

Nach Angabe von Tiemann¹⁾ hat Kerschbaum dieselbe Verbindung schon dargestellt, auf welche Weise, ist nicht angegeben. Der von Kerschbaum beobachtete Schmp. 130—131° stimmt mit dem von uns gefundenen überein.

2. Darstellung von Campho-dinitril.

Zu 6 g Nitrilsäureamid setzt man 7 g Phosphorpentachlorid hinzu. Nach einigen Minuten tritt schon in der Kälte Reaktion ein, welche dann durch Erwärmen auf dem Wasserbade vervollständigt wird. Die noch warme Lösung wird auf Eis gegossen, wobei sich das Dinitril abscheidet. Dieses wird abgenutscht und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag scharf bei 160°²⁾.

Die Eis-Mutterlauge wurde ausgeäthert und der beim Verdunsten des Äthers bleibende Rückstand aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des auskrystallisierten Dinitrils lag ebenfalls bei 160°. Beide Krystallproben erstarrten nach dem Schmelzen bei 159—158°.

0.1164 g Sbst.: 17.8 ccm N (16°, 732 mm). — 0.2021, 0.1515 g Sbst.: 0.1549, 0.1180 g H₂O, 0.5508, 0.4118 g CO₂



Gef. N (17.28) — 0.20, H (8.64) — 0.18, + 0.01, C (74.07) + 0.25, + 0.06.

Das Campho-dinitril ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Seine weitere Untersuchung behalten wir uns vor.

182. Zofja Zaleska-Mazurkiewicz und A. Bistrzycki: Synthese des 9.9-Diphenyl-1.4-naphthochino-methans (*p*-Naphtho-fuchsons) und verwandter Verbindungen.

(Eingegangen am 18. April 1912.)

Nachdem es gelungen war, Benzilsäure mit Phenol zu *p*-Oxy-triphenylessigsäure zu paaren³⁾, diese durch Abspaltung von Kohlenoxyd in *p*-Oxy-triphenylcarbinol überzuführen⁴⁾ und letzteres auf verschiedenen Wegen in Diphenylchino-methan. (*p*-Fuchson) zu

¹⁾ B. 33, 2964 [1900].

²⁾ Das von Ballo erhaltene Nitril war in Wasser unlöslich und zeigte keinen Schmelzpunkt, da es vorher sublimierte.

³⁾ Bistrzycki und Nowakowski, B. 34, 3063 [1901].

⁴⁾ Bistrzycki und Herbst, B. 34, 3073 [1901]; 36, 3571 [1903].

verwandeln¹⁾, lag es nahe zu versuchen, ob sich in analoger Weise ein Diphenyl-*p*-naphthochino-methan erhalten ließe. Zu diesem Zwecke mußte also zunächst die Kondensation von Benzilsäure mit α -Naphthol ausgeführt werden.

Geipert²⁾, der sich dieser Aufgabe unterzog, erhielt aber dabei nicht die erwartete Diphenyl-*p*-oxynaphthyl-essigsäure, sondern das Lacton der isomeren *o*-Oxysäure. Um nun den Eintritt des Benzilsäurerestes in die *ortho*-Stellung zum Naphtholhydroxyl zu verhindern, haben wir die Kondensation — und zwar mittels wasserfreiem Zinntetrachlorid — mit einem α -Naphtholderivat wiederholt, dessen fragliche *ortho*-Stellung durch die Carboxylgruppe besetzt war, d. h. also mit der 1-Oxy-2-naphthoesäure. Unter diesen Umständen gelang es, den Benzilsäurerest in die *para*-Stellung zum Naphtholhydroxyl zu dirigieren. Aus der entstandenen Dicarbonsäure haben wir sodann durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure Kohlenmonoxyd abspalten und die so gewonnene Carbinolcarbonsäure, $(C_6H_5)_2C(OH).C_{10}H_7(OH).COOH$, endlich entcarboxyliert.

Zu gleicher Zeit wie wir³⁾ hat auch Reissert⁴⁾ denselben Kunstgriff benutzt, um den Eintritt eines Substituenten in die *ortho*-Stellung zum Hydroxyl des α -Naphthols zu verhindern.

In der Absicht, zu einheitlichem 4-Chlor-1-naphthol zu gelangen, chlorierte er die 1-Oxy-2-naphthoesäure und spaltete dann aus der entstandenen Chloroxysäure Kohlendioxyd ab. Diese Entcarboxylierung gelingt nach Reissert am besten, wenn man die Säure in Naphthalin oder Nitrobenzol suspendiert und nach Zusatz von etwas Anilin auf 170—180° erhitzt. »Auch auf andere Weise«, sagt er, »läßt sich die Carboxylgruppe abspalten, z. B. durch langes Kochen mit Natronlauge oder durch Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150°; doch sind die dabei erhaltenen Produkte unrein und ihr Gehalt an Chlornaphthol gering«.

