

Desulfurierung der Acenaphthen-disulfonsäuren.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf beide beschriebenen Disulfonsäuren in wäßriger Lösung werden beide Sulfogruppen abgespalten, und zwar unter Bildung der Acenaphthen- α -monosulfonsäure als des primären und schließlich des Acenaphthens selbst als sekundären Desulfurierungsproduktes. Diese Umwandlung beweist, daß in beiden genannten Disulfonsäuren eine der in ihrem Molekül vorhandenen Sulfogruppen die nämliche α -Stellung einnimmt.

In eine Lösung von 10 g Natrium- bzw. Kaliumsalz der α -Disulfonsäure in etwa 250 ccm Wasser bringt man unter Einleiten von Kohlendioxid portionsweise 5-proz., frisch aus 10 ccm Quecksilber bereitetes Natriumamalgam ein. Nach 4–5-stdg. Einwirkung filtriert man das ausgeschiedene Acenaphthen ab und salzt aus dem Filtrat die Acenaphthen- α -monosulfonsäure durch Zusatz von Kochsalz aus. Die letztere Substanz (Ausbeute 25–35%) wurde als das α -Sulfoderivat in Form ihres Amids (Nadeln, Schmp. 196–199°), das Acenaphthen dagegen (Ausbeute 10–15%) als solches (Schmp. 95°), bzw. als Pikrat (Schmp. 160–161°), identifiziert.

Die Ergebnisse der äußerst leicht erfolgenden Desulfurierung beider Acenaphthen-disulfonsäuren weisen, ebenso wie die Resultate der Kalischmelze der Acenaphthen-monosulfonsäuren, auf die große Beweglichkeit der Sulfogruppen im Molekülkomplex der betreffenden Derivate des Kohlenwasserstoffs hin.

Krakau, II. Chem. Institut d. Universität.

306. Karol Dziewoński und Tadeusz Stołyhwo: Über die drei isomeren Oxy-naphthalsäuren und ihre Azoderivate. — Ein Beitrag zur Kenntnis der anomalen Kupplungsreaktionen in der Naphthalin-gruppe.

[Vorgelegt d. Polnischen Akademie d. Wissenschaften.]

(Eingegangen am 12. August 1924.)

Von der Naphthalin-1.8-dicarbonssäure oder der sogenannten Naphthalensäure leiten sich drei Oxyderivate: das α (4) (I), β_1 (3) (II) und β_2 (2) (III), ab.

Zwei von diesen Verbindungen sind bekannt und in Form ihrer Anhydride beschrieben, insbesondere: die genau erforschte α -Oxy-naphthalsäure (Anhydrid: weiße Nadeln, Schmp. 257°) und die β_1 -Oxy-naphthalsäure (Anhydrid: gelbe Nadeln, Schmp. 287°), deren Strukturformel aber bisher nicht völlig einwandfrei ergründet und bewiesen ist. Die Konstitution der ersteren (I) wurde von K. Graebe und M. Guinsbourg¹⁾ auf Grund ihrer Synthese aus der α -Brom-naphthalsäure erforscht. Was das andere, isomere Oxyderivat der Naphthalsäure anbelangt, so ist es von F. Anselm und F. Zuckmayer²⁾ aus der entsprechenden Sulfo- bzw. Amino-naphthalsäure dargestellt worden und wurde zuerst als die α -Oxy-naphthalsäure (I) betrachtet. K. Graebe³⁾ gelang es indessen, das Ausgangsprodukt für ihre Synthese, d. h. die betreffende Amino-naphthalsäure zum β -Naphthylamin abzubauen und auf diese Weise den Beweis für die β -Stellung der Aminogruppe in

¹⁾ A. 327, 77–103.

²⁾ B. 32, 3283 [1899].

³⁾ I. c.

