Einwirkung der concentrirten Salzsäure unter Abspaltung von Chlor-methyl Formaldehyd bildet. Inzwischen soll sich aus dem salzsauren  $\beta$ -Naphtylamin  $\beta_1 \beta_1'$ -Dinaphtylamin gebildet haben, welches sich nun mit dem Formaldehyd zu dem  $\beta$ -Naphtaacridin condensirt.

Hält man sich die Eigenschaft<sup>1)</sup> der  $\beta$ -Naphthalinproducte, in der freien  $\alpha$ -Stellung am leichtesten substituierbar zu sein, vor Augen und verfolgt die angegebene Bildungsweise, so ergibt sich unschwer die Constitution des Reed'schen Acridins beziehungsweise Hydroacridins wie folgt:

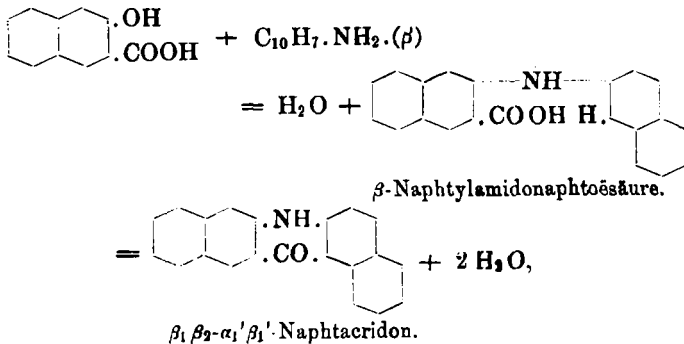


$\beta_1, \beta_1'$ -Dinaphtylamin + Formaldehyd  $\alpha_1 \beta_1 - \alpha_1' \beta_1'$ -Hydronaphtaacridin.

Dieses Hydronaphtaacridin oxydirt sich in der Lösung zu dem  $\alpha_1 \beta_1 - \alpha_1' \beta_1'$ -Naphtaacridin, das als Endproduct erhalten wird.

Das Reed'sche Naphtaacridin ist somit aller Wahrscheinlichkeit nach ein symmetrisches  $\alpha, \beta$ -Naphtaacridin.

Das Möhlau'sche Acridon hingegen wird nach der von mir angewandten Schöpf'schen Methode durch Schmelzen von 2.3-Oxy-naphthoësäure mit  $\beta$ -Naphtylamin erhalten. Die Reaction verläuft meiner Ansicht nach gemäss folgenden Gleichungen:



da die  $\alpha$ -Stellung im  $\beta$ -Naphtylamin frei und zur Condensation bedeutend leichter befähigt ist als die zweite  $\beta$ -Stellung. Lellmann und Schmidt<sup>2)</sup> fanden, dass sogar bei substituirtter  $\alpha$ -Stellung unter

<sup>1)</sup> Siehe z. B. R. Möhlau und E. Strohbach, diese Berichte 33, 804 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 3154 [1837].

Herausnahme der Substituenten die Ringschliessung nach der  $\alpha$ -Stellung hin erfolgte, obgleich die  $\beta$ -Stellung unbesetzt war. Warum sollte gerade bei dem Acridinringschlusse eine andere Bindungsweise eintreten, zumal die leicht reagierende  $\alpha$ -Stellung unbesetzt ist?

Da nun das Möhlau'sche Acridon nach dieser Entwicklung als  $\beta_1, \beta_2-\alpha_1', \beta_1'$ -Derivat aufzufassen ist, besitzt das daraus durch Zinkstaubdestillation entstehende Naphtacridin die entsprechende Constitution, woraus sich die Verschiedenheit von dem Reed'schen Acridin zur Genüge erklärt.

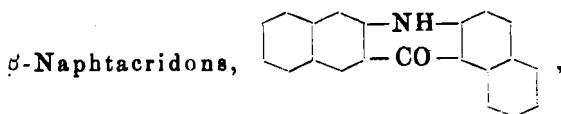
Das von mir erhaltene Naphtacridin nenne ich im Folgenden zum Unterschiede vom Reed'schen Naphtacridin — das ich als  $\alpha$ -Naphtacridin anspreche —  $\beta$ -Naphtacridin und heisse das  $\beta_1\beta_2-\beta_1'\beta_2'$ -Derivat, dessen Synthetisirung bisher noch nicht gelungen ist,  $\gamma$ -Naphtacridin in Uebereinstimmung mit der von v. Kostanecki<sup>1)</sup> eingeführten Nomenclatur der drei Dinaphtoxanthone.

