

0.3714, 0.3825 g Sbst.: 0.0946, 0.0969 g CO₂, 0.0608, 0.0629 g H₂O. — 0.1922 g Sbst. verloren beim Erhitzen auf 170° 0.0097 g. — 0.2285 g Sbst. verloren beim Erhitzen auf 165° 0.0115 g und gaben 0.1824 g AgCl.

C₂H₅O₄PAg₃ + H₂O. Ber. C 6.71, H 1.97, H₂O 5.04, Ag 60.29.
Gef. „ 6.95, 6.91, „ 1.83, 1.84, „ 5.04, 5.03, „ 60.08.

Bei der Verarbeitung der Pyrophosphorsäure wurde jedes Erhitzen vermieden, um die Zersetzung etwa gebildeter unbeständiger Verbindungen zu verhüten. Es wurde auch hier das oben genannte Silbersalz in einer Ausbeute erhalten, die die Entstehung der Äthylphosphorsäure nach dem Verdünnen mit Wasser als Hauptprodukt wahrscheinlich macht. Immerhin ist es möglich, daß schwerlösliche Bariumsalze von Äthylpyrophosphorsäuren entstanden sind; ein schwer löslicher, amorpher Niederschlag wurde beobachtet, aber wegen der geringen Menge nicht untersucht¹¹⁾.

385. Rudolf Lesser, Erich Kranepuhl und Georg Gad: Die Konstitution des Naphthalins und seiner Derivate¹⁾.

(Eingegangen am 3. Juli 1925.)

Die Frage nach der Konstitution des Naphthalins, die lange Zeit zugunsten der Erlenmeyer-Graebeschen symmetrischen Formel I entschieden zu sein schien, ist in den letzten Jahren unter neuen Gesichtspunkten wiederholt erörtert worden, ohne daß jedoch eine Übereinstimmung der verschiedenen Ansichten erzielt werden konnte. v. Auwers²⁾ hat aus seinen spektrochemischen Untersuchungen den Schluß gezogen, daß den Beobachtungen am besten die — wohl zuerst von H. Erdmann³⁾ aufgestellte — asymmetrische Formel II Rechnung trägt, die er freilich später dahin interpretiert, daß ein Hin- und Herpendeln zwischen zwei Lagen — Doppelbindung einmal 2.3, das andere Mal 6.7 — stattfindet und die Asymmetrie somit nur eine scheinbare sei, die nur in den Derivaten zu einer wirklichen werden könne. Demgegenüber hält v. Weinberg⁴⁾ an der durch die Formel I ausgedrückten symmetrischen Struktur fest und zieht hierfür — abgesehen von seinen motochemischen Betrachtungen — die Erfahrungen der Azofarben-Industrie heran. Willstätter⁵⁾ endlich ist auf Grund seiner Hydrierungsversuche der Meinung, daß die Konstitution des Naphthalins durch eine einzige Formel überhaupt nicht befriedigend gedeutet werden könne.

Bei dieser Sachlage glaubten wir eine Entscheidung bzw. eine Klärung der Frage experimentell herbeiführen zu können, wenn es uns gelang, in irgendeinem Naphthalin-Derivat die Lage der Doppelbindungen eindeutig

¹¹⁾ Langheld, B. 44, 2082 [1911]; Balarew, J. pr. [2] 104, 371 [1922].

¹⁾ E. Kranepuhl: Über die Konstitution der 2.3-Oxy-naphthoesäure, zugleich ein Beitrag zur Konstitution des Naphthalins. Dissertat., Berlin 1925. Die Versuche über die Dioxy-naphthaline wurden gemeinsam mit Hrn. Gad gemacht. Für gütige briefliche Bemerkungen zu der Arbeit des Hrn. Kranepuhl spreche ich Hrn. v. Auwers auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus. Ich werde auf dieselben im Lauf der Abhandlung noch zurückkommen.
Lesser.

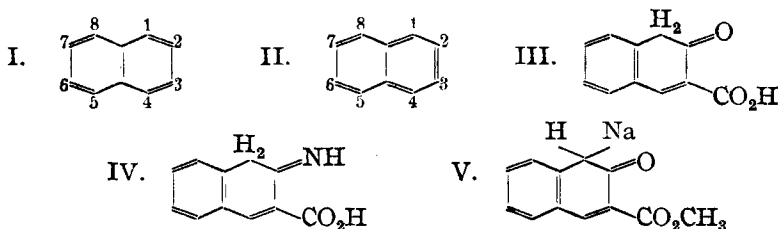
²⁾ v. Auwers und Frühling, A. 422, 206 [1921]; v. Auwers und Krollpfeiffer, A. 430, 243 [1923].

