

101. Chr. Deichler und Ch. Weizmann:  
 Studien und Synthesen in der Reihe des Naphtacenchinons.  
 [I. Mittheilung].

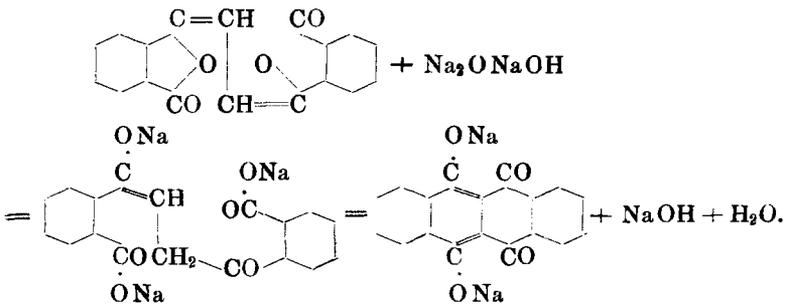
(Eingegangen am 16. Januar 1903.)

Das Naphtacen gehört zu der Klasse der mehrkernigen Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel  $C_{18}H_{12}$  und ist somit isomer mit dem Chrysen, Isochrysen, Truxen, Naphanthracen und einigen noch weniger erforschten Gliedern dieser Reihe. Vor allen diesen zeichnet sich das Naphtacen durch eine grosse Regelmässigkeit seines Baues aus und zeigt darin eine besondere Analogie zu dem des Anthracens. Wie dieses als eine durch Verschmelzung von drei Benzolkernen entstandene Verbindung aufgefasst werden kann, so sind ganz analog im Naphtacen deren vier mit einander verbunden, wie aus folgender schematischer Darstellung ersichtlich ist:



Während aber die complicirter constituirten Kohlenwasserstoffe dieser Reihe fast durchweg aus den höher siedenden Fractionen des Theers isolirt werden konnten, ist das einfachste und regelmässigt zusammengesetzte Naphtacen darin noch nicht gefunden und nur auf synthetischem Wege erhalten worden; dasselbe wurde von Gabriel und Leupold<sup>1)</sup> entdeckt und auch benannt. Sie stellten es dar, indem sie das sogen. Isoäthindiphtalid mit Zinkstaub destillirten, nachdem sie im Verlauf ihrer Arbeit dieses als ein Dioxynaphtacenchinon erkannt hatten. Dieses Isoäthindiphtalid, das schon länger bekannt, u. a. von Roser<sup>2)</sup> dargestellt und untersucht war, stellten Gabriel und Leupold durch Behandeln von Aethindiphtalid mit Natriummethylat dar, wobei es sich neben Bisdiketobydrinden in der Form seines Natriumsalzes bildet.

Der Verlauf dieser Reaction lässt sich durch folgendes Schema ausdrücken:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1279 [1898].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 2744 [1884].

Aus dieser Bildungsweise ergibt sich ohne Weiteres und unzweifelhaft die Constitution dieses Körpers als ein Dioxynaphtacenchinon und auch die Stellung der beiden Hydroxygruppen in demselben<sup>1)</sup>.

In neuerer Zeit haben auch Liebermann und Flatow<sup>2)</sup> dasselbe Isoöthindiphtalid durch hohes trocknes Erhitzen von Trisdiketohydrinden oder auch durch Kochen von Trisdiketohydrinden mit 2 Mol.-Gew. Alkali in etwa 20-procentiger Ausbeute erhalten.

Die schon erwähnte, auffallende Aehnlichkeit in der Constitution des Anthracens und des Naphtacens gab uns die Veranlassung zu Versuchen, ob nicht auf analoge Weise wie die Oxyanthrachinone aus Phtalsäure und Phenolen, auch Derivate des Naphtacenchinons durch Condensation von Phtalsäure mit Naphtolen synthetisch dargestellt werden könnten.

Diese Versuche hatten nämlich im Wesentlichen nur zum  $\alpha$ -Naphtofluoran (Naphtolphtaleinanhydrid) geführt, welches durch Condensation von Phtalsäure mit 2 Mol.  $\alpha$ -Naphtol beim Schmelzen mit Chlorzink erhalten wurde. Die spärlichen Angaben hierüber rühren von Grabowski<sup>3)</sup> und R. Schmidt<sup>4)</sup> her, und das Gebiet wurde seitdem lange nicht mehr in Angriff genommen, zumal auch das durch Condensation von Naphtoresorcin mit Phtalsäure erhaltene Naphtofluorescein<sup>5)</sup> keinerlei technisches Interesse bot.

Wenn es nun auch im Verlauf dieser Arbeit gelungen ist, vom  $\alpha$ -Naphtofluoran ausgehend zu den gesuchten Derivaten des Naphtacens zu gelangen, (s. S. 556), so waren doch unsere Bestrebungen hauptsächlich darauf gerichtet, den Umweg über die Dinaphtylphenylmethanderivate zu vermeiden und die Condensation von Phtalsäure und  $\alpha$ -Naphtol — welches wir wiederum als Ausgangsmaterial wählten —, in einem anderen Sinne zu leiten. Die bislang gemachten Versuche waren stets durch Zussammenschmelzen der Componenten unter Zusatz von Chlorzink ausgeführt worden. Da Variationen dieser Versuche zu keinen anderen Resultaten führten, so wurde der Einfluss anderer Condensationsmittel, zumal von concentrirter Schwefelsäure, welche ja auch zur Condensation von Phtalsäure und Phenolen zu Anthrachinonderivaten Verwendung findet, untersucht.