Eine bemerkenswerthe Verschiedenheit besteht nach meinen Beobachtungen in dem Verhalten des Acridons, sowie des  $\beta$ -Naphtacridons einerseits und des Phenonaphtacridons andererseits bei der Destillation mit Zinkstaub. Während aus Ersteren durch diese Reaction sofort die Acridine in wenn auch manchmal mangelhaften Ausbeuten erhalten werden, resultirt bei Letzterem zunächst ein Dihydrophenonaphtacridin, welches erst in alkoholischer Lösung bei der Behandlung mit Aethylnitrit in das Phenonaphtacridin übergeht<sup>2)</sup>.

Ebenso besteht eine solche Verschiedenheit in der Reactionsfähigkeit gegen Jodalkyl. Naphtacridin und Acridon lassen sich durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge und Alkyljodid bei gewöhnlichem Druck nicht alkyliren. Phenonaphtacridon liefert hierbei ein Alkylderivat. Die Alkylierung erfolgt aber beim Erhitzen der Kaliumsalze mit Jodalkyl unter Druck. Wie das Acridon, zeigt auch das Naphtacridon die Fähigkeit, in alkoholischer Suspension auf Zusatz von alkoholischem Alkali eine in Lösung stark gelbgrün fluorescirende Alkaliverbindung zu geben, die eine gewisse Aehnlichkeit mit der Kaliumverbindung des Carbazols aufweist. Fassbar ist dieselbe jedoch nicht.

### Experimentelles.

Für die Darstellung des



empfehl ich folgendes Verfahren:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1641 [1892].

<sup>2)</sup> Schöpff, diese Berichte 27, 2840 [1894].

Ein inniges Gemenge von 192 g reiner  $\beta$ -Oxynaphtoësäure und 300 g  $\beta$ -Naphtylamin wird im Oelbade auf 260–280° erhitzt. Die Ammoniak und Wasser in grosser Menge abgebende Schmelze kommt nach 10–12 Stdn. zur Ruhe. Das Erhitzen muss aber noch weitere 30 Stdn. fortgesetzt werden. Nach dem Erkalten wird die dunkelbraune Schmelze fein gepulvert und das darin enthaltene Naphtacridon durch je dreimaliges Auskochen mit Benzol und Eisessig, ferner durch Auskochen mit Alkohol und Aether von den Begleitkörpern getrennt. Die Ausbeute beträgt 54 g Robnaphtacridon oder 28.1 pCt. der angewandten Oxynaphtoësäure. Das Naphtacridon ist in den meisten organischen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslich. Von Pyridin wird es verhältnissmässig noch am leichtesten gelöst. Es krystallisirt daraus in gelben Nadeln. Eine geeignete Reinigungsmethode gründet sich auf seine Löslichkeit in alkoholischer Kalilauge. Aus der heissen Lösung fällt das Naphtacridon durch Einleiten von Kohlensäure in kleinen Kryställchen nahezu analysenrein aus, während die Verunreinigungen gelöst bleiben. Analysenrein wird es schliesslich durch Umkrystallisiren aus Pyridin gewonnen.

Zur Analyse wurde es bei 105° getrocknet.

0.1634 g Sbst.: 0.5128 g CO<sub>2</sub>, 0.0669 g H<sub>2</sub>O. — 0.1606 g Sbst.: 0.5020 g CO<sub>2</sub>, 0.0649 g H<sub>2</sub>O. — 0.3290 g Sbst.: 15.6 ccm N (28°, 754 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>ON. Ber. C 85.37, H 6.45, N 4.76.

Gef. » 85.59, 85.25, » 4.55, 4.49, » 5.16.

Das Naphtacridon krystallisirt aus Pyridin auf Zusatz von heissem Wasser in gelbglänzenden Nadelchen. Aus sehr verdünnter Lösung erhielt ich es auch in ebenso gefärbten Blättchen. Die Pyridinlösung zeigt bei gelber Lösungsfarbe grüne Fluorescenz. In concentrirter Schwefelsäure ist das Naphtacridon mit gelbrother Farbe und grüner Fluorescenz löslich. In alkoholischer Kalilauge löst es sich mit gelbgrüner Fluorescenz. Es destillirt unzersetzt und schmilzt über 300°. Die Kaliumverbindung ist ziegelroth gefärbt.