³⁾ A. 275, 191 [1893]. ⁴⁾ B. 54, 2168 [1921]; ferner B. 52, 1501 [1919].

⁵⁾ Willstätter und Seitz, B. 56, 1407 [1923].

festzustellen, was bisher nicht der Fall ist⁶⁾. Wir wählten zu diesem Zweck die im letzten Jahrzehnt zu größter technischer Wichtigkeit gelangte 2.3-Oxy-naphthoesäure, die seit ihrer Entdeckung durch ihre auffällige gelbe Farbe die Aufmerksamkeit erregt hat, in der Hoffnung, auch für letztere gleichzeitig eine Erklärung zu finden, da die von Möhlau⁷⁾ schon vor längerer Zeit dafür gegebene aus verschiedenen Gründen nicht befriedigt.

Möhlau faßt die 2.3-Oxy-naphthoesäure als eine 1.2-Dihydro-2-keto-3-naphthoesäure (III) und die ebenfalls gelb gefärbte 2.3-Amino-naphthoesäure als 1.2-Dihydro-2-ketimido-3-naphthoesäure (IV) auf. Nach ihm führt dementsprechend Ersatz des Wasserstoffs in der kern-gebundenen Hydroxylgruppe oder in beiden salz-bildenden Gruppen unter Aufhebung der chinoiden Bindung zu farblosen Körpern, während er dem Widerspruch zu seiner Formulierung der Säure, der in der Löslichkeit des Methyl-esters der 2.3-Oxy-naphthoesäure mit gelber Farbe in Alkalien liegt, dadurch zu begegnen versuchte, daß er dem Natriumsalz die Konstitution V zuschrieb. Diese letztere Annahme konnten wir, abgesehen davon, daß eine Bindung des Alkalimetalls an Kohlenstoff in solchen Salzen nach unseren heutigen Anschauungen von vornherein unwahrscheinlich ist, bestimmt als unrichtig nachweisen. Es gelang uns, eine ganze Reihe von sämtlich gelb



gefärbten Salzen nicht nur dieses, sondern auch des 1-Brom-2.3-oxy-naphthoesäure-methyl-esters in reinem Zustand zu isolieren, die sich als ganz beständige Verbindungen erwiesen, was natürlich ausgeschlossen wäre, wenn nach der Möhlauschen Annahme Brom und Metall an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind. Dagegen konnten wir die Schlußfolgerung von Möhlau bestätigen, daß bei Ersatz des Wasserstoffatoms in der kern-gebundenen Hydroxylgruppe oder in beiden salz-bildenden Gruppen durch irgendeine andere Gruppe⁸⁾ ausnahmslos farblose Körper entstehen, daß also die gelbe Farbe durch eine mit der ersten zusammenhängende chinoide Konstitution bedingt sein muß. Farblos sind die Acetyl-, Benzoyl-, Carboxymethyl-⁹⁾-oxy-naphthoesäuren, und auch die Methoxy-naphthoesäure, die als schwach gelbliche Substanz¹⁰⁾ beschrieben wird, konnte nach sorgfältiger Reinigung rein weiß erhalten werden. Ein interessanter Beleg hierfür ergab sich ferner bei der Darstellung des 2.3-Acetoxy- und des 1-Brom-2.3-acetoxy-naphthoesäure-amids. Das Reaktions-

⁶⁾ mit einziger Ausnahme des 2.6-Naphthochinons; doch kommt diesem Fall darum keine Bedeutung zu, weil schon beim Reduktionsprodukt, dem 2.6-Dioxy-naphthalin, die Lage der Doppelbindungen wieder zweifelhaft wird.

⁷⁾ B. **28**, 3100 [1895]; etwas abgeändert von H. Meyer, M. **22**, 792 [1901].

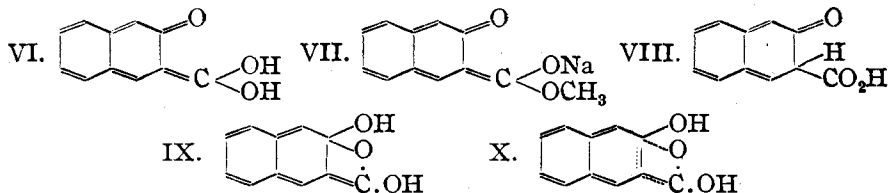
⁸⁾ für die er damals nur wenige Beispiele anführen konnte.

⁹⁾ E. Fischer und Hoesch, A. **391**, 355 [1912].