Zunächst führten auch diese Versuche nicht zu einem Resultat, da an Stelle des Naphtofluorans nur stark verharzte Producte erhalten wurden, aus denen sich kein einheitlicher Körper isoliren

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 446 [1900].

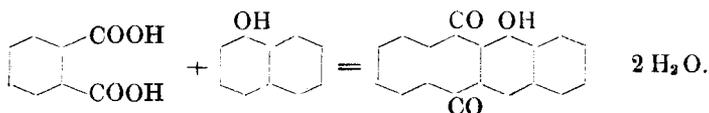
<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 2433 [1900] und 34, 2151 [1901].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 4, 661 [1871].

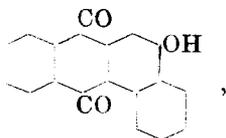
<sup>4)</sup> Diese Berichte 26, 207 [1893].

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 227, 137.

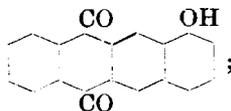
liess. Erfolgreich wurden sie erst, als die Condensation unter dem Einfluss von concentrirter Schwefelsäure und Borsäure ausgeführt wurde. Es erfolgte dann eine Reaction, die, wie gleich im Voraus bemerkt sei, sich anscheinend ganz analog der Bildung von Anthrachinonderivaten, etwa von Oxyanthrachinon aus Phenol und Phtalsäure gestaltete und unter Vereinigung von 1 Mol. Phtalsäure mit 1 Mol.  $\alpha$ -Naphтол unter Wasserabspaltung und Ringschliessung zu einem Oxynaphtacenchinon führte, indem eine Carboxylgruppe der Phtalsäure in *o*-Stellung, die zweite in *m*-Stellung zur Hydroxylgruppe des Naphтоls eingriff, wie es das nachstehende Schema veranschaulicht:



Ausser dieser Formel, welche in Anbetracht der Thatsache, dass die Naphтоle zu Orthocondensationen neigen, von vornherein eine grosse Wahrscheinlichkeit für sich hatte, mussten natürlich noch die anderen Möglichkeiten in Betracht gezogen werden vor Allem die Bildung eines Körpers der Formel



also eines Oxynaphtanthrachinons und schliesslich noch eines Oxynaphtacenchinons der Formel



doch verlief thatsächlich die Reaction ausschliesslich im Sinne der ersten Gleichung, wofür der Beweis weiter unten eingehend erbracht werden wird.

Darstellung des  $\alpha$ -Oxynaphtacenchinons durch Condensation von Phtalsäure und  $\alpha$ -Naphтол bei Gegenwart von Borsäure und Schwefelsäure.

50 g Phtalsäure, 44 g  $\alpha$ -Naphтол werden mit 50 g krystallisirter Borsäure innig verrieben, das Gemisch in einem Rundkolben mit 500 ccm 97-procentiger Schwefelsäure übergossen und im Oelbade langsam erhitzt. Die rothgelbe schwefelsaure Lösung färbt sich dabei

bis zu einer Temperatur von ca.  $140^{\circ}$  zunächst intensiv dunkelgrün, verliert aber beim höheren Erhitzen bald diese Farbe, um in rotbraun und schliesslich in dunkelroth überzugehen. Eine intensive Rothfärbung tritt bei  $160$ — $165^{\circ}$  ein; auf dieser Temperatur wird die Masse während etwa einer Stunde erhalten, bis keine weitere Farbänderung erfolgt. Die abgekühlte Lösung wird dann in das zehnfache Volumen kalten Wassers gegossen, wobei sich das Reactionsproduct in Form hellgelber Flocken ausscheidet, während die Flüssigkeit nahezu ungefärbt erscheint. Ist dagegen während des Versuches die Temperatur über  $170$ — $175^{\circ}$  gestiegen, so liegt, besonders wenn die Concentration der Schwefelsäure noch etwas stärker war, die Gefahr vor, dass das sich abscheidende Reactionsproduct eine rothgelbe bis rothe Farbe hat, während auch die Flüssigkeit intensiver roth gefärbt erscheint. In diesem Falle hat, wie später weiter ausgeführt wird, das Reactionsproduct sich zum Theil sulfurirt, zum Theil noch weiter verändert.

Nach längerem Stehen setzt sich der gelbe Niederschlag ab, die Säure wird abgegossen, der Niederschlag auf ein Filter gebracht und gut ausgewaschen. Zur weiteren Reinigung wird derselbe zweckmässig mit 10-procentiger wässriger Kalilauge gekocht, beim Erkalten scheidet sich dann der Körper in Form eines rothen Kaliumsalzes ab, welches abfiltrirt, in Wasser aufgenommen und mit schwacher Salzsäure in der Hitze zersetzt wird. Die sich rasch abscheidenden hellgelben Flocken werden abfiltrirt, ausgewaschen und bei  $100^{\circ}$  getrocknet. Die Ausbeute an so gewonnenem Oxynaphtacenchinon beträgt ca. 30 pCt. der Theorie.

