

89. Gustav Heller: Über 1.4-Oxy-naphthoesäure.

[Mitteilung aus d. Laborat. f. angew. Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 22. Februar 1912.)

Die 1.4-Oxynaphthoesäure ist bisher nicht bekannt geworden und ihre Darstellung schien auch nicht sehr einfach zu sein, wie verschiedene Versuche zeigten. Als bestes Ausgangsmaterial erwies sich der durch L. Gattermann und Th. v. Horlacher¹⁾ bequem zugänglich gewordene 1.4-Oxy-naphthaldehyd; von Oxydationsmitteln kamen Chromsäure und Permanganat nicht in Betracht, da sie Naphthalin und noch leichter Naphthole tiefergreifend oxydieren²⁾. Schließlich führte die Kalischmelze, welche beim 2.1-Oxynaphthaldehyd

¹⁾ B. 32, 286 [1899].

²⁾ Bei dieser Gelegenheit möge darauf hingewiesen werden, daß man bisher infolge der Angaben von Groves, A. 167, 357, Plimpton, Soc. 37, 634, Japp und Miller, Soc. 39, 220, Miller, *Zk.* 16, 417, welche durch Oxydation von Naphthalin mit Chromsäure in Eisessig α -Naphthochinon erhielten, annahm, daß Naphthalin sich auf diesem Wege nicht in Phthalsäure überführen ließe. Letztere Angabe ist auch in einige Lehrbücher übergegangen. Nun hat im Jahre 1896 C. Graebe (B. 29, 2806 [1896]) mitgeteilt, daß die Badische Anilin- und Sodafabrik schon seit 1880 Naphthalin nicht mehr nach Laurent über das Tetrachlorid in Phthalsäure überführe, sondern durch eine direkte Oxydationsmethode. Er erwähnt auch den von Tscherniac aufgefundenen Weg, welcher über die Phthalonsäure geht und recht glatt verlaufen soll, sowie die damals in der genannten Fabrik neu gefundene und billigste Methode mit konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber, welche jetzt bekanntlich in großem Maßstabe durchgeführt wird. Über das früher gebräuchliche technische Verfahren sind meines Wissens keine Mitteilungen in die Literatur übergegangen. Ich teile aus einer größeren Versuchsreihe, welche von mir in der Technik im Jahre 1892 angestellt wurde, einen Ansatz mit, welcher zeigt, daß Naphthalin sich auch mit Chromsäure zu Phthalsäure oxydieren läßt.

250 g feingepulvertes Naphthalin (statt 128 g) wurden mit 5.5 l Wasser, 900 g Natriumbichromat und 1350 g konzentrierter Schwefelsäure zunächst bei 40° und allmählich steigend bei 50° ca. 15 Stunden gerührt. Als die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde die Temperatur auf 70° erhöht und erst nach Beendigung der neu einsetzenden Kohlensäureentbindung höher erhitzt und schließlich das überschüssige Naphthalin mit Wasserdampf abgetrieben. Phthalsäure beginnt schon in der Hitze auszukristallisieren. Direkte Ausbeute 60 g = 36 % des angewandten Sauerstoffs, wobei die Chromlauge nachher noch beträchtlichen Oxydationswert besitzt. Bei größeren Versuchen konnten leicht 65 % des Sauerstoffs zur Bildung von Phthalsäure nutzbar gemacht werden.

nicht einheitlich und wenig glatt verläuft¹⁾, in befriedigender Weise zum Ziele, und die erhaltene Säure erwies sich identisch mit der aus 1-Chlor-4-naphthoyl-*o*-benzoesäure gewonnenen. (Siehe voranstehende Abhandlung.)

Von den Eigenschaften der Säure sei hervorgehoben, daß sie ebenso wie *p*-Oxybenzoesäure²⁾ beim Kuppeln mit Diazoniumchlorid die Carboxylgruppe gegen den Azorest austauscht; ebenso gibt sie mit salpetriger Säure 1.4-Nitroso-naphthol, mit Salpetersäure dagegen, allerdings nicht glatt, 2-Nitro-1-oxy-4-naphthoesäure. Die Konstitution dieser Substanz ergibt sich daraus, daß ihr Reduktionsprodukt mit Salpetersäure in 1.2-Naphthochinon-4-carbonsäure übergeht, welche ihrerseits dadurch genau formuliert ist, daß sie wie 1.2-Naphthochinon-4-sulfosäure³⁾ mit Anilin bei Zimmertemperatur 1.2-Oxy-naphthochinon-4-anilid bildet. Auch die Sulfogruppe tritt in Stellung 2 ein, was dadurch beweisbar ist, daß beim Kuppeln derselbe Azofarbstoff entsteht, wie aus 1-Naphthol-2-sulfosäure.