¹⁰⁾ v. Auwers und Frühling, A. **422**, 197 [1912].

produkt der Einwirkung von Ammoniak auf das entsprechende Säurechlorid ließ sich nämlich in zwei Isomeren zerlegen, von denen sich das farblose als die *O*-Acetyl-, die gelblich gefärbte beständigere als die *N*-Acetylverbindung des 2.3-Oxy- bzw. 1-Brom-2.3-oxy-naphthoesäure-amids erwies. Umgekehrt gibt es zwar absolut farblose Derivate der 2.3-Oxy-naphthoesäure mit freier Hydroxylgruppe, wie das Anilid und das *N*-Methyl-anilid, doch sind die Salze dieser und aller Verbindungen mit freier Hydroxylgruppe stets gelb gefärbt. Nicht nur gelb, sondern tief orange-rot ist das Kaliumsalz des orangegelben [2.3-Oxy-naphthyl]-phenyl-ketons, welch letzteres durch Einwirkung von 2.3-Acetoxy-naphthoesäure-chlorid auf Benzol mittels Aluminiumchlorids dargestellt wurde.

Fehlt somit bei der Möhlauschen Formulierung der Säuren jede Erklärung für die gelbe Farbe der Salze, so wird diese damit hinfällig, und als richtig bleibt nur die Annahme einer chinoiden Bindung übrig. Diese kann nun, nachdem sie zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 (I) nicht mehr zulässig ist, ausschließlich zwischen die Kohlenstoffatome 2 und 3 (II) verlegt werden, und es fragt sich nur, wie man die gelbgefärbten Derivate formulieren soll. Wir selbst haben zunächst, wie wir erst nach Abschluß der Arbeit fanden, in Übereinstimmung mit einer bald nach Möhlau von Armstrong¹¹⁾ — freilich ohne experimentelle Belege — aufgestellten Konstitutionsformel für die freie Säure eine chinoiden Bindung wie in VI und dementsprechend für die Salze des Esters wie in VII angenommen. Dagegen spricht unsere



Beobachtung, daß das grüngelb gefärbte Silbersalz des Oxy-naphthoesäurenitrils mit Jodmethyl das Nitril der 2.3-Methoxy-naphthoesäure bildet. Denn man weiß zwar, daß Alkalisalze eine verschiedene Konstitution von den mit ihrer Hilfe dargestellten Alkylderivaten besitzen können, dagegen hat man, soweit wir sehen, gerade bei Silbersalzen solche Umlagerungen bisher ausgeschlossen¹²⁾. Hr. v. Auwers¹³⁾ hat andererseits eine Formulierung wie in VIII vorgeschlagen, wie sie Willstätter¹⁴⁾ für das Hydrojuglon angenommen hat, die aber die gelbe Farbe der Salze unerklärt läßt. Nun hat kürzlich Anschütz¹⁵⁾ in einer Arbeit über die Umlagerung der *O*- und *N*-Acetyl-salicylsäure-amide die gelbe Farbe der Salze der letzteren unter Annahme einer Konstitutionsformel zu erklären versucht, nach der die Oxy-naphthoesäure wie in IX zu schreiben wäre oder auch unter Einführung von Nebenvalenzen (gestrichelt) wie in X. Diese Auffassung scheint uns die zur Zeit wahrscheinlichste zu sein, und wir finden, daß die bisherigen

¹¹⁾ P. Ch. S. 12, 42 [1896].

¹²⁾ Auf einige Ausnahmen von dieser Regel hat uns Hr. v. Auwers freundlichst aufmerksam gemacht; siehe B. 54, 1738 [1921], 57, 1098 [1924]. Eine solche Ausnahme erscheint aber in unserem Fall äußerst unwahrscheinlich.

¹³⁾ S. Ann. 1. ¹⁴⁾ Willstätter und Wheeler, B. 47, 2796 [1914].

¹⁵⁾ Anschütz und Mitarbeiter, A. 442, 27 [1925].

Beobachtungen damit in bestem Einklang stehen. Die Stärke der Nebenvalenzen ist von der Natur der Substituenten in der Carboxylgruppe abhängig und sinkt z. B. in dem farblosen Anilid und dem farblosen basischen Natriumsalz der freien Oxy-naphthoesäure auf Null oder nahe an diesen Betrag, während die Derivate, bei denen der Wasserstoff der kern-gebundenen Hydroxylgruppe durch irgendeine andere Gruppe ersetzt ist, einfach nach Formel II zu schreiben sind.