Das Rohproduct wird zunächst aus Nitrobenzol umkrystallisirt, wobei ein kleinerer Theil auch nach längerem, mehrmaligem Kochen sich nicht in Nitrobenzol löst. Dieser Rest erwies sich als eine ziemlich schwer lösliche Sulfosäure des Oxynaphtacenchinons, welche sich nach dieser Methode fast stets in kleinen Mengen bildet und hartnäckig vom Oxynaphtacenchinon festgehalten wird. Die reine Sulfosäure stellt nach dem Umkrystallisiren orangegelbe Blättchen dar, die sich in Wasser mit gelber Farbe lösen, welche auf Zusatz von Ammoniak in blauroth umschlägt.

Das aus Nitrobenzol umkrystallisirte Oxynaphtacenchinon wurde zur Analyse nochmals aus Benzol umkrystallisirt und bei  $110^{\circ}$  getrocknet. Man erhält so lange rothgelbe Nadeln mit einem Schmelzpunkte von  $303^{\circ}$ . Aus Pyridin krystallisirt es in glänzenden, rothgelben Blättern.

0.1875 g Sbst.: 0.5365 g  $\text{CO}_2$ , 0.0713 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1956 g Sbst.: 0.5591 g  $\text{CO}_2$ , 0.0892 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_3$ . Ber. C 78.74, H 3.65.  
Gef. » 78.08, 77.92, » 4.15, 4.07.

$\alpha$ -Monoxynaphtacenchinon ist in heissem Nitrobenzol, Toluol und Pyridin ziemlich leicht löslich, schwerer in Benzol, Alkohol und Eisessig. In concentrirtem Alkali ist es nahezu unlöslich, etwas leichter löslich in verdünntem Kali mit rother, desgleichen in wässrigem Piperidin mit carminrother Farbe, in alkoholischem Kali schön kirschroth, in concentrirter Schwefelsäure mit blauröther Farbe, die auf Zusatz von Borsäure etwas gelber und klarer wird und dann eine zinnoberrothe Fluorescenz zeigt. In Oleum von 80 pCt. Schwefelsäureanhydridgehalt löst sich das Oxynaphtacenchinon intensiv grünblau. Beim Erhitzen sublimirt es unter starkem Verkohlen als rothgelbe Nadeln. Das Oxynaphtacenchinon zeigt in seinen Lösungen ein charakteristisches Spectrum, am schönsten in Schwefelsäure; dasselbe besteht aus einem Streifen zwischen Gelb und Grün und aus einem weiteren Streifen im Grün. Hervorgehoben verdient auch zu werden, dass das Monoxynaphtacenchinon, in Gegensatz zu jedwelchem Monoxyanthrachinon, bereits ausgesprochenen Farbstoffcharakter besitzt und ungebeizte Wolle in hellgelben Tönen anfärbt, die allerdings gegen Alkalien empfindlich sind, indem sie dadurch nach rothbraun umschlagen.

Acetoxynaphtacenchinon. Zur weiteren Charakterisirung unseres Körpers wurde derselbe der Acetylirung unterworfen.

1 g reines krystallisirtes Oxynaphtacenchinon wurden mit 45 ccm Essigsäureanhydrid und 2 g entwässertem Natriumacetat — oder vortheilhafter noch etwas entwässertem Chlorzink — während einer Stunde am Rückflusskühler gekocht und die abgekühlte Lösung mit Wasser versetzt. Nach der Zersetzung des Anhydrids scheidet sich das Acetylproduct in schwachgelben Nadelchen ab, die aus Benzol umkrystallisirt werden können.

0.1577 g Sbst.: 0.4378 g CO<sub>2</sub>, 0.0641 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 75.94, H 3.79.

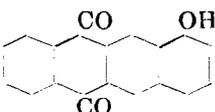
Gef. » 75.76, » 3.66.

Das Acetoxynaphtacenchinon ist in Benzol sowie Alkohol leicht löslich. In wässrigem Alkali ist es in der Kälte völlig unlöslich, dagegen löst es sich darin in der Hitze, indem die Acetylgruppe abgespalten wird.

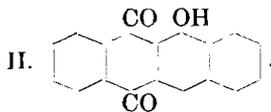
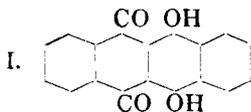
Es erübrigt nun noch, den Beweis dafür zu erbringen, dass hier thatsächlich ein Derivat des Naphtacenchinons und nicht etwa des isomeren Naphtanthrachinons vorliegt, welche Möglichkeit bereits früher erörtert worden ist. Zu diesem Behufe wurde das Oxychinon der Zinkstaubdestillation unterworfen und der entstehende Kohlenwasserstoff näher untersucht.

