

0.2530 g Sbst.: 0.5223 g CO<sub>2</sub>, 0.0686 g H<sub>2</sub>O. — 0.2623 g Sbst.: 0.3761 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. C 58.68, H 2.69, Cl 31.51.

C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>. 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- $\beta$ -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  $\beta$ -Dinaphtolmethan erhielt J. Abel<sup>1)</sup> zwei Verbindungen, welche er für Dibenzolazo- $\beta$ -dinaphtolmethan, CH<sub>2</sub>[C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>(OH).N:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub> und Dinitroso- $\beta$ -dinaphtolmethan, CH<sub>2</sub>[C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>(OH).NO]<sub>2</sub>, hielt. Wie R. Möhlau und E. Strohbach<sup>2)</sup> zeigten, sind diese Substanzen jedoch nichts anderes als Benzolazo- $\beta$ -naphtol und  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -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. Hosaeus<sup>3)</sup> dargestellte Methylendi- $\beta$ -oxynaphtoësäure. Auch hier tritt Elimination der bindenden Methylengruppe ein unter Bildung von Benzol-azo- $\beta$ -oxynaphtoësäure. Die Versuche der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Methylendi- $\beta$ -oxynaphtoësäure verliefen in Folge der Unlöslichkeit dieser Säure resultatlos.

#### Experimentelles.

Methylendi- $\beta$ -oxynaphtoësäure, CH<sub>2</sub> [C<sub>10</sub>H<sub>5</sub> <  $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$  ]<sub>2</sub>.

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

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3477 [1892].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 804 [1900].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 3213 [1892].

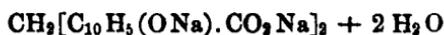
zu mässigen und ein angenehmeres Arbeiten zu ermöglichen, wurde in nachstehender Weise verfahren.

In einem 4 Liter-Kolben mit möglichst weitem Halse wurden auf dem Wasserbade 200 g  $\beta$ -Oxynaphtoessäure in 2 kg Eisessig gelöst. Diese während der Reaktionsdauer auf 90—100° gehaltene Lösung wurde im Kolben durch einen durch den weiten Hals eingeführten Rührer in lebhaft Bewegung versetzt. Zu derselben wurde die auf Wasserbadtemperatur gebrachte Auflösung von 120 g Formaldehyd (40-proc.), 200 g Eisessig und 19 g concentrirte Schwefelsäure (66° B.) in dünnem, gleichmässigem Strahle zufließen gelassen. In kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung mikroskopisch kleiner, gelber Nadelchen der Methylendi- $\beta$ -oxynaphtoessäure. Der immer dicker werdende Brei wurde nach halbstündigem Rühren abgekühlt und abgeseugt. Nach zweimaligem Auskochen mit Eisessig, dann mit Wasser wurde das nahezu analysenreine Product bis zur Gewichtconstanz bei 100° getrocknet. Ausbeute: Aus 200 g  $\beta$ -Oxynaphtoessäure 183 g Methylendi- $\beta$ -oxynaphtoessäure = 88.3 pCt., aus 400 g  $\beta$ -Oxynaphtoessäure 374 g Methylendi- $\beta$ -oxynaphtoessäure = 90.1 pCt. der Theorie. Analysenreine Substanz wurde durch wiederholtes Auskochen mit Eisessig erhalten.

0.2188 g Sbst.: 0.5705 g CO<sub>2</sub>, 0.0954 g H<sub>2</sub>O. — 0.3121 g Sbst.: 0.8133 g CO<sub>2</sub>, 0.1272 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 71.13, H 4.13,  
Gef. » 71.15, 71.07, » 4.87, 4.54.

Die Methylendi- $\beta$ -oxynaphtoessäure ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich. Sie löst sich leicht und unverändert nur in Pyridin, ferner, doch nicht ohne Veränderung, in Phenol und Anilin. Der Schmelzpunkt liegt über 300°. Das basische Natriumsalz von der Zusammensetzung



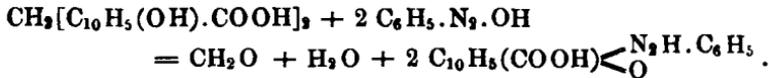
wird erhalten, wenn man die zwei Molekülen entsprechende Menge Natrium in der 10—15-fachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols löst und in einer Reibschale mit der einem Moleküle entsprechenden Menge der Methylendi- $\beta$ -oxynaphtoessäure innigst verreibt. Nach dem Auskochen mit absolutem Alkohol erhält man das basische Salz aus verdünntem Alkohol in gelblichweissen, krystallwasserhaltigen Nadeln. Das Krystallwasser entweicht vollständig bei dem Erhitzen auf 120—125°.