In unserem Falle dagegen konnte die Abspaltung von Kohlendioxyd sehr glatt durchgeführt werden, indem die Carbinolcarbonsäure mit normaler oder $\frac{1}{2}$ -normaler Kalilauge unter Innehaltung bestimmter Bedingungen erhitzt wurde (siehe im experimentellen Teil).

Hierbei wurde an Stelle des zunächst erwarteten Oxycarbinols, $(C_6H_5)_2C(OH).C_{10}H_7(OH)$, sofort das entsprechende chinoide Anhydrid, das Naphthofuchson, $(C_6H_5)_2C:C_{10}H_6:O$, erhalten.

¹⁾ Nach Bistrzycki und Herbst, Baeyer und Villiger, Auwers und Schröter. Über diese Methoden der Fuchson-Darstellung und zwei neue Modifikationen derselben vergl. Graf Rostworowski, Dissert., Freiburg (Schweiz), 1911, S. 27—37.

²⁾ B. 37, 671 [1904]. ³⁾ Vergl. Ch. Z. 35, 317 [1911].

⁴⁾ B. 44, 865 [1911].

Dieses Analogon des *p*-Fuchsons läßt sich durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in das entsprechende Diphenyl-oxynaphthyl-methan überführen, erweist sich dagegen als überraschend beständig beim Erhitzen mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge. Es wird von letzterer nur ganz allmählich gelöst, d. h. in Diphenyl-oxynaphthyl-carbinol übergeführt, während die Addition von Wasser an das Diphenyl-benzochino-methan schon vor sich geht, wenn man dieses mit der äquimolekularen Menge wäßrig-alkoholischer normaler Kalilauge aufkocht¹⁾. Diese Abweichung im Verhalten beider Chinoide wird indessen erklärlich im Sinne der Ausführungen von Willstätter und Parnas²⁾ über Benzochinon und α -Naphthochinon.

Während man früher geneigt war, das letztere als ein vollkommenes Analogon des ersteren zu betrachten, weisen diese Autoren auf eine Reihe von Verschiedenheiten zwischen beiden Chinonen hin und sagen: »Die geringe Reaktionsfähigkeit von α - und β -Naphthochinon, d. h. die schwächere Tendenz, in das aromatische System überzugehen, führen wir darauf zurück, daß die an sich unbeständige Atomgruppierung von *p*- und *o*-Chinon gestützt wird (stabil gemacht wird) durch den aromatischen Kern, an den sie in *ortho*-Stellung angegliedert sind«.

Der Übergang eines Chinomethans in das zugehörige Oxycarbinol bedeutet ebenfalls die Umwandlung eines chinoiden in ein benzoides System, und man wird demnach auch in unserem Falle die geringe Tendenz zur Bildung des Oxycarbinols auf die erwähnte Stabilisierung des chinoiden Ringes zurückführen dürfen.

Übrigens zeigen auch die Substitutionsprodukte des Diphenyl-benzochino-methans eine sehr verschiedene Neigung, sich zu hydratisieren. Während sie bei diesem selbst so groß ist, daß sie seine Reindarstellung recht erschwert, scheinen einzelne Derivate, so das Aurin und die Rosolsäure, zur Wasseraufnahme überhaupt nicht befähigt. Nicht nur Substituenten im chinoiden Ring sind hierbei von Einfluß, sondern selbst solche in den beiden Benzolkernen.

Diese merkwürdigen Verhältnisse, zu deren Aufklärung ein ziemlich umfangreiches Material im hiesigen Laboratorium bereits gesammelt worden ist³⁾, sollen bei einer späteren Mitteilung erörtert werden.

Wie das *p*-Fuchson als Muttersubstanz der Triphenylcarbinol-Farbstoffe⁴⁾ aufgefaßt werden kann, so erscheint das Naphtho-fuch-

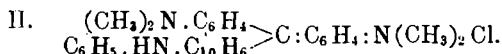
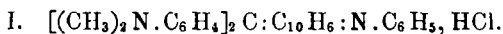
¹⁾ Bistrzycki und Herbst, B. 36, 2337 [1903].

²⁾ B. 40, 1406 [1907].

³⁾ Vergl. z. B. Bistrzycki, Verh. d. Schweiz. Naturf. Ges. 89, 83 [1906].