Nebenproducte bei der Darstellung des  $\beta$ -Naphtacridons.

$\beta$ -Naphtylamidonaphtoësäure,

$\beta$ -Oxynaphtoësäure-naphtalid und  $\beta_1, \beta_1'$ -Dinaphtylamin.

Nach meinen Beobachtungen entstehen beim Schmelzen von  $\beta$ -Oxynaphtoësäure mit  $\beta$ -Naphtylamin als Hauptproducte stets nur  $\beta_1, \beta_1'$ -Dinaphtylamin und Naphtacridon und nur in geringen Mengen saure und phenolartige Körper. Auffallend dabei ist die Bildung erheblicher Mengen von  $\beta_1, \beta_1'$ -Dinaphtylamin, die auch C. Böttinger<sup>1)</sup> bei einer analogen Reaction, nämlich beim Erhitzen von  $\beta$ -Naphtylamin mit Salicylsäure, beobachtet hat. In der Absicht,  $\beta$ -Naphtyl-

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 234, 185–191; diese Berichte 29, R. 686 [1896].

amidonaphtoësäure und  $\beta$ -Oxynaphtoësäurenaphtalid darzustellen, liess ich Phosphoroxchlorid auf das geschmolzene Gemenge von  $\beta$ -Oxynaphtoësäure und  $\beta$ -Naphtylamin einwirken. Dabei erhielt ich zwar in guter Ausbeute das Naphtalid, jedoch in nur sehr geringer Menge die Naphtylamidonaphtoësäure.

#### Einfaches Verschmelzen von $\beta$ -Oxynaphtoësäure mit $\beta$ -Naphtylamin.

30 g  $\beta$ -Oxynaphtoësäure wurden mit 50 g  $\beta$ -Naphtylamin vier Stunden im Oelbade auf 220–230° erhitzt. Nach dem Erkalten der gelbbraunen Schmelze wurde dieselbe fein zerrieben und zur Entfernung des  $\beta$ -Naphtylamins mit salzsäurehaltigem Wasser mehrere Male ausgekocht. Die sauren und phenolischen Bestandtheile wurden durch mehrfache Extraction mit verdünnter Natronlauge entfernt und lieferten nach dem Filtriren Filtrat I.

Der gut gewaschene Rückstand wurde nach dem Trocknen im Soxhlet-Apparat so lange mit Aether ausgezogen, bis der abfliessende Aether farblos geworden war. Der nach dem Abtreiben des Aethers bleibende Rückstand wurde aus Aceton unter Zusatz von Thierkohle mehrmals umkrystallisirt und lieferte weisse, glänzende Krystalle des  $\beta_1, \beta_1'$ -Dinaphtylamins. Charakterisirt wurde diese Verbindung durch den von Ris<sup>1)</sup> angegebenen Schmelzpunkt 170.5° und durch das nach Benz<sup>2)</sup> dargestellte Pikrat, welches, aus Benzol umkrystallisirt, bei 164–165° schmolz, sowie durch die Ergebnisse der Analyse.

0.1829 g Sbst.: 0.5970 g CO<sub>2</sub>, 0.0912 g H<sub>2</sub>O. — 0.3593 g Sbst.: 17.4 ccm N (27°, 756 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N. Ber. C 89.22, H 5.28, N 5.21.

Gef. » 89.02, » 5.54, » 5.32.

Der ätherfeuchte Rückstand war in heissem Pyridin völlig löslich. Die Lösung lieferte nach Behandlung mit Thierkohle auf Zusatz von Wasser gelbglänzende Nadelchen, deren Schmelzpunkt über 300° lag. Die Substanz destillirte unzersetzt und besass alle Eigenschaften des  $\beta$ -Naphtacridons.

Das alkalische Filtrat I wurde mit Salzsäure übersättigt. Der entstehende Niederschlag wurde in Soda gelöst. Dabei blieben Spuren des schwach gelbfarbigen  $\beta$ -Oxynaphtoësäurenaphtalids vom Schmp. 243–244° zurück.

Die Sodalösung enthielt erhebliche Mengen einer Säure, welche sich durch ihren Schmp. 216° als  $\beta$ -Oxynaphtoësäure erwies.

