

unlöslichen Naphtacridinpicrate ab und zerlegt das Dinaphtylaminpicrat in der heissen Lösung durch Zugabe von alkoholischem Kali. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann das β_1, β_1' -Dinaphtylamin in weissen, glänzenden Kryställchen vom Schmp. 171^o 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 β -Oxynaphtoësäure mit Phosphorpentachlorid, die ich zwecks Gewinnung der von H. Hosaeus¹⁾ 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. Möhlau²⁾ ausgesprochenen Auffassung der Constitution der β -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

¹⁾ Diese Berichte 26, 668 [1893].

²⁾ Diese Berichte 28, 3100 [1895].

Picylenketon bezw. Picenchinon der Naphtalinreihe von der Zusammensetzung



zu gelangen, führten ebenfalls zu einem negativen Resultat. Interessant war die Beobachtung, dass trotz sorgfältigster Reinigung der Aethylester der 2-Chlor-3-naphtoësäure nicht frei von einer geringen Beimengung des 2-Chlor-3-naphtoësäuretrichlorids zu erhalten war, weshalb derselbe stets, auch im scheinbar analysenreinen Zustande, die Döbner'sche Malachitgrünreaction gab. Es rührt dieser hartnäckig anhaftende Begleitkörper von der 2-Chlor-3-naphtoësäure her, die selbst im scheinbar analysenreinen Zustande stets noch, wenn auch schwach, dieselbe Reaction gab. Weder durch Kochen mit Wasser noch durch stundenlanges Erhitzen mit verdünnter Essigsäure konnte eine vollständige Entfernung des Säuretrichlorids erreicht werden. Einen störenden Einfluss auf die Analysenresultate hatte jedoch diese äusserst geringfügige Verunreinigung nicht. Von der Annahme ausgehend, dass die Ester der *o*-Chlorcarbonsäuren befähigt seien, die Malachitgrünreaction einzugehen, untersuchte ich in dieser Richtung die Ester der 1-Chlor-2-naphtoësäure und der *o*-Chlorbenzoësäure, jedoch mit negativem Erfolg. Das negative Resultat dieser Versuche spricht dafür, dass als Ursache der beobachteten Erscheinung lediglich die Beimengung des Säuretrichlorids anzusehen ist. 2-Chlor-3-naphtoësäurechlorid ist leicht verseifbar und kann aus diesem Grunde aus der Chlornaphtoësäure und ihrem Aethylester unschwer entfernt werden. 2-Chlor-3-naphtoësäuretrichlorid hingegen wird anscheinend äusserst schwer verseift.

Experimentelles.

Zur Darstellung des

2-Chlor-3-naphtoësäurechlorids, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl} \cdot \text{COCl}$,

wurden 30 g β -Oxynaphtoësäure (1 Molekül) mit 100 g Phosphor-pentachlorid (3 Moleküle) im Oelbade auf 200—210° erhitzt. Nach dem Abdestilliren des bei der lebhaften Reaction gebildeten Phosphoroxchlorids ging, von den Phosphoroxchloriddämpfen mit übergerissen, theilweise das überschüssige Phosphor-pentachlorid über. Sobald der letzte Antheil der Phosphorchloride überdestillirt war, wurde der Retorteninhalt der Vacuumdestillation unterworfen. Das unter einem Drucke von 160 mm bei 220—260° übergehende Destillat wurde gesondert aufgefangen und noch einige Male fractionirt. Es wurde ein stark lichtbrechendes, nahezu farbloses Oel erhalten, das, von

würzigem Geruche, unter einem Drucke von 160 mm innerhalb weniger Grade gegen 248° übergang. Das völlig reine Product schmolz und erstarrte bei 56.5° . Bei langsamem Erkalten krystallisirte aus der geschmolzenen Substanz das Säurechlorid in silberglänzenden, langen, büschelförmig gruppirtten Nadeln aus. An freier Luft zersetzt sich dasselbe unter Salzsäureabgabe. Durch kaltes Wasser wird es langsam, durch kochendes schneller verseift. Man erhält beim Erhitzen mit Wasser zuerst eine ölige Abscheidung, jedenfalls geschmolzenes Chlorid, die beim Erkalten zu krystallisirter β -Chlornaphtoësäure erstarrt. Erwärmt man das Säurechlorid langsam mit Wasser, so findet bei $50-60^{\circ}$ die Verseifung unter bedeutender Wärmeentwicklung statt. Das reine 2-Chlor-3-naphtoësäurechlorid siedet:

unter 160 mm Druck bei 248° ,
» 170 » » » 280° ,
» 180 » » » 300° .