Molekelkomplex der letzteren Verbindung, somit aber auch der Hydroxylgruppe im Naphthalinkern ihres Umwandlungsproduktes, der genannten Oxy-naphthalsäure, zu erbringen. Es wurde nun angenommen, daß in diesen beiden Derivaten der Naphthalsäure deren β_1 -substituierte Abkömmlinge vorliegen. Gegen eine andersmögliche Definition der betreffenden Oxy-naphthalsäure, nämlich als des β_2 -Oxyderivates der Naphthalsäure, schien die von F. Anselm und F. Zuckmayer beobachtete Tatsache zu sprechen, daß diese Verbindung bei der Einwirkung von Diazosalzen die deutliche Kupplungsfähigkeit, also eine Eigenschaft zeigte, die bei der β_2 -Stellung der Hydroxylgruppe im Naphthasäurekomplex, beim normalen Gang der Kupplungsreaktion, infolge der besetzten benachbarten α -Stellung, nicht bestehen könnte.

Es gelang uns nun die dritte und letzte theoretisch mögliche Oxy-naphthalsäure im Laufe unserer Versuche über die Acenaphthensulfoderivate zu erhalten. Als Ausgangsprodukt für ihre Darstellung diente uns eine bisher wissenschaftlich nicht erforschte, bei der Sulfurierung von Acenaphthen (bei niedriger Temperatur) entstehende Monosulfonsäure, die in der voranstehenden Abhandlung⁴⁾ gleichzeitig eingehend beschrieben wird. Oxydiert mittels Chromsäure lieferte sie eine Sulfo-naphthalsäure, aus welcher durch Verschmelzen mit Ätzalkalien die genannte, bisher unbekannte Oxy-naphthalsäure (Amhydrid: gelbe Nadeln, Schmp. 350–351⁰) dargestellt wurde. Hinsichtlich der Konstitution dieser Verbindung konnte in Anbetracht der bereits erwiesenen $\alpha(4)$ -Stellung der Hydroxylgruppe im Molekelbau eines anderen Oxyderivates der Naphthalsäure nur die Strukturformel einer β -Oxy-naphthalsäure in Betracht kommen. Es blieb aber übrig, zwischen den zwei möglichen Formeln eines β -Oxyderivates der Naphthalsäure, nämlich der β_1 - bzw. β_2 -Form zu entscheiden.

Wie schon oben erwähnt, wurde nun bereits früher eine andere β -Oxy-naphthalsäure erhalten und als β_1 -Derivat wahrscheinlich auf Grund ihrer Kupplungsfähigkeit mit Diazosalzen definiert. Die betreffende Definition aber, die ohne Untersuchung der Kupplungsprodukte erfolgte, zeigte sich nun nicht genügend beweiskräftig. Im Laufe unserer Versuche, welche über die Kupplungsfähigkeit aller drei der jetzt bekannten Oxy-naphthalsäuren vergleichend ausgeführt wurden, konnte nämlich festgestellt werden, daß alle diese isomeren Verbindungen mit Diazosalzen zu kuppeln vermögen und Farbstoffe in ausgiebiger Weise liefern. Um nun die Auswahl der Formeln für beide einzelnen fraglichen β -Oxy-naphthalsäuren treffen zu können, war es nötig, die Natur ihrer bisher nicht erforschten Kupplungsreaktionen und deren Produkte kennen zu lernen.

Nach den bisherigen Erfahrungen, welche über die Eintrittsstellen durch Diazoreste bei den Kupplungsreaktionen der α - bzw. β -Oxy-naphthalin-Derivate feststehen, dürfte die Kupplung der $\alpha(4)$ -Oxy-naphthalsäure an der benachbarten Stellung $\beta_1(3)$, bei der $\beta_1(3)$ -Oxy-naphthalsäure dagegen umgekehrt an jener $\alpha(4)$ zu erwarten sein. Was schließlich das letzte $\beta_2(2)$ -Oxyderivat der Naphthalsäure anbelangt, so sollte bei diesem, in Anbetracht der in seinem Molekelkomplex durch die Carboxylgruppe bestzten $\alpha(1)$ -Stellung, eine normal verlaufende Kupplung mit Diazosalzen überhaupt ausbleiben. Es hat sich nun bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid

⁴⁾ B. 57, 1531 [1924].