⁴⁾ Bistrzycki u. Herbst, B. 36, 2338 [1903]; Baeyer u. Villiger, B. 37, 2856 [1904]; Baeyer, B. 40, 3087 [1907]. Voraussetzung dafür ist, daß diese Farbstoffe chinoid konstituiert sind. Vergl. jedoch hiergegen Gebhard, J. pr. [2], 84, 590 [1911]; Pfeiffer, A. 883, 123 [1911], und besonders H. Kauffmann, B. 45, 781 [1912].

son als Stammkörper der Diphenyl-naphthyl-carbinol-Farbstoffe, falls deren chinoider Kern der Naphthalinring ist. Das ist indessen fraglich. Diese Farbstoffe (vielleicht auch nur ein Teil derselben) könnten nämlich auch benzochinoid konstituiert sein, wie z. B. aus den folgenden beiden Formeln des Viktoriablauf B erhellt:



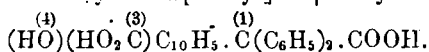
M. Nathansohn und P. Müller¹⁾, sowie Nietzki²⁾ und Roscoe-Schorlemmer-Brühl³⁾ formulieren es im Sinne des Schemas I, wogegen V. Meyer und Jacobson⁴⁾, sowie G. Schultz und Julius⁵⁾ die Formel II benutzen.

Ganz ähnlich wie die Benzilsäure, läßt sich auch die *p*₂-Tolilsäure mit 1-Oxy-2-naphthoesäure kondensieren⁶⁾. Das Reaktionsprodukt wurde in analoger Weise in *p*₂-Ditolyl-naphthochinmethan übergeführt. Dagegen gelang es zwar, die Diphenylglykolsäure mit der Oxynaphthoesäure zu paaren⁷⁾, nicht aber, die entstandene Oxydicarbonsäure durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure zu entcarbonylieren, weshalb auf die geplante Darstellung eines Diphenylen-naphthochinmethans verzichtet werden mußte.

Experimenteller Teil.

Benzilsäure und 1-Oxy-2-naphthoesäure:

[4-Oxy-3-carboxy-1-naphthyl]-diphenyl-essigsäure,



Eine auf dem Wasserbade unter Rückfluß kochende Lösung von 12.1 g Benzilsäure (1 Mol.) und 10 g α -Oxy-naphthoesäure (1 Mol.)⁸⁾ in 500 ccm reinem Benzol wird allmählich mit 6.3 ccm wasserfreiem Zinntetrachlorid (1 Mol.) versetzt und hierauf noch 30 Minuten im Sieden erhalten. Die anfangs rotbraune Farbe der Lösung wird dabei zunächst schwarzbraun, dann gräulich. Die gebildete Oxydicarbonsäure fällt, weil in Benzol wenig löslich, während des Kochens zum

¹⁾ B. **22**, 1900 [1889]. ²⁾ Org. Farbstoffe, V. Aufl. [1906], S. 173.

³⁾ Lehrbuch, **3**, 935 [1896]. ⁴⁾ Lehrbuch, II, **2**, 463 [1903].

⁵⁾ Tabell. Übers. d. künstl. org. Farbst., III. Aufl. [1897], S. 126.

⁶⁾ Vergl. Bistrzycki und Blaser, B. **41**, 692 [1908].

⁷⁾ Vergl. Bistrzycki und F. v. Weber, B. **43**, 2496 [1910].

⁸⁾ Steht kein reines Produkt zur Verfügung, so läßt sich die technische Säure nach Anschütz, Weber und Runkel (A. **346**, 361 [1906]) über ihr Ammoniumsalz bequem reinigen.

größten Teil aus. Der erkaltete Kolbeninhalt wird erst mit salzsäurehaltigem Wasser einige Male ausgeschüttelt, um das Zinntetrachlorid zu entfernen. Dann wird die Benzolschicht samt der ausgeschiedenen Säure mit 65—70° warmer, etwa 10-proz. Sodalösung abermals wiederholt durchgeschüttelt, die alkalische Lösung abgelassen und mit verdünnter Salzsäure übersättigt. Die ausfallende Oxydicarbonsäure (ca. 20 g = 93% der theoretischen Ausbeute) wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, auf Porzellan abgepreßt und in gewöhnlichem Alkohol (von etwa 92 Gew.-Proz.), in dem sie recht schwer löslich ist, aufgelöst. Auf Zusatz von heißem Wasser krystallisiert sie in fast farblosen, mikroskopischen, meist rhombenförmigen, auch sechseitigen Täfelchen. Da sich die Säure beim Schmelzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd [aus beiden Carboxylgruppen] zersetzt, wird ihr Schmelzpunkt, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, verschieden hoch gefunden; meist liegt er bei 237—238°, doch wurde auch 240° beobachtet.

Die Säure ist in siedendem Eisessig sehr schwer löslich, noch schwerer in kochendem Toluol, fast unlöslich in Chloroform oder Äther.

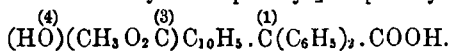
$C_{25}H_{18}O_5$. Ber. C 75.38, H 4.52¹⁾.

Gef. » 75.36, » 4.90.