Die Reactionsproducte sind demnach, wie erwähnt, hauptsächlich  $\beta_1, \beta_1'$ -Dinaphtylamin und  $\beta$ -Naphtacridon. Unterwirft man die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2619 [1887].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 20 [1883].

Schmelze nur zwei Stunden hindurch einer Temperatur von  $200^{\circ}$ , so erhält man von 15 g  $\beta$ -Oxynaphtoësäure 8 g zurück. Es hat sich wenig Naphtalid, eine Spur von Naphtacridon, dagegen sehr viel Dinaphtylamin gebildet. Die Reaction befindet sich demnach in ihrem Anfangsstadium.

Schmelzen von  $\beta$ -Oxynaphtoësäure mit  $\beta$ -Naphtylamin  
unter Zusatz von Phosphoroxchlorid.

30 g  $\beta$ -Oxynaphtoësäure wurden mit der gleichen Gewichtsmenge  $\beta$ -Naphtylamin in einem mit Rückflusskühler versehenen Erlenmeyer-Kölbchen über freier Flamme zusammengeschmolzen. Nach dem theilweisen Erkalten wurden vorsichtig tropfenweise 15 g Phosphoroxchlorid zugesetzt, was eine massenhafte Entwicklung von Salzsäuredämpfen zur Folge hatte. Das Gemisch wurde nunmehr im Oelbade noch einige Zeit auf  $210-220^{\circ}$  erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung nachgelassen hatte. Hierauf wurde die erkaltete Schmelze pulverisirt und wie vorstehend beschrieben weiter behandelt. Der nach dem Ausziehen mit Natronlauge bleibende Rückstand enthielt im Wesentlichen  $\beta_1, \beta_1'$ -Dinaphtylamin neben wenig  $\beta$ -Naphtacridon.

Das alkalische Filtrat wurde mit Salzsäure ausgefällt und der Niederschlag mit verdünnter Sodalösung von den sauren Bestandtheilen befreit. Der so erhaltene, gelblichweisse Flocken bildende Rückstand wurde ausgewaschen und aus Aceton + Wasser umkrystallisirt. So wurden stäbchenförmige, gelbliche Krystalle erhalten. Aus einer Lösung von Pyridin + Wasser krystallisirte der Körper in glänzenden Blättchen. Er schmolz bei  $243-244^{\circ}$  und löste sich in Pyridin, Aceton, Essigester und Eisessig, er ist unlöslich in Benzol, Aether und schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Nach den Ergebnissen der Analysen liegt das  $\beta$ -Oxynaphtoësäure- $\beta$ -naphtalid vor.

0.3323 g Sbst.: 0.9809 g  $\text{CO}_2$ , 0.1445 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3854 g Sbst.: 15.8 ccm N ( $15^{\circ}$ , 760 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 80.48, H 4.82, N 4.49.

Gef. » 80.50, » 4.83, » 4.69.

Der Körper ist in kalten verdünnten Alkalien unlöslich. Durch Kochen geht ein Theil in Lösung und fällt auf Zusatz von verdünnter Säure wieder aus. In alkoholischer Kalilauge löst er sich mit grüner Fluorescenz. Kocht man diese Lösung kurze Zeit, so lässt sie sich nach dem Verjagen des Alkohols beliebig mit Wasser verdünnen, ohne einen Niederschlag abzuscheiden. Zusatz von Säure scheidet einen gelblichweissen Körper ab, der, aus Pyridin + Wasser umkrystallisirt, den annähernden Schmelzpunkt von  $245-246^{\circ}$  des Naphtalids zeigte. Dasselbe ist also sehr schwer verseifbar. Erst längeres

Kochen am Rückflusskühler führt die Verseifung durch alkoholische Kalilauge allmählich herbei. In alkoholischer Lösung giebt der Körper auf Zusatz von Eisenchlorid keine Blaufärbung.

Die abfiltrirte Sodalösung wurde durch sehr verdünnte Salzsäure partiell gefällt. Die erste Fällung ergab einen hochgelben Körper, die zweite ein Mischproduct, bestehend aus diesem Ersteren mit einer heller gelb gefärbten Verbindung, und die dritte diese Letztere allein. Eine scharfe Trennung liess sich allerdings auf diese Art nicht durchführen, auch gelang es mir nicht, eine solche ausfindig zu machen. Uebrigens war von dem hochgelben Körper stets nur eine zur Analyse nicht hinreichende Menge zu erhalten. In diesem Körper liegt, wie aus dem Folgenden hervorgeht, die unreine  $\beta$ -Naphthylamido- $\beta$ -naphthoësäure vor.