auf die einzelnen Oxy-naphthalsäuren ergeben, daß die in schwach alkalischer Lösung versuchte Kupplung in allen drei Fällen, und zwar unter Bildung von drei verschiedenen, schön farbigen Azoderivaten erfolgt. Auf Grund der Untersuchung und der Analysen der letzteren (sorgfältig gereinigten) Substanzen konnten die betreffenden Kupplungsvorgänge erforscht werden. Es zeigte sich nämlich, daß eine normale Kupplungsreaktion bloß in einem Fall eintritt, nämlich bei dem bisher als β_1 -Oxy-naphthalsäure bezeichneten Isomeren unter Bildung des erwarteten Benzolazoderivates. Ein derartiges Verhalten kann nun nur diejenige β -Oxy-naphthalsäure zeigen, welche die Hydroxylgruppe in der $\beta_1(3)$ -Stellung und die freie, kupplungsfähige benachbarte $\alpha(4)$ -Stellung in ihrem Molekelbau enthält, und zwar die β_1 -Oxy-naphthalsäure.

Die genannte Reaktion dieser Verbindung (II) mit Diazobenzolchlorid bildet nun den endgültigen Beweis für die Richtigkeit der ihr bisher nur vermutungsweise zugeschriebenen Konstitutionsformel.

Der so erhaltene Farbstoff, die 4-Benzolazo-3-oxy-naphthalsäure (V) stellt in Form des Anhydrids (XII) braune, bronzeglänzende Nadeln (Schmp. 259—260°) dar.

Was die zweite, von uns dargestellte β -Oxy-naphthalsäure anbelangt, so kann ihr, nach der jetzt endgültig erfolgten Definierung der anderen Verbindung als des β_1 -Oxyderivates der Naphthalsäure nur die Formel des isomeren β_2 -Abkömmlings zukommen. Tatsächlich erfolgt auch ihre Kupplung mit dem Diazobenzochlorid in einer völlig anomalen Weise, und zwar unter Verdrängung der *ortho*-ständigen Carboxylgruppe aus der benachbarten $\alpha(1)$ -Stellung: III \rightarrow VI.

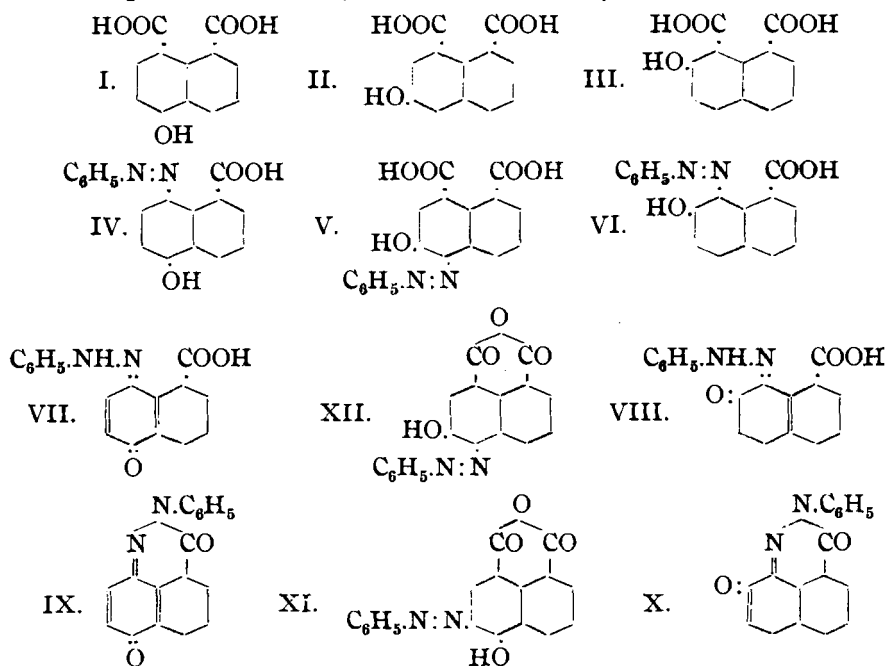
Der sich bei dieser Reaktion bildende Farbstoff stellt eine dunkelrote, in Alkalien leicht, bereits in der Kälte lösliche Substanz dar, die aber bei Einwirkung von Säuren und Erwärmen eine Umwandlung erleidet, indem sie in einen ziegelroten, in Alkalien unlöslichen Körper (Nadeln, Schmp. 201—202°) übergeht. Der letztere kann durch Erwärmen mit Ätzalkalien wieder in die dunkelrote, ursprüngliche, in Alkalien leicht lösliche Form zurückverwandelt werden. Nach unserer Untersuchung beruhen diese Umwandlungen auf einer Isomerisation der ursprünglich entstandenen 1-Benzolazo-2-oxy-8-naphthoesäure in ihre *o*-Naphthochinonhydrazon-Form (d. h. in die 1-Phenylhydrazo-2-naphthochinon-8-carbonsäure, VIII) und nachheriger Anhydrierung der letzteren unter Bildung einer Verbindung von der ringförmigen, pyrazolon-ähnlichen Struktur des 1.8-Phenylpyridazon-2-naphthochinons (X).