Daß der Benzilsäurerest in die Parastellung zum Naphthol-Hydroxyl eingegriffen hat, ist nicht zu bezweifeln, da die Orthostellung besetzt ist und der Eintritt in den hydroxylfreien Kern kaum in Frage kommen dürfte. Mit dieser Annahme im Einklange steht die Überführbarkeit der Säure in ein Chinoid.

Aus einer heißen, hinlänglich konzentrierten Lösung der Säure in Soda krystallisiert das Natriumsalz auf Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung in mikroskopischen Warzen. Leichter noch läßt sich in analoger Weise das Ammoniumsalz mit Hilfe von Salmiaklösung aussalzen. Es krystallisiert in mikroskopischen, flachen Nadelchen von Wetzsteinform und kann (statt der Krystallisation) zur Reinigung der Säure dienen.

[4-Oxy-3-carbomethoxy-1-naphthyl]-diphenyl-essigsäure,



Ganz ähnlich der α -Oxynaphthoesäure, läßt sich auch ihr Methylester²⁾ mit der Benzilsäure kondensieren. Die erhaltene

¹⁾ Die Protokolle der Analysen sowie sonstige nähere Angaben finden sich in der Dissertation von Zofja Zaleska-Mazurkiewicz, Freiburg (Schweiz), 1912.

²⁾ Schmitt und Burkard, B. 20, 2700 [1887]; vergl. E. Hübner, M. 15, 733 [1894].

Estersäure krystallisiert aus Methylalkohol + Wasser in farblosen, mikroskopischen Täfelchen, die nach starker Bräunung bei etwa 229° unter Gasentwicklung schmelzen.

$C_{26}H_{20}O_5$. Ber. C 75.73, H 4.85.

Gef. » 75.63, » 5.26.

Auch hier kann man aus der heißen ammoniakalischen Lösung der Säure durch Salmiakzusatz das Ammoniumsalz in mikroskopischen Nadeln aussalzen.

Der Dimethylester der Säure wurde durch 5-stündiges Erhitzen derselben (2 g) mit Methyljodid (3.2 g) und einer Lösung von Kaliumhydroxyd (1.2 g) in Methylalkohol (10 ccm) auf 100° erhalten. Der rohe Ester wurde mit stark verdünnter Kalilauge digeriert und aus kochendem Methylalkohol, in dem er sehr schwer löslich ist, unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisiert.

Farblose, mikroskopische Täfelchen. Leicht löslich in siedendem Benzol. Krystallisiert daraus nach Hinzufügen von Ligroin in mikroskopischen Prismen. Schmp. 211—212°.

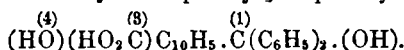
$C_{23}H_{15}(COOCH_3)_2.OH$. Ber. C 76.06, H 5.16.

$C_{23}H_{15}(COOCH_3)_2.OCH_3$. » » 76.36, » 5.45.

Gef. » 76.23, » 5.47.

Die Analyse¹⁾ gestattet keine sichere Entscheidung, ob ein Di- oder ein Trimethylderivat vorliegt. Da aber die analoge Ditolylsäure (s. unten) bei der gleichen Methylierung nur einen Dimethylester lieferte, wie die Methoxybestimmung ergab, dürfte auch hier ein Dimethylester gebildet worden und das Naphtholhydroxyl unverändert geblieben sein. Ähnliches ist ja öfters beobachtet worden²⁾. Übrigens verläuft auch die Dimethylierung der α -Oxy-naphthoesäure selbst nicht quantitativ³⁾.

[4-Oxy-3-carboxy-1-naphthyl]-diphenyl-carbinol,



Wird die oben beschriebene Dicarbonsäure mit kalter konzentrierter Schwefelsäure zerrieben, so geht sie langsam mit anfangs schwach violetter, allmählich sich vertiefender Farbe in Lösung. Eine Entwicklung von Kohlenoxyd erfolgt langsam schon bei 50—60°, wird aber erst bei 80—90° deutlich sichtbar. Ihr Optimum liegt bei ungefähr 110°. Bei der quantitativen Entcarbonylierung⁴⁾ wurde bis

¹⁾ Ausgeführt, wie alle Analysen dieser Arbeit, mit Bleichromat, wobei sehr oft etwas zuviel Kohlenstoff erhalten wird.

²⁾ Vergl. Tambor, B. 43, 1882 [1910].

³⁾ Näheres hierüber vergl. bei E. Hübner, M. 15, 734 [1894].

⁴⁾ Vergl. Bistrzycki und v. Siemiradzki, B. 39, 63 [1906].

auf 150° erhitzt, wobei die schwefelsaure Lösung eine bräunlich-schwarze Farbe mit grünlichem Schimmer annahm.

$C_{23}H_{18}O_5 - CO$. Ber. CO 7.04. Gef. CO 5.44, 5.57.