Die Ausbeute an reinem Product betrug nach obiger Arbeitsweise 49.3 pCt. der Theorie.

0.1867 g Sbst.: 0.2322 g AgCl.

$C_{11}H_6OCl_2$. Ber. Cl 31.51. Gef. Cl 30.75.

Zu den bereits von Hosaeus erwähnten Eigenschaften der

2-Chlor-3-naphtoësäure, $C_{10}H_6Cl.COOH$,

möchte ich hier noch anführen, dass sie, aus dem reinen Säurechlorid durch Verseifen mit Wasser erhalten, in schneeweissen Krystallen aus einer methylalkoholischen Lösung beim Versetzen mit heissem Wasser anschiesst. Sie ist in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester, Chloroform, Pyridin und Benzol leicht löslich. Sie schmilzt glatt bei 216.5° . Von ihr leitet sich der

2-Chlor-3-naphtoësäureäthylester, $C_{10}H_6Cl.COOC_2H_5$,

ab.

Nach der üblichen Methode durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung der 2-Chlor-3-naphtoësäure dargestellt, wurde das nach dem Abdestilliren des salzsäurehaltigen Alkohols zurückbleibende Oel in Aether aufgenommen, zur Entfernung der freien Säure die ätherische Lösung mehrere Male mit verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt und nach dem Trocknen der Aether abdestillirt. Das zurückbleibende Oel wurde im Vacuum fractionirt. Der Aethylester destillirte im reinen Zustande unter einem Druck von 160 mm glatt zwischen 218° und 222° . Das Destillat erstarrte zu einem weissen Krystallkuchen. Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol kann der Ester in blendendweissen, blättrigen Aggregaten erhalten werden. Er schmilzt bei 50° . Zur Analyse wurde er im Vacuumexsiccator getrocknet.

0.2418 g Sbst.: 0.5880 g CO₂, 0.1094 g H₂O. — 0.2714 g Sbst.: 0.6589 g CO₂, 0.1199 g H₂O. — 0.2357 g Sbst.: 0.1425 g AgCl.

C₁₃H₁₁O₂Cl. Ber. C 66.51, H 4.74, Cl 15.11.

Gef. » 66.32, » 5.03, » 14.94.

Der Ester ist mit Wasserdämpfen flüchtig und besitzt dann einen angenehmen Geruch.

2-Chlor 3-naphtoësäureamid, C₁₀H₆<^{Cl}_{CO.NH₂}.

Zur Darstellung dieses Amids wurde reines β-Chlornaphtoësäurechlorid in concentrirter Ammoniaklösung über Nacht stehen gelassen und das gebildete Säureamid abgesaugt. Mit Soda und Wasser gewaschen. krystallisirt es aus Eisessig in weissen Nadelchen vom Schmp. 236—237°. Es löst sich wenig in Aethyl- und Methyl-Alkohol sowie in Aceton, sehr schwer in Aether und Ligroin.

0.3127 g Sbst.: 19.2 ccm N (19°, 767 mm).

C₁₁H₈ONCl. Ber. N 6.84. Gef. N 7.12.