In ganz ähnlicher Weise wie die β_2 -Oxy-naphthalsäure verhält sich nun bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid die dritte isomere Verbindung, das α -Oxyderivat der Naphthalsäure. Sie kuppelt unter Verdrängung der Carboxylgruppe (und zwar der zur Hydroxylgruppe *para*-ständigen) aus der $1(\alpha)$ -Stellung: I \rightarrow IV.

Auch in diesem Fall erleidet nun das sich bildende, rote, in Alkalien mit dunkelroter Farbe lösliche Reaktionsprodukt (in Gegenwart von Säuren und beim Erhitzen) eine Umwandlung unter Bildung eines in Alkalien unlöslichen, gelben Körpers (Nadeln, Schmp. 238—240°), der ebenfalls durch Einwirkung von starken Alkalien und beim Erwärmen in die ursprüngliche Form zurückverwandelt werden kann. Analog der ersterwähnten Reaktion, die durch die Annahme einer β -naphthochinoiden Form des betreffenden Oxyazofarbstoffs erklärt werden konnte, läßt sich hier die analoge Hypothese

einer Isomerisation und Anhydrisierung (im Sinne IV \rightarrow VII \rightarrow IX) der α -Naphthochinonhydrazon-Form der Verbindung zum 1.8-Phenylpyridazon-4-naphthochinon (IX) aufstellen.

Aus dem Verhalten der drei einzelnen Oxy-naphthalsäuren bei ihren Kupplungsreaktionen ersieht man, daß die 4- und 2-Oxyderivate der Naphthalsäure sich von der 3-Oxy-naphthalsäure durch eine spezielle Beweglichkeit einer ihrer Carboxylgruppen, und zwar der zur Hydroxylgruppe *para*- bzw. *ortho*-ständigen, unterscheiden. Dies äußert sich in ihrer leichten Verdrängbarkeit bei der Einwirkung von Diazosalzen. Die Nachbarschaft der anderen Carboxylgruppe zum eintretenden Diazorest verursacht andererseits, nach der erfolgten Isomerisation des Kupplungsproduktes in die Hydrazon-Form, die Bildung des Pyridazonringes, eine Umwandlung, die an den Pyrazolon-Ringschluß bei den Hydrazonderivaten der β -Ketosäuren erinnert.



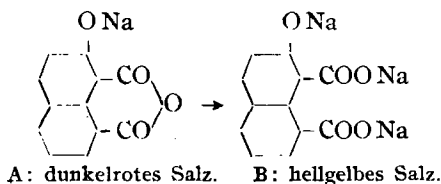
Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Oxy-naphthalsäuren.

2-Oxy-naphthalsäure (III).