Das Product zeigte nachstehende Eigenschaften. Es krystallisirte aus Alkohol und Wasser in kleinen gelben Nadelchen und schmolz zwischen  $222^{\circ}$  und  $225^{\circ}$ . Bei dem Erhitzen auf  $255^{\circ}$  schäumte es in Folge von Wasserabspaltung stark auf. Das Umwandlungsproduct löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothgelber Farbe und grüner Fluorescenz, in Alkohol und Pyridin mit hellgelber Farbe und grüner Fluorescenz, in alkoholischer Kalilauge mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. Diese Reactionen sind aber für das  $\beta$ -Naphhtacridon charakteristisch. Der Umstand, dass die Umwandlungstemperatur der  $\beta$ -Naphthylamido- $\beta$ -naphthoësäure bei  $255^{\circ}$  liegt, war die Veranlassung, die Temperatur der Schmelze bei der Darstellung des  $\beta$ -Naphhtacridons über  $260^{\circ}$  zu halten.

Die Ausbeute an genannter Säure durch Einhaltung einer unter  $255^{\circ}$  liegenden Temperatur zu steigern, gelang nicht, weil die Bildungs- und Zersetzungs-Temperatur der Letzteren anscheinend nahe bei einander liegen. Die Naphthylamidonaphthoësäure ist in Alkohol und Benzol löslich und in Ligroïn unlöslich.

#### Reindarstellung des $\beta$ -Oxynaphthoësäurenaphthalids.

Sehr glatt entsteht diese Verbindung bei der Einwirkung von  $\beta$ -Naphthylamin auf  $\beta$ -Oxynaphthoësäuremethylester, unter Zusatz von Phosphoroxchlorid.

Der  $\beta$ -Oxynaphthoësäuremethylester,  $C_{10}H_6(OH)COOCH_3$ , ist von Gradenwitz<sup>1)</sup> zuerst dargestellt, aber nach meinen Beobachtungen nicht rein erhalten worden. Um ihn im Zustande vollkommener Reinheit zu gewinnen, verfuhr ich folgendermaassen:

Aus der nach dem Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der  $\beta$ -Oxynaphthoësäure erhaltenen dunkelrothen Flüssigkeit wurde im Wasserbade der salzsäurehaltige Alkohol

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2623 [1894]. Inaug.-Diss. Rostock 1893, S. 93.



abdestillirt. Der Rückstand, der Destillation im Vacuum unterworfen, lieferte nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation ein bei einem Drucke von 160 mm bei 205—207° übergehendes hellgelbes Oel, das nach kurzer Zeit zu schwachgelben Krystallen erstarrte. (Schmelzpunkt derselben 65—67°). Aus kalter methylalkoholischer Lösung wurde durch tropfenweise Zugabe von kaltem Wasser der Ester in spiessigen, büschelig gruppirten Nadelchen ausgefällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren blieb der Schmelzpunkt constant 68—69.5°. Gradenwitz giebt ihn zu 76° an. Bei erneutem Erhitzen schmolz die erstarrte Verbindung bei 71—72°. Die Ausbeute betrug 84 pCt. der theoretischen Menge.

Zur Analyse wurde die Substanz über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.4193 g Sbst.: 1.0601 g CO<sub>2</sub>, 0.1887 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 71.25, H 4.99.

Gef. » 71.12, » 5.05.

Der Ester ist mit Wasserdämpfen unverändert flüchtig und hat dann einen würzigen Geruch. Er ist in allen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Zur Darstellung des

$\beta$ -Oxynaphtoësäure- $\beta$ -naphtalids, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(OH)CO.NH.C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>, aus dem  $\beta$ -Oxynaphtoësäuremethylester benutzte ich die Methode von Wanstrat<sup>1)</sup>, nach der auch Kupferberg<sup>2)</sup> gearbeitet hat.