0.3176 g Sbst.: 0.0236 g H<sub>2</sub>O, 0.1778 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>23</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>Na<sub>4</sub> + 2 aq. Ber. H<sub>2</sub>O 7.03, Na 19.35.  
Gef. » 7.43, » 19.59.

Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf Methylendi- $\beta$ -oxynaphto $\acute{e}$ s $\acute{a}$ ure.

Dieselbe verl $\acute{a}$ uft entsprechend der Gleichung



Sie wurde in folgender Weise ausgef $\ddot{u}$ hrt:

Die 10 $^\circ$  warme L $\ddot{o}$ sung von 20 g Methylendi- $\beta$ -oxynaphto $\acute{e}$ s $\acute{a}$ ure in 350 g Natronlauge (40 g Aetznatron im Liter) und 200 g Wasser wurde unter R $\ddot{u}$ hren mit einer Diazobenzolchloridl $\ddot{o}$ sung vereinigt, welche durch Mischen einer L $\ddot{o}$ sung von 10 g Anilin, 50 g concentrirter Salzs $\acute{a}$ ure (24.7 pCt. Salzs $\acute{a}$ ure) und 150 g Wasser mit einer L $\ddot{o}$ sung von 9 g Natriumnitrit (92-proc.) in 30 g Wasser bereitet worden war.

Die dunkelrothe L $\ddot{o}$ sung wurde schliesslich noch eine Viertelstunde durchger $\ddot{u}$ hrt und bis zur schwach sauren Reaction mit Salzs $\acute{a}$ ure versetzt. Der entstehende Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Thon gestrichen.

Die theoretische Ausbeute an Benzol-azo- $\beta$ -oxynaphto $\acute{e}$ s $\acute{a}$ ure betr $\acute{a}$ gt 29.9 g, auf Dibenzol-azo-methylendi- $\beta$ -oxynaphto $\acute{e}$ s $\acute{a}$ ure berechnet 30.7 g. Erhalten wurden 29 g. Aus Eisessig krystallisirte der K $\ddot{o}$ rper in dunkelrothen Krystallen.

Er erwies sich mit der zuerst von v. Kostanecki <sup>1)</sup> dargestellten Benzol-azo- $\beta$ -oxynaphto $\acute{e}$ s $\acute{a}$ ure v $\ddot{o}$ llig identisch. Letztere wurde bei der Vereinigung der Componenten in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten. 20 g  $\beta$ -Oxynaphto $\acute{e}$ s $\acute{a}$ ure lieferten 29 g der Azos $\acute{a}$ ure.

Beim Erhitzen am selben Thermometer schmolzen die beiden K $\ddot{o}$ rper unter st $\ddot{u}$ rmisscher Kohlens $\acute{a}$ ureentwicklung glatt bei 232 $^\circ$ . Dies ist aber der von v. Kostanecki angegebene Schmelzpunkt der Benzol-azo- $\beta$ -oxynaphto $\acute{e}$ s $\acute{a}$ ure. Der f $\ddot{u}$ r diese als charakteristisch angegebene gr $\ddot{u}$ ne Oberfl $\ddot{a}$ chenschimmer l $\ddot{a}$ sst sich durch mehrfaches Umkrystallisiren beseitigen, namentlich wenn man die S $\acute{a}$ ure vorher durch Ueberf $\ddot{u}$ hrung in das gut krystallisirende Ammoniumsalz gereinigt hat.

Analyse I bezieht sich auf aus Eisessig umkrystallisirte, gr $\ddot{u}$ nen Oberfl $\ddot{a}$ chenschimmer zeigende Substanz.

Analyse II auf v $\ddot{o}$ llig gereinigtes Product.