Es gelang uns, diese Verbindung durch die Kalischmelze der 2-Sulfo-naphthalsäure darzustellen. Diese wird durch Oxydation der an anderer Stelle beschriebenen Acenaphthen-3-sulfonsäure erhalten. Man bringt das Natriumsalz der 2-Sulfo-naphthalsäure portionsweise in die etwa 5-fache Menge des in Gegenwart von kleinen Mengen Wasser geschmolzenen Kaliumhydroxyds bei 180° ein und läßt die Temperatur, nachdem die ganze Menge Substanz zugegeben ist, während 15 Min. auf 220° steigen. Die Reaktionsmasse wird nun nach dem Erkalten in Wasser gelöst und die gelbrote, schwach grün fluoreszierende Lösung der Schmelze angesäuert. Das nach einiger Zeit ausgeschiedene Produkt krystallisiert man aus verd. Alkohol. Hellgelbe

Nädelchen vom Schmp. 350—351⁰. Die Substanz löst sich schwer in Ligroin, leichter in Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aceton. In Gegenwart geringer Menge Alkali geht sie mit braunroter Farbe in Lösung, durch weiteren Zusatz von Alkalien tritt aber ein Farbumschlag ein, und die Lösung nimmt eine hell grünlichgelbe Farbe an. Ein ähnliches Verhalten gegen Alkalien zeigt, wie dies bereits früher beobachtet wurde, auch die 3-Oxy-naphthalsäure⁵⁾. Diese Umwandlung scheint auf der Bildung zweier Arten von Salzen zu beruhen: zuerst einer einmetalligen, anhydridartigen (A), hierauf einer dreimetalligen (B), unter Auflösung des Anhydridringes:



Die Analyse der aus verd. Alkohol krystallisierten und bei 120⁰ getrockneten Substanz ergab folgende für das Oxy-naphthalsäure-anhydrid stimmenden Resultate:

0.1200 g Sbst.: 0.2946 g CO₂, 0.0324 g H₂O. — 0.1240 g Sbst.: 0.3051 g CO₂, 0.0320 g H₂O.

C₁₂H₆O₄. Ber. C 67.27, H 2.83. Gef. C 66.95, 67.10, H 3.02, 2.89.

Die Strukturdefinition der neuen Oxy-naphthalsäure als des 2-Oxy-derivates der Naphthalin-1.8-dicarbonsäure stützt sich auf ihr Verhältnis zu zwei anderen Oxy-naphthalsäuren, deren Konstitution früher festgestellt wurde und ihr Verhalten bei der Kupplungsreaktion mit Diazobenzolchlorid, wie dies in weiterem eingehend beschrieben wird.

Die beiden anderen isomeren, von uns zu den Vergleichsversuchen über ihre Kupplungsreaktionen angewandten Oxy-naphthalsäuren wurden nach der eben beschriebenen Methode der Kalischmelze aus den betreffenden Sulfo-naphthalsäuren dargestellt. Wir geben im Folgenden eine kurze Beschreibung ihrer Darstellungsmethoden und Eigenschaften an.

3-Oxy-naphthalsäure (II).

Zur Synthese dieser Verbindung dient als Ausgangsprodukt die Naphthalsäure⁶⁾, welche mit rauchender Schwefelsäure bei 90—95⁰ sulfuriert, die 3-Sulfo-naphthalsäure liefert. Die letztere, mit Kaliumhydroxyd verschmolzen, geht in die 3-Oxy-naphthalsäure über.

Das aus Alkohol umkrystallisierte Anhydrid der 3-Oxy-naphthalsäure bildet gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 287⁰.

4-Oxy-naphthalsäure (I).

Die Darstellung der dritten isomeren Oxy-naphthalsäure gewchieht am besten unter Anwendung der Acenaphthen- α -sulfonsäure⁷⁾, die mit Chromsäure oxydiert, in die α -Sulfo-naphthalsäure übergeht. Die letztere wird der Kalischmelze unterworfen.

Das 4-Oxy-naphthalsäure-anhydrid krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 256—257⁰.

⁵⁾ B. **32**, 3283 [1899].

⁶⁾ F. Anselm u. F. Zuckmayer, B. **32**, 3283 [1899].

⁷⁾ Olivieri-Mandalà, R. A. L. **1912**, 785.

Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf die drei isomeren Oxy-naphthalsäuren.

I. 1.8-Phenylpyridazon- α -naphthochinon, $C_{17}H_{10}O_2N_2$ (IX).

Die Kupplungsreaktion der 4-Oxy-naphthalsäure mit Diazobenzolchlorid wurde in schwach alkalischer Lösung in folgender Weise ausgeführt:

Man bereitet $\frac{1}{10}$ -molare Lösungen von Diazobenzolchlorid einerseits und der 4-Oxy-naphthalsäure andererseits: I. In eine Lösung von 0.47 g Anilin in 2.5 g konz. Salzsäure und 30 ccm Wasser bzw. Eis läßt man bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur 5 ccm 10-proz. Natriumnitrit-Lösung nach und nach zufließen. Nach erfolgter Diazotierung setzt man 1.5 g Natriumacetat hinzu und bringt mit Wasser das Lösungsvolumen auf 50 ccm. II. Man löst 1.07 g 4-Oxy-naphthalsäure-anhydrid in 50 ccm 1-proz. Sodalösung. Nun wird die erste Lösung langsam und unter gutem Rühren in die andere eingegossen. Die Kupplungsreaktion tritt sogleich unter Rotfärbung der Lösung und Ausscheiden eines dunkelroten Niederschlages ein. Nach 15 Min. langem Stehen säuert man die Reaktionsflüssigkeit an und filtriert das ausgeschiedene Produkt. Es ist eine rote, in Alkalien mit derselben Farbe lösliche Substanz, die beim Erwärmen mit Säuren oder organischen Lösungsmitteln in einen gelben, in Alkalien unlöslichen Körper übergeht. Wird dieser aber mit starken Alkalien erwärmt, so verwandelt er sich wieder in die erstgenannte rote, alkalilösliche Modifikation. Er löst sich schwer in Ligroin, leichter in Benzol, sehr leicht in Alkohol und Eisessig. Gelbe, ellipsoidförmige, zu Büscheln sternförmig zusammenhaftende, breite Nadeln aus Benzol, bzw. durch Eingießen der Eisessig-Lösung in viel kochendes Wasser. Schmp. 238—240°.

0.1021 g Sbst.: 0.2786 g CO_2 , 0.0367 g H_2O . — 0.1104 g Sbst.: 0.3030 g CO_2 , 0.038 g H_2O . ··· 0.1067 g Sbst.: 10 ccm N (20° , 750 mm).

Es kommen bei der Diskussion der Analysenresultate die aus den drei für ein derartiges Kupplungsprodukt möglichen Strukturbildern abgeleiteten, empirischen Formeln XI, IV und IX in Betracht:

$C_{18}H_{10}O_4N_2$ (XI).	Ber. C 67.91,	H 3.17,	N 8.81.
$C_{17}H_{12}O_4N_2$ (IV).	„ „ 69.84,	„ 4.14,	„ 9.59.
$C_{17}H_{10}O_2N_2$ (IX).	„ „ 74.43,	„ 3.68,	„ 10.22.
	Gef. „ 74.42, 74.85,	„ 4.02, 3.85,	„ 10.53.

Der Vergleich der Analyseergebnisse mit den theoretisch für die drei verschiedenen empirischen Formeln berechneten Prozentzahlen beweist die Richtigkeit der einzigen, und zwar der zuletzt genannten Formel (IX), d. h. derjenigen, die aus dem Strukturschema der als Phenylpyridazon- α -naphthochinon definierbaren Verbindung abgeleitet wird. Endlich wird diese Auffassung durch das Verhalten des Körpers, insbesondere den völligen Mangel an sauren Eigenschaften gestützt.

1.8-Phenylpyridazon- β -naphthochinon, $C_{17}H_{10}O_2N_2$ (X).