Experimenteller Teil. (Mit Hans Ruhtenberg.)

1-Oxy-4-naphthoesäure.

2 g 1-Oxy-4-naphthaldehyd wurden mit 2 g Wasser und 10 g Ätzkali im Silbertiegel verschmolzen. Bei 180° beginnt die Reaktion mit lebhaftem Aufschäumen; man erhitzt unter stetem Rühren langsam weiter, bis ruhiger Fluß eingetreten ist, und hält die Schmelze einige Minuten auf 250°. Nach dem Erkalten wird in Wasser gelöst und die Oxysäure mit Mineralsäure ausgefällt. Zur Reinigung nimmt man sie in wenig Äther auf, filtriert und versetzt mit Ligroin; beim Verdampfen des Äthers scheidet sich die Säure in feinen, gelblichen Nadeln aus, welche bei 183—184° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Ausbeute beträgt über 50 % an umkrystallisierter Substanz. Sie löst sich leicht in kaltem Alkohol, Äther, Aceton, warm in Eisessig; Chloroform und Benzol lösen nur schwierig, Ligroin kaum.

0.1395 g Sbst.: 0.3577 g CO₂, 0.0582 g H₂O.

C₁₁H₈O₃. Ber. C 70.21, H 4.26.

Gef. » 69.93, » 4.63.

Die wäßrige Lösung der Substanz gibt mit Eisenchlorid einen schokoladefarbigem Niederschlag. Bei längerem Kochen mit Wasser erfolgt Kohlensäureabspaltung.

1-Acetoxy-4-naphthoesäure. Die Verbindung wird durch $\frac{1}{4}$ -stündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten. Beim

¹⁾ G. Kauffmann, B. 15, 806 [1882].

²⁾ Kostanecki, B. 22, 1696 [1889]. ³⁾ Boeniger, B. 27, 24 [1894].

Stehen mit Wasser wird das Produkt allmählich fest und krystallisiert aus Toluol in verwachsenen Nadeln vom Schmp. 178—179°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, mäßig leicht in Chloroform und Äther.

0.1388 g Subst.: 0.3432 g CO₂, 0.0606 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₄. Ber. C 67.82, H 4.34.

Gef. » 67.43, » 4.85.

Kupplung mit Benzoldiazoniumchlorid. 0.5 g Oxynaphthoesäure wurden mit 10 g Wasser und 1 g Soda erwärmt, wobei Lösung erfolgte, beim Abkühlen aber Krystallisation des Natriumsalzes. Auf Zugabe einer Diazoniumlösung aus 0.25 g Anilin zur verdünnten Lösung schied sich sofort ein rotbrauner, einheitlicher Azofarbstoff ab. Er löste sich leicht in Natronlauge, heißem Eisessig und krystallisierte aus Benzol. Der Vergleich ergab die Identität mit Benzol-azo- α -naphthol.

Überführung in 1-Nitroso-4-naphthol. Eine gekühlte alkalische Lösung der Oxynaphthoesäure, die mit einem Äquivalent Niträt versetzt war, schied auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen gelbbraunen Niederschlag ab, welcher, durch Umlösen mit Soda und Essigsäure gereinigt, aus Chloroform umkrystallisiert wurde und sich mit 1-Nitroso-4-naphthol identisch erwies. Beim Nitrosieren in Eisessiglösung war die Reaktion die gleiche.

0.1242 g Subst.: 9.25 ccm N (18°, 747 mm).

C₁₀H₇O₂N. Ber. N 8.09. Gef. N 8.39.

2-Nitro-1-oxy-4-naphthoesäure.

1 g Oxynaphthoesäure wurde in 5 g Eisessig gelöst und bei 20° tropfenweise mit 0.5 g Salpetersäure (66-prozentig) in 1 g Eisessig versetzt. Die Lösung färbt sich dunkel, und es scheidet sich sofort ein rötlichbrauner Niederschlag aus, welcher nach 10 Minuten filtriert wurde. Durch Lösen in Soda und Ausfällen mit Salzsäure erhält man die Substanz in hellgelben Nadeln. Ausbeute 0.27 g. Die Verbindung ist im allgemeinen schwer löslich und krystallisiert aus heißem Eisessig in feinen Nadelbüscheln. Sie färbt sich gegen 255° und schmilzt bei 258° unter Gasentwicklung. Eine charakteristische Eisenchloridreaktion ist nicht vorhanden.