5 g trocknes, feingepulvertes Oxynaphtacenchinon wurden mit 30 g Zinkstaub innig vermischt, die Mischung in ein mit Bimsteinzink angefülltes Verbrennungsrohr gebracht und durch das Rohr zunächst ein

schwacher Wasserstoffstrom geleitet, bis die Luft vollständig verdrängt war. Nachdem dies geschehen, wurde das Rohr langsam erhitzt, wobei gelbe Dämpfe abdestillirten, die sich im kalten Theile der Röhre in schönen, gelben, glänzenden Blättchen absetzten. Dieselben werden zur weiteren Reinigung einige Male aus Eisessig umkrystallisirt, wodurch man eine hellgelbe, stark fluorescirende, blättrige Krystallmasse erhält, die bei  $341^{\circ}$  (uncorr.) schmilzt, in Nitrobenzol, Eisessig ziemlich leicht, dagegen in Benzol, Alkohol und Aether schwer löslich ist. In Schwefelsäure löst sich der Kohlenwasserstoff mit grünlicher Farbe, beim Kochen mit Kali giebt er harzige Zersetzungsproducte. Alle diese Eigenschaften stimmen so genau mit denen des von Gabriel und Leupold beschriebenen Naphtacens überein, dass die Identität der beiden Kohlenwasserstoffe nicht weiter angezweifelt werden kann und die Bildung eines Naphtanthracens, dessen Eigenschaften ganz wesentlich von denen des Naphtacens abweichen, ausgeschlossen erscheint. Damit dürfte aber auch zugleich der Beweis erbracht sein, dass das vorliegende Product ein Monoxynaphtacenchinon darstellt. Die Möglichkeit aber, die bereits oben erwähnt ist, dass dieses Oxynaphtacenchinon

der Formel  gemäss constituirt sei, muss ebenfalls

ausgeschlossen werden, da es sich, wie weiterhin gezeigt wird und hier nur ganz kurz erwähnt sei, ergeben hat, dass dieses Oxynaphtacenchinon durch Oxydation in ein Dioxynaphtacenchinon verwandelt werden kann, welches mit dem von Gabriel und Leupold beschriebenen Dioxynaphtacenchinon identisch ist. Da für dieses aber aus seiner Bildungsweise (s. S. 547) die Formel I unzweifelhaft feststeht, so ergibt sich daraus ohne Weiteres für das Monoxynaphtacenchinon die Constitutionsformel II.



Da die Destillation mit Zinkstaub nur geringe Mengen an Kohlenwasserstoff lieferte, so wurde die Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor ausgeführt.

Je 5 g Oxynaphtacenchinon werden mit 5 g rothem Phosphor innig vermengt und im zugeschmolzenen Rohr mit 20 cem Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt  $127^{\circ}$  während 4 Stunden auf  $170^{\circ}$  erhitzt, Die Röhren öffnen sich nach dem Abkühlen unter starkem Druck, der Inhalt wird herausgespült, wobei das Reactionsproduct als gelblich-weiße Blättchen in der Flüssigkeit herumschwimmt, die aus Eis-

essig in schneeweissen Krystallen krystallisiren. Dieselben haben einen unscharfen Schmelzpunkt zwischen  $200^{\circ}$  und  $204^{\circ}$ . Ihrer Analyse und den Eigenschaften zu Folge können sie als Dihydronaphtacen angesprochen werden, welches Gabriel und Leupold in geringen Mengen als Nebenproduct bei der Zinkstaubdestillation von Isoäthindiphtalid erhielten.

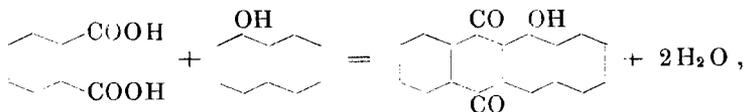
0.1834 g Subst.: 0.6307 g  $\text{CO}_2$ , 0.1055 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}$ . Ber. C 93.91, H 6.12.

Gef. » 93.79, » 6.39.

Dihydronaphtacen ist in organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich. in Schwefelsäure löst es sich mit violetter Farbe; es ist also mit dem von Gabriel und Leupold erhaltenen völlig identisch. Mit Chromsäure in essigsaurer Lösung oxydirt sich das Dihydronaphtacen ebenso wie das Naphtacen zum Naphtacenchinon. Man erhält dasselbe in gelben Nadeln, die einen Schmelzpunkt von  $294^{\circ}$  besitzen und im Uebrigen dieselben Reactionen zeigen wie das Naphtacenchinon von Gabriel und Leupold.

Ein eingehenderes Studium des Verlaufs der Reaction, bei welcher sich durch Condensation von Phtalsäure und  $\alpha$ -Naphtol in bor-schwefelsaurer Lösung das beschriebene Oxynaphtacenchinon bildet, zeigte indessen bald, dass die Reaction doch nicht ohne Weiteres nach der oben angegebenen Gleichung:



sondern etwas complicirter verläuft, und dass das Oxynaphtacenchinon erst als das Endproduct verschiedener Reactionen zu betrachten ist. Schon bei genauer Beobachtung des Reactionsvorganges lassen sich darin 2 Phasen unterscheiden; die erste vollzieht sich bis zu einer Temperatur von ca.  $140^{\circ}$ , wobei die Schmelze sich mehr und mehr dunkelgrün färbt, und die zweite Phase von  $140^{\circ}$  an aufwärts, wobei die grüne Farbe allmählich verschwindet, um in Roth überzugehen. Aus diesem Grunde wurde folgender Versuch angestellt:

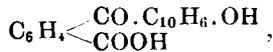
50 g  $\alpha$ -Naphtol, 50 g Phtalsäureanhydrid und 50 g krystallisirte Borsäure wurden innig vermischt und im Oelbade mit 300 g Schwefelsäure von 92 pCt. Schwefelsäuregehalt während 2 Stunden auf  $130^{\circ}$  erhitzt. Die dunkelgrüne Schmelze, in Wasser gegossen, ergab einen gelblichen, käsigen Niederschlag, der sich bald zusammenballte, darauf abfiltrirt und gründlich ausgewaschen wurde. Das Product wurde zu weiterer Reinigung mit verdünnter Natronlauge behandelt, wobei etwa schon gebildetes Oxynaphtacenchinon als schwerlösliches

Natriumsalz znrückbleibt, das Reactionsproduct aber mit gelber Farbe in Lösung geht und aus der filtrirten alkalischen Lösung durch eine Säure ausgefällt und aus Benzol oder einem Gemisch von Benzol und Lignoïn umkrystallisirt wird. Man erhält so kleine, gelblichweisse Nadelchen, die bei 100° getrocknet und analysirt wurden. Sie schmelzen bei 186° und sieden zwischen 265° und 270°, wobei sie sich theilweise zersetzen.

0.1535 g Sbst.: 0.4150 g CO<sub>2</sub>, 0.0630 g H<sub>2</sub>O. — 0.1854 g Sbst.: 0.5104 g CO<sub>2</sub>, 0.0702 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 73.97, H 4.11.  
Gef. » 73.77, 73.72, » 4.56, 4.43.

Die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieses Productes haben ergeben, dass hier eine Oxynaphtoylbenzoësäure,



vorliegt, welche sich in der ersten Phase der Reaction oder bei gemilderten Reactionsbedingungen bildet und beim weiteren Erhitzen mit Schwefelsäure unter Abspaltung eines Moleküls Wasser in Monoxy-naphtacenchinon übergeführt wird, in gleicher Weise wie Benzoylbenzoësäure bezw. deren Derivate mit concentrirter Schwefelsäure zu Anthrachinonderivaten condensirt werden können. Die Oxynaphtoylbenzoësäure stellt in reinem Zustande hellgelbe, nadelförmige Krystalle dar, deren Farbe sich beim Trocknen bei 100° nicht verändern darf, während bei Anwesenheit schon geringer Verunreinigungen beim Erwärmen sich ihre Farbe in dunkelgelb verwandelt. Die Säure löst sich sehr leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol, Chloroform, Aether, Aceton, Eisessig, Methyl- und Aethyl-Alkohol, schwerer in Lignoïn. In Wasser ist ihre Löslichkeit sehr gering, doch beginnt sie bei andauerndem Kochen, sich darin zu zersetzen und zu verharzen. Alkalien und Alkalicarbonate lösen die Oxynaphtoylbenzoësäure leicht mit intensiv citronengelber Farbe auf unter Bildung von leicht löslichen Salzen, aus deren Lösung sie durch Säuren als gelblich-weisser, käsiger Niederschlag wieder ausgefällt wird. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die reine Säure bräunlichgelb — die grüne Farbe der schwefelsauren Lösung des Reactions-gemisches rührt von geringen Mengen eines nicht näher untersuchten Nebenproductes und von überschüssigem Naphtol her — und wird schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Zusatz von Borsäure intensiv blauroth mit zinnoberrother Fluorescenz, indem sie sich quantitativ in Oxynaphtacenchinon verwandelt.

Das Natriumsalz lässt sich durch Auflösen der Säure in heisser Sodalösung bis zur Sättigung beim Abkühlen in grossen, blassgelben.

glänzenden Schuppen und Blättern leicht darstellen; es ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Das Kaliumsalz verhält sich in Bezug auf seine Eigenschaften und seine Darstellung dem Natriumsalz ganz analog. Das Baryumsalz bildet sich beim Versetzen einer Lösung der Säure in Soda mit Chlorbaryumlösung als gelblich-weisser, in Wasser nahezu unlöslicher Niederschlag. Die freie Säure ist geruch- und geschmacklos, doch reizen zerstäubte Partikelchen heftig die Schleimhäute.

Ihr Acetylderivat, die Acetoxy-*o*-naphthoylbenzoësäure, wurde erhalten durch Erhitzen von 10 g Säure mit 10 g entwässertem Natriumacetat und 50 ccm Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler. Man giesst darauf den Inhalt des Kolbens in die dreifache Menge Wasser, aus dem sich das gebildete Acetylderivat nach dem Zersetzen des Anhydrids ausscheidet.

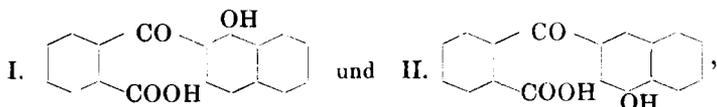
Durch häufiges Krystallisiren aus Benzol erhielten wir ein gelbes Product, das bei 185° unscharf schmolz, und dessen Analysenzahlen mit den berechneten nicht übereinstimmten; erst ein weiteres wiederholtes Umkrystallisiren aus Methylalkohol erhöhte ganz allmählich den Schmelzpunkt bis auf 190°, wo er dann constant blieb. Das Acetylderivat bildete dann nahezu farblose Krystalle, die sich beim Trocknen auf 110° erst gelb und schliesslich hellroth färbten. Diese Farbe verschwindet indessen bei erneutem Krystallisiren wieder, tritt aber beim Erwärmen der Krystalle immer wieder auf.