Die Kupplung der 2-Oxy-naphthalsäure mit Diazobenzolchlorid wurde in völlig identischer Weise wie die eben beschriebene analoge Reaktion der 4-Oxy-naphthalsäure ausgeführt. Bringt man gleiche Volumina $\frac{1}{10}$ -molarer Lösungen beider reagierenden Stoffe zusammen, so bildet sich ein rotes Produkt von ähnlichen Eigenschaften, wie das oben erwähnte Kupplungsderivat der 4-Oxy-naphthalsäure. Dieser in Alkalien mit dunkelroter Farbe lösliche Körper wandelt sich ebenfalls unter Einwirkung von Säuren bzw.

beim Umkrystallisieren aus organischen Lösungsmitteln in eine alkaliunlösliche, hellerfarbige, orangefarbige Substanz um. Wird die letztere mit Ätzalkalien heiß behandelt, so geht sie wieder in die ursprüngliche, alkalilösliche Modifikation über. Orange- bzw. ziegelrote, glänzende Nadeln aus Ligroin im Gemisch mit Benzol oder aus Eisessig durch Eingießen in siedendes Wasser. Schmp. 201—202°.

0.1154 g Sbst.: 0.3144 g CO₂, 0.0404 g H₂O. — 0.1091 g Sbst.: 0.2973 g CO₂, 0.0384 g H₂O. — 0.1185 g Sbst.: 11.1 ccm N (21°, 746 mm).

C₁₇H₁₀O₂N₂. Ber. C 74.43, H 3.68, N 10.22. Gef. C 74.30, 74.32, H 3.92, 3.94, N 10.41.

Auch in diesem Fall lehrt der Vergleich der Analysenresultate mit den für die drei verschiedenen empirischen Formeln berechneten Prozentzahlen, daß bei der Kupplung der 2-Oxy-naphthalsäure eine weitergehende Umwandlung der ursprünglichen Substanz verbunden mit Verdrängung einer Carboxylgruppe erfolgt. Das Endprodukt der erwähnten Kupplungsreaktion ist also als eine mit dem eben beschriebenen, vom α -Naphthochinon ableitbaren Pyridazon-Derivat isomere Verbindung, und zwar als ein analoger Abkömmling des β -Naphthochinons zu betrachten.

4-Benzolazo-3-oxy-naphthalsäure-anhydrid, C₁₈H₁₀O₄N₂ (XII).

Läßt man das Diazobenzolchlorid auf die 3-Oxy-naphthalsäure in alkalischer Lösung, und zwar in ganz ähnlicher Weise, wie dies bei der Beschreibung der Kupplungsreaktion der 4-Oxy-naphthalsäure angegeben wurde, einwirken, so scheidet sich nach erfolgter Kupplung aus der dunkelroten Lösung beim Ansäuern ein bräunlichrotes Produkt aus. Es ist dies eine in Alkalien leicht lösliche Substanz, die im Gegensatz zu den bereits beschriebenen Kupplungsderivaten der beiden anderen Oxy-naphthalsäuren durch die Einwirkung von Säuren ihre Löslichkeit in Alkalien nicht verliert. Lange, feine, sich verfilzende Nadeln aus Alkohol oder Eisessig. Schmp. 260—261°.

0.1096 g Sbst.: 0.2721 g CO₂, 0.0346 g H₂O. — 0.1186 g Sbst.: 0.2970 g CO₂, 0.0355 g H₂O. — 0.1105 g Sbst.: 9.1 ccm N (21°, 752 mm).

C₁₈H₁₀O₄N₂. Ber. C 67.91, H 3.17, N 8.81. Gef. C 67.71, 68.30, H 3.53, 3.35, N 9.23.

Auf Grund der Analysen und des Verhaltens des beschriebenen Farbstoffes kommt ihm die Zusammensetzung und Konstitutionsformel des 3-Oxy-naphthalsäure-anhydrids zu. Diese letztere Verbindung bildet also das einzige Oxyderivat der Naphthalin-*peri*-dicarbonsäure, welches zur normal, d. h. ohne Verdrängung einer Carboxylgruppe aus dem Naphthalinkern verlaufenden Kupplung mit Diazosalzen, befähigt ist.

Krakau, II. Chem. Institut d. Universität.