Wie man sich aber auch zu dieser Frage stellen möge — und es ist sicher, daß wir heute, wo wir noch keine festbegründeten Vorstellungen von dem Wesen der Valenz haben, von einer definitiven Lösung weit entfernt sind —, die Folgerung bleibt auf alle Fälle unberührt, daß in der 2.3-Oxy-naphthoesäure und in vielen ihrer Derivate eine Doppelbindung zwischen der Hydroxyl- und der Carboxylgruppe, also zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 der Formel II liegt. Damit ist aber zum ersten Mal experimentell die Lage sämtlicher Doppelbindungen in Abkömmlingen des Naphthalins, und zwar im Sinne der asymmetrischen Formulierung festgestellt worden.

Wir möchten nun an einigen Beispielen zeigen, wie sich aus dieser Erkenntnis Erklärungsmöglichkeiten für eine Anzahl von anscheinend rätselhaften Beobachtungen und Anhaltspunkte zur Lösung der Konstitutionsfrage bei anderen Naphthalin-Derivaten ergeben.

In allen Naphthalin-Formeln befindet sich, wenn man von den zentrischen absieht, die in ihrer bisherigen Gestalt ja nur ein Verlegenheitsprodukt darstellen, je eine Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 1.2 und 3.4 (I) bzw. 5.6 und 7.8 (II). Es kann nicht bezweifelt werden, daß im β -Naphthol eine Doppelbindung zwischen dem Kohlenstoffatom 7 (vergl. II), das die Hydroxylgruppe trägt, und dem Kohlenstoffatom 8 liegt, da jeder Substituent eines zweiten Wasserstoffatoms zuerst an das benachbarte Kohlenstoffatom 8 tritt und der Übergang in das β -Naphthochinon über das 8-Nitroso- und 8-Amino-7-naphthol einen weiteren Beweis dafür liefert. Wir schreiben also aus später zu erwähnenden Gründen der 2.1-Oxy-naphthoesäure die zugrunde liegende Naphthalin-Formel II zu (OH:CO₂H = 7:8). Aus dieser entsteht nun die 2.3-Oxy-naphthoesäure durch Erhitzen unter Druck auf Temperaturen über 250⁰, und es erscheint begreiflich, daß mit dieser Umlagerung der Carboxylgruppe auch eine Umlagerung der Doppelbindungen verbunden ist. Man kann daher wohl in einem einkernig substituierten Naphthalin-Derivat die Lage einer Doppelbindung zwischen zwei Substituenten in β_1 , β_2 -Stellung als eine sozusagen erzwungene betrachten — bei der 2.3-Oxy-naphthoesäure durch hohen Druck und hohe Temperatur hervorgerufen — und daraus das Bestreben dieser Verbindungen erklären, in chinoid gebundene Körper überzugehen.

Nun ergibt sich auch eine Erklärung für die erfolglosen Versuche¹⁶⁾, das 2.3-Dioxy-naphthalin zum entsprechenden Chinon zu oxydieren, indem nämlich ersteres die Konstitution nach Formel II besitzt (OH:OH = 6:7), also ohne vollständige Umlagerung der Doppelbindungen, die bei den milden Bedingungen, unter denen solche Oxydationen vorgenommen werden, un-

¹⁶⁾ Marckwald, A. 274, 344 [1893], 279, 1 [1894]; Zincke und Fries, A. 334, 342 [1904].

wahrscheinlich ist, kein Chinon liefern kann¹⁷⁾. Auch der auffallende Befund von Willstätter und seinen Mitarbeitern¹⁸⁾, daß unter bestimmten Bedingungen die Hydrierung des Naphthalins mit Platinmohr als Katalysator einmal zum Tetralin, das andere Mal zum Dekahydro-naphthalin führt, findet nun eine befriedigende Deutung. Willstätter macht die Annahme, daß bei der Perhydrierung des Naphthalins zunächst eine Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen an die Kohlenstoffatome 1 und 5, also in beiden Kernen, stattfindet. Eine solche Anlagerung von Wasserstoff ist aber, von welcher Naphthalin-Formel (I oder II) man auch ausgehen mag, ohne weitgehende Umlagerung der Doppelbindungen, für die ein Grund nicht ersichtlich ist, nicht möglich. Viel einfacher scheint es daher, unter Zugrundelegung der Auwersschen Naphthalin-Formel (II) anzunehmen, daß bei der Hydrierung zum Tetralin nur die Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 5 und 6 und 7 und 8, bzw. zunächst die konjugierte Doppelbindung zwischen 5 und 8¹⁹⁾ aufgehoben wird, indem der übrigbleibende Benzolkern der weiteren Aufnahme von Wasserstoff großen Widerstand entgegengesetzt, daß dagegen bei der Perhydrierung die Anlagerung von Wasserstoff bei den Kohlenstoffatomen 2 und 3 (II) beginnt. Wie man sieht, hinterbleibt dann ein ringförmiges Gebilde mit lauter konjugierten Doppelbindungen, und es findet daher vollständige Hydrierung statt, ohne daß, wie Willstätter hervorhebt, und wie nicht anders zu erwarten war, ein faßbares Zwischenprodukt entsteht.