0.1560 g Sbst.. 0.4085 g CO<sub>2</sub>, 0.0575 g H<sub>2</sub>O. — 0.1251 g Sbst.: 0.3278 g CO<sub>2</sub>, 0.0490 g H<sub>2</sub>O.

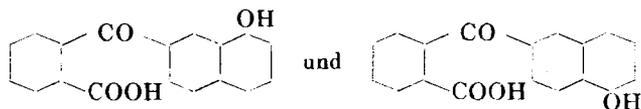
C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 71.86, H 4.19.

Gef. » 71.42, 71.52, » 4.10, 4.36.

Was die Constitution der Oxynaphthoylbenzoësäure betrifft, so können eigentlich nur 2 Formeln näher in Betracht kommen, nämlich:

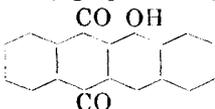


da die Möglichkeit, dass die Oxygruppe in dem nicht von der Phtalsäure angegriffenen Kern stände, mithin noch die beiden weiteren Formeln:

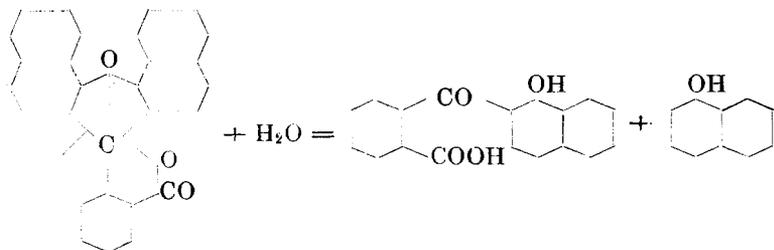


zu discutiren wären — ganz abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit einer derartigen Reaction — schon von vornherein deshalb ausge-

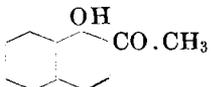
geschlossen ist, weil, wie bereits früher ausgeführt wurde, in dem nur durch innere Condensation unter Wasserabspaltung sich bildenden Oxynaphtacenchinon die Hydroxylgruppe unzweifelhaft in *o*-Stellung zu einer Carboxylgruppe steht, mithin dieses unbedingt folgende

Formel besitzt:  Die Frage aber, welche von

den beiden Formeln I und II der Säure zugesprochen werden muss, lässt sich auf Grund einer interessanten Beobachtung entscheiden, welche im Verlauf der Arbeit gemacht worden ist. Unterwirft man nämlich das bei der Condensation von Phtalsäure + 2 Mol.  $\alpha$ -Naphthol unter dem Einfluss von Chlorzink sich bildende  $\alpha$ -Naphthofluoran einer Kalischmelze (1 Theil Naphthofluoran wurde mit 3 Theilen in Wasser geschmolzenen Alkalis während 6 Stunden im Autoclaven bei 150–160° verschmolzen), so findet eine Spaltung des Naphthofluorans statt in  $\alpha$ -Naphthol und Oxynaphtoylbenzoesäure, welche mit der oben beschriebenen in jeder Weise identisch ist. Da nun das  $\alpha$ -Naphthofluoran nach den Untersuchungen von R. Meyer<sup>1)</sup> folgende Constitution besitzt, so kann der bei einer Spaltung im Sinne der Striche entstehenden  $\alpha$ -Oxynaphtoylbenzoesäure nur die erste Formel zukommen.



Die Condensirbarkeit von  $\alpha$ -Naphthol mit Säuren, wobei die Substitution in *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe erfolgt, scheint übrigens keineswegs auf Phtalsäure allein beschränkt zu sein, indem O. N. Witt<sup>2)</sup> schon 1888  $\alpha$ -Naphthol in essigsaurer Lösung durch Erhitzen mit Schwefelsäure in ein Methyloxynaphtylketon (Acetonaphtol) der

Formel:  überführte.

Hier seien auch noch die Versuche mit anderen Naphthoylbenzoesäuren erwähnt. Zuerst wurde nach den Angaben von Walder<sup>3)</sup> die

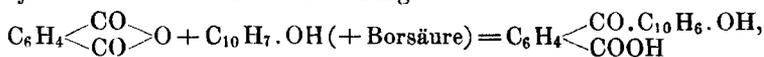
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 202 [1893].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 322 [1888].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 16, 299 [1883]

Naphtoylbenzoësäure dargestellt, doch gelang es nicht, diese mit Schwefelsäure in Naphtacenchinon bezw. Naphtanthrachinon überzuführen, wodurch ein Schluss auf ihre Constitution ermöglicht worden wäre. Sodann wurde versucht, Phtalsäure und  $\alpha$ -Naphtol in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid zu condensiren, indessen verlief die Reaction wenig zufriedenstellend; ausserdem erwies sich die erhaltene Oxynaphtoylbenzoësäure mit der durch Condensation in bor-schwefelsaurer Lösung sich bildenden identisch. Die Versuche schliesslich, auf gleiche Weise  $\beta$ -Naphtol in Reaction zu bringen, ergab noch ungünstigere Resultate; die Ausbeute war so gering, dass von einer weiteren Verfolgung einstweilen Abstand genommen wurde.