28 g  $\beta$ -Oxynaphtoësäuremethylester wurden mit 20 g  $\beta$ -Naphtylamin in einem Erlensmeyer-Kölbchen mit Rückflusskühler zusammengeschmolzen und zu der erkalteten Schmelze 15 g Phosphoroxychlorid hinzugefügt. Nach dem langsamen Wiedererwärmen beginnt die Einwirkung unter Salzsäureentwicklung. Die Reaction wurde durch zweistündiges Erhitzen im Oelbade auf 180—200° vollendet. Durch Erschöpfen mit heissem Wasser wurde aus der zerkleinerten Schmelze die entstandene syrupöse Phosphorsäure nebst nicht umgesetztem Naphtylamin entfernt. Der lufttrockne Rückstand bestand lediglich aus  $\beta$ -Oxynaphtoësäurenaphtalid. Er wurde unter Zusatz von Thierkohle aus Pyridin + heissem Wasser umkrystallisirt. Es wurden so gelblichweisse, glänzende Blättchen vom Schmp. 243—244° erhalten.

0.6144 g Sbst.: 24.6 ccm N (21°, 765 mm).

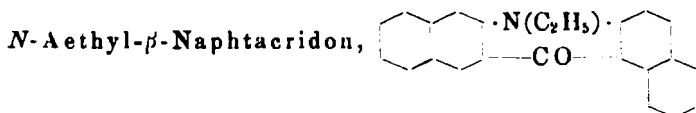
C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 4.49. Gef. N 4.59.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 6, 336 [1873].

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 16, 424 [1877].

Derivate des  $\beta$ -Naphhtacridons.

Zur näheren Charakterisirung des  $\beta$ -Naphhtacridons wurde zunächst das



dargestellt.

Wie oben bereits erwähnt wurde, wirkt Jodäthyl auf in Alkohol gelöstes Naphhtacridonkalium unter gewöhnlichem Drucke nicht ein. Die Umsetzung erzielte ich durch Anwendung der Graebe- und Lagodzinski'schen<sup>1)</sup> Arbeitsweise. Ich arbeitete wie folgt:

1 Gewichtstheil Naphhtacridon wurde mit drei bis vier Gewichtstheilen fein zerriebenem Kalihydrat gemischt und solange absoluter Alkohol zugegeben, bis ein dicker, ziegelrother Brei des Kaliumsalzes entstanden war. Nach Abdunsten des Alkohols wurde das Salz im Oelbade bei 160—180° getrocknet. Die fein gepulverte Schmelze wurde nunmehr mit 10 Gewichtstheilen Jodäthyl im Einschlussrohre vier Stunden auf 130—150° erhitzt und die mit Jodkalium durchsetzte gelbbraune Masse mit Wasser aus dem Rohre herausgespült. Durch Kochen wurde das überschüssige Jodäthyl verjagt und die gelbbraunen Flocken von der Flüssigkeit abgeseugt. Die zurückbleibende Substanz bestand aus einem Gemisch von gebildetem Aethylnaphhtacridon und unverändertem Naphhtacridon. Zur Reinigung des Ersteren benutzte ich seine Unlöslichkeit in alkoholischer Kalilauge, in welcher das  $\beta$ -Naphhtacridon löslich ist. Auf diese Weise war eine quantitative Trennung beider durchführbar. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aceton erhielt ich gelbe, glänzende Nadelchen, die glatt bei 204.5—205° schmolzen. Auch nach erneutem Erhitzen der wieder erstarrten Substanz blieb der Schmelzpunkt derselbe.

0.2275 g Subst.: 9.4 ccm N (19°, 755.5 mm).

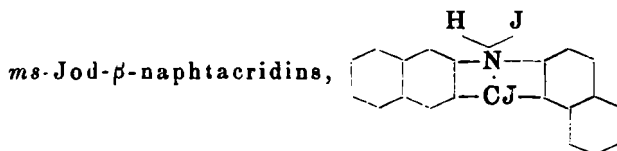
$C_{23}H_{17}ON$ . Ber. N 4.34. Gef. N 4.72.

Das *N*-Aethyl- $\beta$ -Naphhtacridon löst sich in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig und Benzol leichter als in Ligroin. Diese Lösungen zeigen grüne Fluorescenz. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rothoranger Farbe, ohne Fluorescenz. Gelindes Erwärmen dieser Lösung ruft eine starke gelbgrüne Fluorescenz hervor.

In der Absicht, das dem  $\beta$ -Naphhtacridon entsprechende Naphhtacridin zu gewinnen, unterwarf ich es der Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure.