Da nicht die berechnete Menge an Kohlenoxyd erhalten wurde, scheint es, daß ein Teil der Dicarbonsäure beim Erwärmen sulfoniert und damit der Entcarbonylierung entzogen worden war.

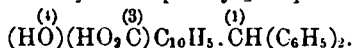
Bei der präparativen Wiederholung der Reaktion zur Gewinnung des Oxycarbinols aus der Dicarbonsäure wurde die Temperatur nur auf 50—60° gehalten. Zur Verwendung gelangten 10 g [Oxy-carboxy-naphthyl]-diphenyl-essigsäure mit 100 ccm konzentrierter, reiner Schwefelsäure. Als nach 2½—3 Stunden kein Kohlenoxyd mehr entwich, wurde die dunkelrotviolette Lösung abgekühlt und vorsichtig unter Kühlung in 1.5 l Wasser gegossen. Der ausgeschiedene, tief rote Niederschlag (8.2 g) wird mit Wasser gut ausgewaschen, auf Porzellan abgepreßt und aus kochender 75-proz. Essigsäure unter Zusatz von heißem Wasser umkristallisiert, wobei wesentlich hellere, aber doch noch rötlich gefärbte, schimmernde Blättchen ausfallen. Durch Krystallisation aus Toluol gehen sie in nur noch gelblich gefärbte, mikroskopische, flache, oft zu konzentrischen Aggregaten vereinigte Prismen über. Im Schmelzröhrchen erhitzt, beginnen sie von etwa 135° an sich zu bräunen und färben sich dann allmählich so dunkel, daß die Beobachtung des Schmelzpunktes sehr erschwert wird; gewöhnlich tritt bei 196—198° Zersetzung ein. Sehr konstant ist diese Temperatur aber nicht.

$C_{24}H_{18}O_4$. Ber. C 77.84, H 4.86.
Gef. » 77.81, 77.83, » 5.29, 5.36.

In siedendem Benzol, Toluol oder Chloroform ist die vorliegende Carbinolcarbonsäure schwer löslich, leicht dagegen, schon in der Kälte, in Alkohol oder Äther. Aus letzterem krystallisiert sie auf Ligroin-Zusatz in kleinen Prismen.

Ihr Ammoniumsalz, durch vorsichtige Zugabe von Salmiaklösung zu der warmen ammoniakalischen Lösung der Säure erhalten, krystallisiert in dichten Büscheln mikroskopischer Nadelchen.

[4-Oxy-3-carboxy-1-naphthyl]-diphenyl-methan,

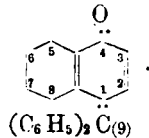


Zur Überführung der vorstehend beschriebenen Carbinol-carbonsäure in das entsprechende Methanderivat wird ihre Lösung (3 g) in 95-proz. Essigsäure (150 ccm) mit Zinkstaub (etwa 1.5 g) so lange gelinde gekocht, bis die anfangs tief rote Flüssigkeit nur noch schwach gelblich gefärbt erscheint. Aus der filtrierten Lösung fällt auf Zusatz von viel Wasser ein gelblicher Niederschlag (2.5 g) aus, der sofort abgesaugt werden muß, da er sich sonst bräunt. Am wenigsten gefärbt krystallisiert die Verbindung aus Benzol, in welchem sie allerdings sehr schwer löslich ist. Farblose, mikroskopische Täfelchen, die sich

unter starker Gasentwicklung und schwacher Gelbfärbung bei 207° zersetzen. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol. Wird beim Zerreiben mit kalter konzentrierter Schwefelsäure nur schwierig aufgenommen und zwar mit grünlicher Färbung, die beim Erwärmen in ein bräunliches Grün übergeht.

$C_{24}H_{18}O_3$. Ber. C 81.36, H 5.08.
Gef. » 81.09, » 5.28.

9.9-Diphenyl-1.4-naphthochino-methan ¹⁾
(*p*-Naphthofuchson),

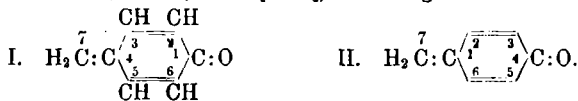


Es war zu erwarten, daß das [4-Oxy-3-carboxy-1-naphthyl]-diphenyl-carbinol beim Erhitzen Wasser und bei genügend hoher Temperatur auch Kohlendioxyd abspalten würde, um in Naphthofuchson überzugehen. Besondere Versuche ergaben, daß in der Tat beide Abspaltungen eintraten. Der Rückstand war aber nicht in kristallisierter Form zu erhalten.