Bei der Condensation von  $\alpha$ -Naphtol und Phtalsäure in bor-schwefelsaurer Lösung betrug die Ausbeute an  $\alpha$ -Oxynaphtoylbenzoësäure etwa 30pCt., also ungefähr ebensoviel, wie an Oxynaphtacenchinon bei Anwendung von stärkerer Säure oder Steigerung der Temperatur der Schmelze. Dieser Umstand, dass die Schwefelsäure gewissermassen nur eine secundäre Rolle spielt, andererseits die Borsäure unbedingt nöthig zur Einleitung der Reaction war, gab die Veranlassung zur Untersuchung der Functionen sowohl der Borsäure, wie der Schwefelsäure. Dabei ergab sich die interessante Thatsache, dass die Bildung von Oxynaphtoylbenzoësäure lediglich der Wirkung der Borsäure zuzuschreiben ist, indem die Condensation von  $\alpha$ -Naphtol und Phtalsäure zu Oxynaphtoylbenzoësäure allein durch Verschmelzen der beiden Componenten mit Borsäure ohne Schwefelsäure ausgeführt werden kann. Eine derartige condensirende Wirkung von Borsäure allein ist indessen ganz neu und überraschend und auch keineswegs analog der zuerst in den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld gemachten und seitdem viel angewandten Beobachtung, dass bei vielen Reactionen, besonders in der Anthrachinonreihe, welche durch Schwefelsäure bewirkt werden, häufig erst die Anwesenheit von Borsäure einen glatten Verlauf herbeiführt. Bei der oben geschilderten directen Condensation von  $\alpha$ -Naphtol mit Phtalsäureanhydrid in bor-schwefelsaurer Lösung zu Oxynaphtacenchinon schien anfänglich auch hier dieselbe Erscheinung vorzuliegen. Indessen ist bei der vorliegenden Reaction, die ja bekanntlich nach der Gleichung:



mithin ohne Wasserabspaltung verläuft, die Wirkung der Borsäure keine eigentlich condensirende — im Sinne von wasserentziehende —, sondern mehr katalytische, wenn nicht angenommen werden muss, dass die Borsäure mit dem Naphtol einen Ester bildet, der sich leichter mit Phtalsäure vereinigt. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, dass die Borsäure auch durch wiederholtes Umkrystallisiren

der Rohschmelze aus Benzol oder dergl. nicht entfernt werden konnte. Dies war allerdings leicht durch kochendes Wasser zu erreichen, wobei eine Verseifung des evtl. vorhandenen Borsäureesters erfolgt.

Die Versuche, die Borsäure durch andere Condensationsmittel, wie Natriumacetat oder Phosphorsäure, zu ersetzen, schlugen sämtlich fehl, indem sich entweder gar keine oder nur spurenweise Oxynaphtoylbenzoësäure, dagegen mehr  $\alpha$ -Naphtofluoran. bildete. Dagegen verläuft der Process bei Anwendung von Borsäure fast ganz ohne Bildung von Nebenproducten, nur bei ungünstig geleiteten Schmelzen bilden sich geringe Mengen von  $\alpha$ -Naphtofluoran. Ja, noch mehr, es zeigte sich, dass die Darstellung von Oxynaphtacenchinon. statt in einem Process, bedeutend vortheilhafter in zwei getrennten Operationen vorgenommen wird, indem man zunächst die Oxynaphtoylbenzoësäure darstellt und reinigt und die reine Säure dann mit Schwefelsäure weiter condensirt. Hierdurch lassen sich nämlich nicht allein die Ausbeuten bedeutend verbessern, sondern auch wesentlich reinere und einheitlichere Producte erzielen, als bei dem combinirten Verfahren. Ausserdem konnte das Verfahren der Condensation mit Borsäure mit weit besseren Resultaten verallgemeinert werden. Oxy- und Sulfo-Phtalsäure, welche nach dem Verfahren mit Borsäure und Schwefelsäure nur schlechte Resultate ergaben, konnten an Stelle von Phtalsäure zur Condensation gebracht werden, während das  $\alpha$ -Naphtol durch die meisten seiner Derivate ersetzt werden konnte, vorausgesetzt, dass die der OH-Gruppe benachbarten beiden Stellungen unbesetzt sind. Diese Versuche werden zum Theil weiter unten beschrieben, zum Theil sind sie noch Gegenstand der Bearbeitung. Naphtalin selbst, wie auch Naphtylamin scheinen dagegen überhaupt nicht,  $\beta$ -Naphtol ebenso wie nach der Friedel-Crafts'schen Methode nur sehr schlecht und mit minimaler Ausbeute in Reaction gebracht werden zu können.

Die mannigfachen Vorzüge der Borsäureschmelze liessen diese interessante Reaction zum Gegenstand eingehendster Untersuchungen machen, um den Einfluss von Mengen- und Temperatur-Verhältnissen festzustellen<sup>1)</sup>.

Erhitzt man in einer Schale auf freier Flamme ein Gemisch von Phtalsäureanhydrid,  $\alpha$ -Naphtol und Borsäure zu gleichen Theilen, so schmilzt dasselbe bei 120° zu einer canariengelben Flüssigkeit ein, die nach Verlauf von einer Stunde bei 175° zu einer rothbraunen Masse erstarrt. Eine derartig geleitete Schmelze ergab ca. 40pCt. der theoretischen Ausbeute. Führt man aber den Versuch in einem Rund-

<sup>1)</sup> Diese sind in Gemeinschaft mit S. Lewinsohn ausgeführt worden und in dessen Dissertation (Genf 1902) ausführlich beschrieben.