Gelegentlich der Untersuchung des Aethylesters der 1-Chlor-2-naphtoësäure auf seine Fähigkeit, die Malachitgrünreaction einzugehen, ist es mir gelungen, durch Destillation der 1-Oxy-2-naphtoësäure mit Phosphorpentachlorid das entsprechende, bisher noch unbekannte

1-Chlor-2-naphtoësäurechlorid, C₁₀H₆<^{Cl}_{CO Cl}⁽¹⁾,

in freilich nicht ganz reinem Zustande zu erhalten. Während das 1-Chlor-2-naphtoësäuretrichlorid bereits von R. Wolfenstein¹⁾ dargestellt und beschrieben worden ist, ist die Bildung des 1-Chlor-2-naphtoësäurechlorids noch nicht beobachtet worden. Dasselbe entsteht nach der für die Darstellung des 2-Chlor-3-naphtoësäurechlorids angegebenen Methode. Bedingung für eine gute Ausbeute ist die völlige Entfernung des sich bildenden Phosphoroxychlorids durch Destillation, da diese Oxynaphtoësäure leichter zur Bildung von Phosphorsäureestern neigt als die isomere 2-Oxy-3-naphtoësäure. Im Vacuum fractionirt, geht das Chlorid als farbloses, leicht erstarrendes Oel bei 226° unter 160 mm Druck über.

Aus Aether krystallisirt es in büschelförmigen Nadelchen. Ein einheitlicher Schmelzpunkt konnte trotz vielfach wiederholtem Umkrystallisiren nicht erzielt werden, da die anhaftenden Spuren des mitentstandenen Trichlorids nicht entfernbar waren. Deshalb schmelzen kleine Partikelchen bei 48°, während die Hauptmasse erst bei 59—60.5° schmilzt. Die wieder erstarrte Substanz schmolz neuerdings bei 64—65°.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1186 [1888].

0.2530 g Sbst.: 0.5223 g CO₂, 0.0686 g H₂O. — 0.2623 g Sbst.: 0.3761 g AgCl.

C₁₁H₆OCl₂. Ber. C 58.68, H 2.69, Cl 31.51.

C₁₁H₆Cl₄. Ber. C 47.17, H 2.17, Cl 50.66.

Gef. » 55.21, » 2.98, » 35.24.

Die Analyse zeigt, dass der Substanz etwas Chlornaphtoësäuretrichlorid beigemischt war.

616. E. Strohbach: Ueber die Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf die Methylendi- β -oxynaphtoësäure.

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

(Eingegangen am 4. December 1901.)

Bei der Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid und salpetriger Säure auf β -Dinaphtolmethan erhielt J. Abel¹⁾ zwei Verbindungen, welche er für Dibenzolazo- β -dinaphtolmethan, CH₂[C₁₀H₅(OH).N:N.C₆H₅]₂ und Dinitroso- β -dinaphtolmethan, CH₂[C₁₀H₅(OH).NO]₂, hielt. Wie R. Möhlau und E. Strohbach²⁾ zeigten, sind diese Substanzen jedoch nichts anderes als Benzolazo- β -naphtol und α -Nitroso- β -naphtol. In Folge der grösseren Affinität der Diazo- bzw. Nitroso-Gruppe war die verkettende Methylengruppe als Formaldehyd abgesprengt und das entsprechende einfache Naphtolderivat gebildet worden.

In analoger Reactionsweise vollzieht sich die Einwirkung des Benzoldiazoniumchlorids auf die von H. Hosaeus³⁾ dargestellte Methylendi- β -oxynaphtoësäure. Auch hier tritt Elimination der bindenden Methylengruppe ein unter Bildung von Benzol-azo- β -oxynaphtoësäure. Die Versuche der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Methylendi- β -oxynaphtoësäure verliefen in Folge der Unlöslichkeit dieser Säure resultatlos.

Experimentelles.

Methylendi- β -oxynaphtoësäure, CH₂ [C₁₀H₅ < $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$]₂.

Um die äusserst heftige Reaction, die nach dem Verfahren von Hosaeus bei dem Zugiessen des Formaldehyds in die siedende, eisessigsäure Lösung der β -Oxynaphtoësäure entsteht und die unter starker Wärmeentwicklung und stürmischer Blasenbildung verläuft,

¹⁾ Diese Berichte 25, 3477 [1892].

²⁾ Diese Berichte 33, 804 [1900].

³⁾ Diese Berichte 25, 3213 [1892].