Ohne besondere Schwierigkeiten gelangten wir dagegen zum Naphthofuchson, als 1 g des Carbinols (1 Mol.) mit 12 ccm $\frac{1}{2}$ -Kalilauge (etwas mehr als 2 Mol.) im Einschmelzrohr 1 Stunde lang auf 140—145° erhitzt wurde. Der Rohrinhalt stellte dann eine tief braune Schmelze vor, die fein gepulvert, mit stark verdünnter Kalilauge unter gelindem Anwärmen digeriert, mit Wasser gut ausgewaschen und in kochendem absolutem Alkohol aufgelöst wurde. Nach einigem Stehen fiel dann ein Niederschlag aus, der, makroskopisch betrachtet, ein Aggregat gelber Körnchen vorstellte. Unter dem Mikroskop erschienen diese als tief gelbe, zu konzentrischen Büscheln vereinigte Nadeln. Schmp. 179°. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 0.65 g = 78 % der theoretischen Menge.

Bequemer läßt sich das Naphthofuchson erhalten durch etwa siebenstündiges Kochen der Oxycarbinolcarbonsäure (3 g = 1 Mol.)

¹⁾ Die für das Chinomethan von Bistrzycki und Herbst (B. 36, 2336 [1905]) gewählte Bezifferung I, die der der Chinole entspricht, ist von Stelzner (Fuchsonformel, B. 43, 3765 [1910]) in II abgeändert worden:



Da letztere Bezifferung sich in der Tat als zweckmäßiger erwiesen hat, adoptieren wir sie und haben ihr entsprechend das Naphthofuchson-Schema bezeichnet.

mit *n*-Kalilauge (18 ccm = etwas mehr als 2 Mol.) am Rückflußkühler. Ausbeute 1.8 g = 72 %.

$C_{23}H_{16}O$. Ber. C 89.61, H 5.20.
Gef. » 89.43, 89.27, 89.24, » 5.36, 5.23, 5.36.

Ziemlich schwer löslich in siedendem absolutem Alkohol, noch schwerer in Äther, ziemlich leicht dagegen in Benzol, noch leichter in Chloroform. Wird von kalter konzentrierter Schwefelsäure mit tief violetter Farbe aufgenommen. Über das Verhalten gegen Alkali vergl. die Einleitung.

[4-Oxy-1-naphthyl]-diphenyl-methan, $(HO)C_{10}H_6 \cdot \overset{(4)}{C}H(\overset{(1)}{C_6H_5})_2$.

Kocht man eine Lösung des Naphthofuchsons in 95-prozentiger Essigsäure mit Zinkstaub bis zur Entfärbung, so wird es zum entsprechenden Oxymethankörper reduziert, der sich aus der filtrierten erkaltenden Lösung in relativ großen, prismatischen Krystallen ausscheidet.

Beim Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin erhält man ganz farblose, mikroskopische Prismen vom Schmp. 172°. Löslich in konzentrierter, warmer Schwefelsäure mit gelblich-grüner Farbe.

$C_{23}H_{18}O$. Ber. C 89.03, H 5.80.
Gef. » 88.61, » 5.93.

Wie der direkte Vergleich ergab, ist die Verbindung identisch mit dem Kondensationsprodukt, das Bistrzycki und Vlekke¹⁾ durch Paarung von Benzhydrol mit α -Naphthol mittels Zinntetrachlorid oder Zinkchlorid dargestellt haben. Letztere Bildungsweise stützt gleichfalls die für die Oxy-carboxy-diphenyl-essigsäure angenommene Stellung des Benzilsäurerestes in 4, da der Eingriff des Benzhydrolrestes gegenüber dem Naphtholhydroxyl in eine andere als die 4-Stellung äußerst unwahrscheinlich ist. Die 2-Stellung, die an sich auch in Betracht zu ziehen wäre, ist ausgeschlossen, weil ja die Verbindung auch aus der 1-Oxy-2-naphthoesäure darstellbar ist.

*p*₂-Tolilsäure und α -Oxy-naphthoesäure:

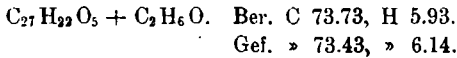
[4-Oxy-3^{*}-carboxy-1-naphthyl]-4'4''-ditolyl-essigsäure,
 $(HO)(HO_2C)C_{10}H_6 \cdot \overset{(4)}{C}(\overset{(8)}{C_6H_4})_2 \cdot \overset{(1)}{C}(\overset{(4'4'')}{C_6H_4(CH_3)})_2 \cdot COOH$.

Die Kondensation von Tolilsäure²⁾ mit α -Oxy-naphthoesäure wurde ganz so ausgeführt, wie die der Benzilsäure. Das in fast theoretischer

¹⁾ Vergl. Vlekke, Diss., Freiburg (Schweiz) 1906, S. 46, sowie Bistrzycki, B. 35, 3137 [1902]; 36, 3561 [1903].