Analyse I: 0.2373 g Sbst.: 0.6080 g CO $_2$ , 0.0965 g H $_2$ O. — 0.3880 g Sbst.: 33.5 ccm N (18.5 $^\circ$ , 760.5 mm).

Analyse II: 0.3260 g Sbst.: 0.8286 g CO $_2$ , 0.1249 g H $_2$ O. — 0.5674 g Sbst.: 1.4479 g CO $_2$ , 0.2131 g H $_2$ O. — 0.2697 g Sbst.: 22.8 ccm N (18 $^\circ$ , 763 mm).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2897 [1893].

Dibenzol-azo-methylendi- $\beta$ -oxynaphto $\acute{e}$ s $\ddot{a}$ ure:  
 $C_{38}H_{24}N_4O_6$ . Ber. C 70.42, H 4.06, N 9.42.

Benzol-azo- $\beta$ -oxynaphto $\acute{e}$ s $\ddot{a}$ ure:  
 $C_{17}H_{12}N_2O_3$ . Ber. C 69.81, H 4.15, N 9.61.  
 Gef. » 69.88, 69.42, 69.61, » 4.53, 4.29, 4.21, » 9.96, 9.79.

#### Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung.

Um eine m $\ddot{o}$ glichst grosse Temperaturdifferenz zu erzielen, wurde die L $\ddot{o}$ slichkeit der Azos $\ddot{a}$ ure aus Diazobenzolchlorid und Methylendi- $\beta$ -oxynaphto $\acute{e}$ s $\ddot{a}$ ure in siedendem Eisessig bestimmt. Als Mittel zweier Bestimmungen ergab sich der Werth: 2.27 g in 100 g siedendem Eisessig.

Die Molekulargewichtsbestimmung lieferte folgende Werthe, welche unzweideutig die Identit $\ddot{a}$ t des Productes mit der Benzol-azo- $\beta$ -oxynaphto $\acute{e}$ s $\ddot{a}$ ure erweisen.

Eisessig:	Sbst.:	Sdp.-Erh $\ddot{o}$ hung:	K.:	Mol.-Gew. gef.:	Mol.-Gew. ber.:
27.5186 g	0.3636 g	0.113 $^{\circ}$	25.3	295.8	A 292.2. B 596.4.

A = Benzol-azo- $\beta$ -oxynaphto $\acute{e}$ s $\ddot{a}$ ure.

B = Dibenzolazo-methylendi- $\beta$ -oxynaphto $\acute{e}$ s $\ddot{a}$ ure.

#### 617. S. Ruhemann: Ueber den Dioxycinchomerons $\ddot{a}$ ureester. (Eingegangen am 2. December 1901.)

Im letzten Hefte dieser Zeitschrift (Diese Berichte 34, 3704 [1901]) berichteten die HHrn. Errera und Perciabosco  $\ddot{u}$ ber den Dioxycinchomerons $\ddot{a}$ ureester. Sie haben dabei  $\ddot{u}$ bersehen, dass derselbe bereits vor nahezu zwei Jahren von Hrn. Stapleton und mir durch Einwirkung von Ammoniak auf den Propylentetracarbons $\ddot{a}$ ureester dargestellt und in dem Journal of the Chemical Society — 67, 250 [1900] — beschrieben wurde. Die Referate im Centralblatt finden sich 1900 I, 547 und 817. Wir fanden den Schmelzpunkt des Esters bei 161—162 $^{\circ}$  — eine k $\ddot{u}$ rzliche Wiederholung dieser Bestimmung ergab dasselbe Resultat —, w $\ddot{a}$ hrend die HHrn. Errera und Perciabosco ihn bei 157 $^{\circ}$  beobachteten. Unsere Mittheilung enth $\ddot{a}$ lt auch den Bericht  $\ddot{u}$ ber die Eigenschaften des Esters, zumal dass er den Charakter sowohl einer S $\ddot{a}$ ure wie einer Base tr $\ddot{a}$ gt, und dass die beim Kochen seiner salzsauren L $\ddot{o}$ sung erfolgende Hydrolyse von der Abspaltung von Kohlens $\ddot{a}$ ure und der Bildung von Citrazins $\ddot{a}$ ure begleitet ist.

Gouville & Cains College, Cambridge.