0.1553 g Subst.: 0.3246 g CO₂, 0.0437 g H₂O. — 0.1270 g Subst.: 7.15 ccm N (21°, 756 mm).

C₁₁H₇O₅N. Ber. C 56.65, H 3.00, N 6.01.

Gef. » 57.00, » 3.13, » 6.29.

In heißem Wasser löst sich die Verbindung sehr wenig mit gelber, in Sodalösung leicht mit roter Farbe. 1% Substanz wird von ungebeizter Wolle in schwach schwefelsaurem Bade sehr bald bei 50—60°

ausgezogen und grünstichig gelb aufgefärbt. Chromgebeizte Wolle färbt sich in neutralem Bade sehr bald braunstichig orange an. Metallgebeizte Baumwolle hat wenig Affinität, nur Chrom, Eisen und Cer werden mäßig lebhaft braun gefärbt.

2-Amido-1-oxy-4-naphthoesäure.

Die Nitro-oxy-naphthoesäure wird mit wenig Wasser und Natronlauge in Lösung gebracht und allmählich mit Natriumhydrosulfidlösung versetzt, wobei sofortige Reduktion stattfindet und die Farbe der Flüssigkeit bis auf ein schwaches Gelb verblaßt. Nach dem Filtrieren scheidet sich die Substanz auf Zusatz von Essigsäure aus und schmilzt gegen 143° unter Aufschäumen. In heißem Wasser löst sie sich schwer mit roter Farbe, welche beim Stehen in Violett übergeht. Eine alkoholisch-wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft intensiv grün. In heißem Alkohol und Aceton löst sich die Verbindung leicht, im übrigen schwer. Eine Reinigung durch Krystallisation wurde nicht erzielt. Das salzsaure Salz ist in überschüssiger Salzsäure schwer löslich und wird durch Umlösen rein erhalten. Es ist hygroskopisch.

0.1571 g Sbst.: 8.0 ccm N (19° , 729 mm). — 0.2229 g Sbst.: 0.1305 g Ag Cl.

$C_{11}H_{10}O_2NCl$. Ber. N 5.85, Cl 14.83.

Gef. » 5.59, » 14.47.

Die wäßrige Lösung des Salzes scheidet beim längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Nadeln ab, die sich beim Umkrystallisieren aus Wasser färben.

1.2-Naphthochinon-4-carbonsäure.

0.2 g Amido-oxy-naphthoesäure wurden in 1 g 38-proz. Salpetersäure eingetragen und durch Zugabe von ein paar Tropfen stärkerer Säure die Reaktion bei Wasserkühlung eingeleitet, wobei unter Entwicklung von Stickoxyden Lösung eintrat und dann Abscheidung von gelbroten Krystallen. Nach Zusatz von wenig Wasser wird filtriert und die Substanz durch Lösen in Natriumacetat bei Zimmertemperatur und Ausfällen gereinigt. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, aus dem sie krystallisiert, schwer in Chloroform und Äther, sehr schwer in Benzol. Völlig rein erhält man sie durch Lösen in Chloroform und Zusatz von Ligroin. Schmp. $164-165^{\circ}$ unter Gasentwicklung.

0.1215 g Sbst.: 0.2901 g CO_2 , 0.0328 g H_2O .

$C_{11}H_6O_4$. Ber. C 65.32, H 2.97.

Gef. » 65.12, » 2.95.

Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Anilin bei Zimmertemperatur sofort rot und scheidet das Oxy-naphthochinon-anilid von Zincke¹⁾ in roten Nadeln ab. Der Vergleich ergab in allen Eigenschaften Identität, nur wurde gefunden, daß die Substanz von 240° ab weich wird und gegen 260° aufschäumt.

1.2-Dioxy-naphthalin-4-carbonsäure.

Die Naphthochinoncarbonsäure wird in wäßriger Suspension auf Zusatz von Bisulfit unter Reduktion gelöst, und beim Stehen, rascher und vollständiger nach dem Ansäuern, sondern sich farblose Nadeln ab, welche aus heißem Wasser umkrystallisiert werden und sich in der Kälte in Nadelbüscheln ausscheiden. Die bei 120° getrocknete Substanz wurde analysiert. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, schwer in Chloroform und Benzol. Die Verbindung sintert bei 180° und schmilzt unter Zersetzung gegen 195°; sie gibt mit Eisenchlorid keine charakteristische Reaktion.