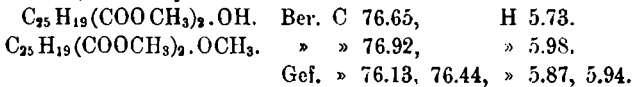
²⁾ Gattermann, A. 347, 364 [1906]; Gisiger, B. 39, 3589 [1906].

Ausbeute erhaltene Rohprodukt wird am besten aus Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisiert. Farblose, mikroskopische, rhombenförmige Täfelchen, die, an der Luft getrocknet, 1 Molekül Krystallalkohol enthalten.

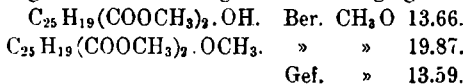


Im Schmelzröhrchen erhitzt, nehmen sie, von etwa 205° beginnend, eine bräunliche Färbung an, die rasch dunkler wird, bis bei 216° Schmelzen unter Gasentwicklung eintritt. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in absolutem Alkohol, noch weniger in siedendem Toluol. In Natriumbicarbonatlösung erst beim Erwärmen löslich. Das gebildete Natriumsalz läßt sich durch Zusatz von Kochsalzlösung als feinkörniges Pulver aussalzen.

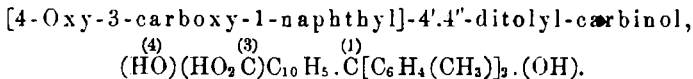
Der Dimethylester der Säure entsteht, wenn man 2 g derselben (1 Mol.) mit einer Lösung von 2 g Kaliumhydroxyd (5 Mol.) in etwa 10 ccm Methylalkohol und mit 4 g Methyljodid (6 Mol.) im Rohr 6 Stunden auf 100° erhitzt. Der rohe Ester wurde gereinigt wie sein oben beschriebenes Analogon. Er krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen, mikroskopischen, rhombenförmigen Täfelchen, die unter Zersetzung bei 233° schmelzen. In siedendem Benzol leicht, in Methylalkohol außerordentlich schwer löslich.



Die Analysen stimmen besser auf ein Dimethyl- als auf ein Trimethyl-derivat. Daß ersteres wirklich vorliegt, ergab eine Methoxylbestimmung nach Zeisel, die übrigens auffallend langsam vor sich ging.

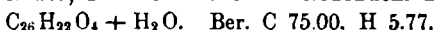


Gegen die angenommene Formel $(\text{HO})(\text{CH}_2\text{O}_2\text{C})\text{C}_{10}\text{H}_5.\text{C}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2].\text{COOCH}_3$ könnte eingewendet werden, daß die Verbindung, trotz des freien Naphtholhydroxyls, in verdünnten Alkalilaugen unlöslich ist. Doch sind im Laufe der Zeit so viele alkaliunlösliche Kryptophenole bekannt geworden, daß dieser Einwand nicht durchschlagend ist.



Die Entcarbonylierung der ditolylierten Dicarbonsäure (5 g) mittels konzentrierter Schwefelsäure (50 ccm) verläuft erheblich leichter als die der diphenylierten Säure. Schon bei Zimmertemperatur ist Entwicklung von Kohlenoxyd sehr deutlich wahrnehmbar. Zur Beschleunigung der Reaktion wurde die anfangs braunrote schwefelsaure Lösung 2 1/2 Stunden lang auf 50—55° erwärmt, wobei sie sich dunkelrot färbte. Das durch Eingießen in Wasser (750 ccm) ausgeschiedene

rohe Carbinol ist tief rot gefärbt, geht aber durch Krystallisation aus Aceton + Wasser in fast farblose, mikroskopische, zu Büscheln vereinigte Nadeln über. Diese enthalten lufttrocken ein Mol. Krystallwasser und schmelzen unter Zersetzung bei 116°, nachdem sie sich schon lange vorher braun gefärbt haben. Leicht löslich in kaltem Aceton oder Äther, ziemlich löslich in siedendem Benzol.

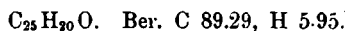


Gef. > 75,22, > 6,15.

9.9-Di-*p*-tolyl-1.4-naphthochino-methan [(*b,p*)₂-Dimethyl-*p*-naphthofuchson¹⁾], $\overset{(4)}{O}:C_{10}H_6:\overset{(9)}{C}[C_6H_4(CH_3)]_2$.

Die vorstehend beschriebene Oxycarbinolcarbonsäure ließ sich durch bloßes Kochen mit *n*-Kalilauge nicht in das gewünschte Dimethyl-naphthofuchson überführen, wohl aber durch 1½-stündiges Erhitzen mit der bimolekularen Menge $\frac{1}{2}$ -Kalilauge auf 135—145° im Rohr.