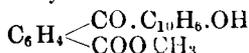
kolben aus, der zwecks Rückleitung der sublimirenden Phtalsäure und des mit dem entweichenden Wasser mitgerissenen Naphtols mit einem Steigrohr versehen ist und erwärmt das Gemisch unter stetem Rühren im Oelbade so langsam, dass die Masse erst nach 6—7 Stunden fest wird, so lässt sich die Ausbeute bis auf 60pCt. steigern.

Die besten Resultate wurden schliesslich auf folgende Weise erhalten: 50 g Phtalsäureanhydrid wurden zuerst mit 150 g Borsäure zusammen erhitzt. Die zusammengesinterte Masse wird gepulvert und mit einem Gemisch von 50 g  $\alpha$ -Naphtol und 50 g Borsäure innig vermengt, worauf das Ganze in einem Kolben auf dem Oelbade zuerst auf 170° erhitzt wird. Die Schmelze ist dabei ziemlich dickflüssig und nur schwer zu rühren; bei weiterem Steigen der Temperatur auf 190° bei ständigem Rühren wird sie dagegen wieder leichtflüssig und erst nach ca. 1 Stunde wieder fest, womit die Reaction als beendet anzusehen ist. Das derart dargestellte Reactionsproduct ergab nach dem Reinigen 76 g reine Oxynaphtoylbenzoësäure, also 76pCt. der Theorie.

Die nach dem Erkalten zerkleinerte Rohschmelze wird nun einige Male mit Wasser ausgekocht, wobei die Masse nicht ölig oder schmierig werden darf, sondern in kleine körnige Partikelchen zerfallen soll. Dabei gehen Phtalsäure, sowie die Borsäure, und mit dieser auch das überschüssige Naphtol nahezu ganz in Lösung und krystallisiren beim Erkalten wieder aus. Die so gewonnene rohe Säure wird nun zweckmässig in heisser Sodalösung gelöst und von geringen Mengen etwa gebildeten Naphtofluorans, welches in Soda unlöslich ist, abfiltrirt. Diese Lösung wird nun entweder in einer Kältemischung abgekühlt, wobei das Natriumsalz der Säure fast vollständig auskrystallisirt, während etwaige Verunreinigungen in Lösung bleiben, oder aber die stark verdünnte Sodalösung wird mit einer Säure versetzt, worauf sich die freie Oxynaphtoylbenzoësäure als hellgelber Niederschlag abscheidet. Wird dieselbe nach dem Abfiltriren und Trocknen mit etwas kaltem Benzol gewaschen, so erhält man sie bereits nahezu völlig rein. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol ergab das Product genau stimmende analytische Daten, schmolz indessen bereits bei 180°; erst eine weitere Krystallisation ergab den constanten Schmelzpunkt von 186—187°. Das Natriumsalz kann zur Reinigung leicht aus Wasser umkrystallisirt werden und bildet dann grosse, hellgelbe, blätterige Krystalle, welche ebenfalls schon sehr rein sind.

Auf diese Weise konnten grössere Mengen dieses interessanten Körpers und daraus wieder einige weitere Derivate desselben dargestellt werden. Zunächst die Ester der Säure.

a)  $\alpha$ -Oxynaphtoylbenzoësäure-methylester,



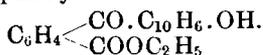
2g Oxynaphtoylbenzoësäure wurden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und in die Lösung während 2 Stunden ein langsamer Strom trockner gasförmiger Salzsäure geleitet. Nach dem Vertreiben der überschüssigen Salzsäure auf dem Wasserbade wurde der Ester mit Wasser ausgefällt, nach dem Absetzen abfiltrirt und einige Male aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält ihn dann in Form gelber Krystalle, welche in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht, dagegen schwer löslich in Wasser sind. Durch Verseifen wurde die Säure wieder erhalten. Der Methylester schmilzt bei 108—109° zu einer rothgelben, harzigen Masse zusammen.

0.1517 g Sbst.: 0.4148 g CO<sub>2</sub>, 0.0645 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 74.51, H 4.58.

Gef. » 74.57, » 4.72.

b)  $\alpha$ -Oxynaphtoylbenzoësäureäthylester,



Die Darstellung erfolgte ganz analog der des Methylesters. Man erhält hellgelbe Krystalle, welche etwas blasser sind als die des Methylesters. Auch die Löslichkeitsverhältnisse sind jenem ganz gleich. Der Aethylester schmilzt bei 91° und ist wie dieser geruchlos.

0.1801 g Sbst.: 0.4950 g CO<sub>2</sub>, 0.0861 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 75.00, H 5.01.

Gef. » 75.00, » 5.31.

Mannigfache Versuche, die Oxynaphtoylbenzoësäure zu nitriren, führten zu keinem Resultat. Die Substanz verbrannte auch bei Anwendung der gemässigsten Reactionsbedingungen, indem offenbar eine Spaltung erfolgte, da es gelang, aus dem Reactionsproduct ein Dinitronaphtol zu isoliren.

Die Versuche werden fortgesetzt.

(Mittheilung aus dem Techn.-chemischen Labor. der Kgl. Techn. Hochschule Berlin und dem Universitätslaboratorium Genf).