0.1112 g Subst.: 0.2621 g CO₂, 0.0384 g H₂O.

C₁₁H₈O₄. Ber. C 64.70, H 3.92.

Gef. » 64.29, » 3.83.

1.4-Oxynaphthoe-2-sulfosäure.

2 g Oxynaphthoesäure wurden in 20 g konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, bis zur Lösung geschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen. Man gießt in Wasser und salzt mit rauchender Chlorwasserstoffsäure aus. Zur Reinigung wird die Substanz aus Wasser und Salzsäure umgelöst und schmilzt dann bei 153° unter Aufschäumen. Sie ist leicht löslich in kaltem Alkohol, heißem Eisessig und Aceton, läßt sich aber daraus nicht krystallisiert erhalten. Die wäßrige Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid blau in der Aufsicht, in der Durchsicht grün, dann aber schnell schmutzig rot.

0.1989 g Subst.: 0.1748 g BaSO₄.

C₁₁H₈O₆S. Ber. S 11.94. Gef. S 12.07.

Zur Konstitutionsbestimmung wurde die Substanz in Kaliumcarbonat gelöst und mit Benzoldiazoniumchlorid versetzt, worauf alsbald Ausscheidung eines roten Azofarbstoffes stattfindet. Zum Vergleich wurde das Kaliumsalz der nach Conrad und Fischer²⁾ dargestellten 1-Naphthol-2-sulfosäure in gleicher Weise gekuppelt und nun aus den Lösungen der beiden Verbindungen die freien Farbsäuren isoliert. Sie lösen sich in heißem Alkohol, Aceton und Chloroform mit rotoranger, in Eisessig mit violetter Farbe, ebenso in konzentrierter Schwefelsäure; die roten, wäßrigen Lösungen ändern durch Zusatz von Alkali die Farbe nicht. Aus Alkohol kry-

¹⁾ B. 25, 3606 [1892].

²⁾ A. 273, 107.

stallisieren die Substanzen schwierig und undeutlich, aus Toluol in kleinen Nadeln.

Aus der Identität der beiden Azokörper ergibt sich die Formel der Sulfosäure und die Verdrängung der Carboxylgruppe durch den Azorest, wie bei der Oxynaphthoesäure selbst.

Naphtho-pikrinsäure aus 1-Oxy-4-naphthoesäure.

1.9 g Oxynaphthoesäure wurden in die Sulfosäure übergeführt und unter Eiskühlung 1 Mol. Salpetersäure in Form von Nitriersäure zugegeben. Unter Kohlensäureentwicklung färbt sich die Masse dunkel. Nach mehrstündigem Stehen wurde mit der gleichen Menge Wasser versetzt und das in der Kälte ausgeschiedene Produkt abgesogen. Es ist in Wasser vollständig löslich, da es größtenteils aus Sulfosäure besteht, die aber etwa 0.2 g Naphthopikrinsäure (2.4.5-Trinitro-1-naphthol) in Lösung halten. Zur Isolierung salzt man mit Kochsalz aus; beim nochmaligem Behandeln mit Wasser blieb jetzt das Trinitronaphthol ungelöst und wurde durch das Natriumsalz, sowie Krystallisation aus Essigester und Zusatz von Ligroin gereinigt. Es zeigte den Schmelzpunkt, die Löslichkeitsverhältnisse und Schwerlöslichkeit des Kaliumsalzes wie Naphthopikrinsäure.

0.1057 g Sbst.: 14.15 ccm N (20.5°, 742 mm).

$C_{10}H_5O_7N_3$. Ber. N 15.05. Gef. N 14.87.

Durch Zusatz von mehr Nitriersäure wurde die Ausbeute nicht wesentlich erhöht.

90. Heinrich Wieland: Zur Verbrennung des Kohlenoxyds.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 24. Februar 1912.)

Im Laboratorium von Hoppe-Seyler hat vor 31 Jahren E. Baumann¹⁾ die Entdeckung gemacht, daß Kohlenoxyd durch den Luftsauerstoff bei Gegenwart von Palladiumwasserstoff und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu Kohlendioxyd verbrannt wird²⁾. Um die gleiche Zeit ist von Remsen³⁾ durch wiederholte Versuche festgestellt worden, daß Ozon selbst bei 300° diese Oxy-

¹⁾ H. 5, 244.

²⁾ Dabei sollte nach einer damals von Hoppe-Seyler vertretenen Theorie der Wasserstoff den molekularen Sauerstoff aktivieren, $2H + O_2 \rightarrow H_2O + O$.

³⁾ Am. 4, 50.