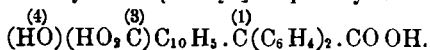
Das Rohprodukt (Ausbeute 83% der berechneten Menge) wurde wieder fein zerrieben, mit sehr verdünnter, heißer Kalilauge digeriert, ausgewaschen und aus Aceton + Wasser umkrystallisiert. Braunorange Krystallaggregate, die unter dem Mikroskop als zu Büscheln vereinigte, tief gelbe, flache Nadeln mit abgerundeten Spitzen erscheinen. Sie schmelzen bei 165°, sind mäßig löslich in siedendem Alkohol, ziemlich schwer in kochendem Aceton, dagegen leicht in Chloroform. Die ätherische Lösung ist orangegelb gefärbt mit einem grünlichen Stich. Eine sehr verdünnte Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist bräunlich-rot.



Gef. > 88,95, > 6,17.

Auch dieses Naphthofuchson erwies sich beim Kochen mit verdünnter wäßrig-alkoholischer Kalilauge als auffallend beständig.

Diphenylen-glykolsäure und α -Oxy-naphthoesäure:
[4-Oxy-3-carboxy-1-naphthyl]-diphenylen-essigsäure,



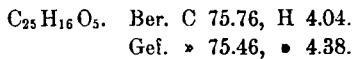
3 g Diphenylen-glykolsäure²⁾ (1 Mol.) und 2.5 g α -Oxy-naphthoesäure (1 Mol.) wurden in Benzollösung (100 ccm) unter Zusatz einer

¹⁾ Über die zweite Bezeichnung vergl. Baeyer und Villiger, B. 37, 2856 [1904].

²⁾ Beim experimentellen Vergleich der verschiedenen Angaben über die Darstellung dieser Säure (vergl. B. 43, 2497, Anm. 1 [1910]) hat sich die Vorschrift von Bistrzycki und F. v. Weber als die einfachste erwiesen, weshalb sie noch nachträglich wiedergegeben werden soll:

10 g fein gepulvertes Phenanthrenchinon werden in einer Porzellanschale mit 90 ccm 10-prozentiger Natronlauge 1½ Stunden lang zum lebhaften

Mischung von 1.5 ccm Zinntetrachlorid ($1\frac{1}{4}$ Mol.) mit 10 ccm Benzol in derselben Weise kondensiert, wie oben für Benzilsäure angegeben. Kochdauer $\frac{1}{2}$ Stunde. Dem Reaktionsgemisch wird die Dicarbonsäure schließlich durch Schütteln mit 5-prozentiger kalter¹⁾ Sodalösung entzogen. Die durch Übersättigen mit verdünnter Salzsäure aus der alkalischen Lösung in fast theoretischer Ausbeute abgeschiedene rohe Säure wird zunächst nochmals umgefällt und hierauf aus Alkohol + Wasser wiederholt umkrystallisiert, was übrigens oft mit Schwierigkeiten verbunden ist. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen färbt sich die Substanz von etwa 170° an rot, wird aber bei steigender Temperatur wieder weiß und schmilzt unter Gasentwicklung gewöhnlich bei etwa 221° . Doch hängt auch in diesem Falle der Zersetzungspunkt sehr von der Schnelligkeit des Erhitzens ab. Er schwankte zwischen 213° und 223° . Schwer löslich in kochendem absolutem Alkohol oder Aceton, noch weniger in Toluol.



Aus den Lösungen der Säure in verdünnter Soda oder Ammoniak lassen sich die entsprechenden Salze durch Zusatz von konzentrierter Kochsalz-, bezw. Salmiaklösung aussalzen.

Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure geht die Oxydicarbonsäure mit tief grüner Farbe in Lösung. Eine schwache Gasentwicklung wird erst bei ziemlich hoher Temperatur bemerkbar. Gießt man die erkaltete Lösung in Wasser, so fällt kein Niederschlag aus; die gewünschte Carbinolcarbonsäure war also in dieser Weise nicht zu fassen.

Freiburg (Schweiz), I. Chem. Laboratorium der Universität.

Sieden erhitzt unter zeitweiser Erneuerung des verdampfenden Wassers. Die so erhaltene, dunkelbraunrote Lösung wird von einer kleinen Menge eines unlöslichen Nebenproduktes abfiltriert, noch heiß mit 200–300 ccm Wasser versetzt und mit verdünnter Salzsäure übersättigt. Allmählich scheidet sich dann die Diphenylenglykolsäure in gelblich gefärbten Krystallen ab. Einmal aus Wasser umkrystallisiert, bildet sie fast farblose, glänzende Blättchen (7 g), die $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthalten, welches sie durch Trocknen bei 80° leicht verlieren.

¹⁾ Heiße Sodalösung könnte in diesem Falle entcarboxylierend wirken. Vergl. Bistrzycki und F. v. Weber, B. 43, 2498 [1910].