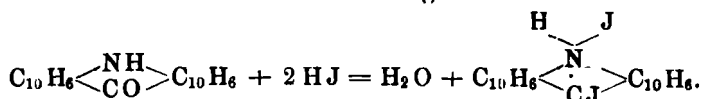
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 276, 45 (1893).

Ob nun diese Einwirkung bei Abwesenheit oder in Gegenwart von rothem Phosphor bei 100° oder 180° erfolgte, stets entstand eine rothorange Krystallmasse, welche sich als das Jodhydrat des



erwies.

Dasselbe entsteht nach der Gleichung



Die Reindarstellung dieses zersetzlichen Körpers gelingt bei Einhaltung nachstehender Arbeitsbedingungen.

2.2 g krystallisirtes Naphtacridon wurden mit 10 g Jodwasserstoffsäure (1.70 spec. Gewicht) im Einschlußrohre auf 160—180° sechs Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten und Oeffnen des Rohres wurde das rothorange, krystallinische Reactionsproduct mit Aceton herausgespült, sofort abgesaugt und tüchtig mit Aether gewaschen. Schnelles Arbeiten ist hier Bedingung, da sich das acetonfeuchte Jodid an der Luft rasch zersetzt. Aetherfeuchtes Jodid ist etwas luftbeständiger, doch zersetzt sich auch dieses allmählich. Zur Analyse wurde es im Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Unter dem Einflusse des Lichtes färbt es sich dunkel und zersetzt sich.

0.3142 g Sbst.: 0.2781 g AgJ.

$\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{NJ}_2$ . Ber. J 47.61. Gef. J 48.82.

Titration mit  $\frac{2}{10}$ -NaOH:

0.3606 g Sbst.: 13.7 ccm NaOH = 0.05562 g NaOH.

Ber. J 47.61. Gef. J 48.19.

Nach 10-tägigem Stehen über Phosphorpentoxyd:

0.4485 g Sbst.: 7.4 ccm  $\frac{2}{10}$ -NaOH = 0.03004 g NaOH.

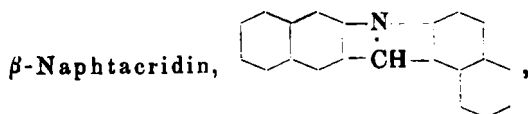
$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{NJ}$ . Ber. J 31.33. Gef. J 20.93.

Wie diese letztere Analyse lehrt, hatte sich ausser der Jodwasserstoffsäure auch noch Jod abgespalten.

In keinem Lösungsmittel ist das jodwasserstoffsäure *ms*-Jod- $\beta$ -naphhtacridin unzersetzt löslich. Aceton nimmt zwar etwas davon auf, indessen zeigt auch in dieser Lösung nach einigem Stehen die auftretende grüne Fluorescenz die beginnende Rückbildung in das Naphtacridon an. Diese Umwandlung erfolgt durch heissen Alkohol sofort, durch kalten erst nach einiger Zeit. Mit Wasser kann es bis nahe an den Siedepunkt desselben ohne merkliche Zeichen der Zersetzung erhitzt werden. Beim Erhitzen für sich allein verliert es bei 180—

190° sowohl die Jodwasserstoffsäure, als auch Jod und geht in das gelbe Naphtacridon über.

Das



aus dem  $\beta$ -Naphtacridon zu gewinnen, gelang mir nach der Baeyer'schen Zinkstaubmethode. Da, wie ich beobachtete, das Naphtacridin unter dem Einflusse des rothglühenden Zinkstaubes unter Bildung von Dinaphtylamin und Kohlensäure gespalten wird, so war es zur Steigerung der Ausbeute unbedingt nothwendig, die Destillation mit Hilfe eines starken Wasserstoffstromes bei Anwendung hoher Hitze möglichst zu beschleunigen. Die Kohlensäurebildung wurde auf diese Weise auf ein Minimum herabgedrückt. Zur Trennung des Dinaphtylamins von dem gebildeten Naphtacridin wurden die vereinigten Rohproducte von zehn Destillationen in heissem wasserfreiem Benzol gelöst. Die siedend heisse, von dem mitgerissenen Zinkstaub befreite Lösung wurde hierauf mit einem Ueberschuss einer heissen, wasser-eien, benzolischen Pikrinsäurelösung versetzt. Die ausfallenden rothen Krystalle wurden sofort abgesaugt. Dieses Pikrat wurde mehrere Male mit absolutem Alkohol angekocht und unter Zusatz von verdünnter Natronlauge in Pyridin gelöst. Die auf diese Weise in Freiheit gesetzte Base fällt auf Zusatz von Wasser in gelben, büschelförmigen Nadelchen aus. Zur Analyse wurden sie mehrfach aus Pyridin umkrystallisirt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

0.1523 g Sbst.: 0.5028 g CO<sub>2</sub>, 0.0667 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>N. Ber. C 90.27, H 4.70.

Gef. » 90.04, • 4.89.

Das Naphtacridin schmilzt bei 205.5—206°. Es löst sich leicht in Pyridin, schwerer in Alkohol, Aceton und Aether und ist unlöslich in Wasser. Alle Lösungen besitzen gelbgrüne Fluorescenz. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rothgelber Farbe ohne Fluorescenz.

Das Pikrat zersetzt sich beim Erhitzen auf 200°, doch ist der Zersetzungspunkt nicht genau zu bestimmen.

Die nach dem Abscheiden des Naphtacridinpikrates resultirende benzolische Lösung scheidet auf Zusatz von Ligroin braunrothe Krystalle des  $\beta_1\beta_1'$ -Dinaphtylaminpikrates ab, die noch in geringer Menge das Pikrat des Naphtacridins beigemischt enthalten. Zur Reinigung löst man die Krystalle in absolutem Alkohol, filtrirt von dem darin

unlöslichen Naphtacridinpicrate ab und zerlegt das Dinaphtylaminpicrat in der heissen Lösung durch Zugabe von alkoholischem Kali. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann das  $\beta_1, \beta_1'$ -Dinaphtylamin in weissen, glänzenden Kryställchen vom Schmp. 171<sup>o</sup> ab.

#### 615. E. Strohbach: Ueber die 2-Chlor-3-naphtoësäure.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 4. December 1901.)

Gelegentlich der Destillation der  $\beta$ -Oxynaphtoësäure mit Phosphorpentachlorid, die ich zwecks Gewinnung der von H. Hosaeus<sup>1)</sup> dargestellten 2-Chlor-3-naphtoësäure unternahm, gelang es mir, das bei dieser Operation überdestillirende gelblich gefärbte Oel zu reinigen und es als das 2-Chlor-3-naphtoësäurechlorid zu identificiren. Die durch Verseifung dieses Säurechlorids erhaltene 2-Chlor-3-naphtoësäure konnte ich, der von R. Möhlau<sup>2)</sup> ausgesprochenen Auffassung der Constitution der  $\beta$ -Oxynaphtoësäure und ihrer Derivate als Abkömmlinge eines Ketodihydronaphtalins entsprechend, vollkommen farblos herstellen. H. Hosaeus beschrieb sie als einen »in prachtvollen, glänzenden, schönen, gelben Nadeln krystallisirenden Körper«. Es war mir also durch den Umweg über das Säurechlorid gelungen, diese einzige, mit der erwähnten Ansicht nicht im Einklang befindliche Thatsache zu beseitigen. Als bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit dieser der *o*-Chlorbenzoësäure in mancher Beziehung nahestehenden Chlornaphtoësäure sei hier die schwere Ersetzbarkeit des *o*-ständigen Chloratoms durch Radicale erwähnt. Ich hatte mir diese Chlornaphtoësäure in der Hoffnung dargestellt, durch Wechselwirkung mit Cyankalium das 2.3-Naphtalsäuremononitril zu erhalten und dieses zu der ebenfalls noch nicht bekannten 2.3-Naphtalsäure zu verseifen. Doch war es mir nicht vergönnt, dieses Ziel zu erreichen. Bei dem Erhitzen mit Cyankalium trat sowohl unter gewöhnlichem, wie auch vermindertem Drucke Braunfärbung und zuletzt Verkohlung ein. Derselbe Versuch mit dem Aethylester in alkoholischer Lösung misslang ebenfalls. Hierbei verseift, wie ja zu befürchten war, das Cyankalium den Ester unter Bildung der freien Säure. Versuche, die Fittig'sche Synthese auf den 2-Chlor-3-naphtoësäureäthylester anzuwenden, um über den dabei gebildeten Dinaphtyl-dicarbonensäureäthylester zum

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 668 [1893].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 3100 [1895].