Diese Erklärung des Verlaufes der Perhydrierung des Naphthalins findet auch eine Stütze in dem eigentümlichen Verhalten der 2.3-Oxy-naphthoesäure selbst bei der Hydrierung nach Weil²⁰⁾, nämlich bei Behandlung mit Natrium-amalgam in borsaurer Lösung, das seinerseits nur durch eine chinoide Konstitution derselben verständlich wird. Während andere o-Oxy-carbonsäuren die entsprechenden Oxy-aldehyde liefern, entsteht aus der 2.3-Oxy-naphthoesäure Tetrahydro-naphthalin-2-aldehyd. Auch hier muß die Anlagerung von Wasserstoff zunächst bei den Kohlenstoffatomen 2 und 3 (IX bzw. X) stattfinden, während die Umlagerung der Doppelbindungen wahrscheinlich durch die Eliminierung der Hydroxylgruppe infolge von Wasser-Abspaltung bedingt ist, die natürlich eine erhebliche Verschiebung des Gleichgewichts im Molekül hervorruft.

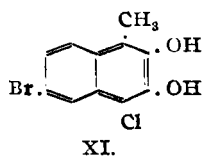
Nachdem wir so den Beweis geliefert zu haben glauben, daß die asymmetrische Formulierung des Naphthalins auf die 2.3-Oxy-naphthoesäure und ihre Derivate tatsächlich zutrifft, und weiterhin gezeigt haben, daß mit ihrer Hilfe bisher unaufgeklärte Beobachtungen befriedigend gedeutet werden

¹⁷⁾ Die Darstellung eines 1-Methyl-4-chlor-6-brom-2.3-naphthochinon durch Fries und Empson, B. 42, 3375 [1909], beweist nur, daß das entsprechende komplizierte Dioxy-naphthalin-Derivat entweder die Konstitution XI schon besitzt, oder daß unter dem Einfluß der eigenartigen Darstellungsmethode — sie erhitzen u. a. mit Eisessig, also auf 120° — eine Umlagerung der Doppelbindungen stattgefunden hat.

¹⁸⁾ Willstätter und Hatt, B. 45, 1480 [1912]; Willstätter und King, B. 46, 534 [1913]; Willstätter und Seitz, B. 56, 1388 [1923].

¹⁹⁾ Das 1.4- (bzw. 5.8-) Dihydro-naphthalin ist, wie Straus und Lemmel, B. 46, 232 und 1051 [1913], nachgewiesen haben, das Primärprodukt.

²⁰⁾ Weil und Ostermaier, B. 54, 3217 [1921]; Weil und Heerdt, B. 55, 224 [1922].



können, erhebt sich die Frage, ob sie — abgesehen vom Naphthalin selbst — für alle seine Derivate gilt. Obwohl unser experimentelles Material nicht ausreicht, eine bestimmte Antwort darauf zu geben, so möchten wir einstweilen annehmen, daß die einkernig substituierten Derivate des Naphthalins die asymmetrische Lage der Doppelbindungen aufweisen und daß z. B. der 2.1-Oxy-naphthoesäure die Naphthalin-Formel II und nicht I zukommt, da die 2.3-Oxy-naphthoesäure, die aus jener entsteht, sonst eine ganz isolierte Stellung einnehmen würde. Wir glauben auch, daß die Resultate der Auwerschen spektrochemischen Untersuchungen für diese Auffassung sprechen. Andererseits sind die Weinbergschen Argumente zugunsten der symmetrischen Naphthalin-Formel durchaus überzeugend. Sie sind aber sämtlich dem Verhalten zweikernig symmetrisch substituierter Naphthalin-Derivate wie der Naphthylendiamine, der Dioxy-naphthaline usw. entnommen, und man ist daher zu dem auch durchaus plausiblen Schluß berechtigt, daß bei solchen Derivaten unter dem Einfluß zweier symmetrisch gebundener Substituenten sich ein Gleichgewicht in den Bindungsverhältnissen in beiden Kernen einstellt. Denn die Lage der Doppelbindungen ist ja, wie aus ihrer Verschiebung bei der Umlagerung der 2.1- in die 2.3-Oxy-naphthoesäure hervorgeht, keine unabänderlich feste, sondern eine von den verschiedensten Faktoren abhängige und durch diese veränderte. Man darf nur kein Oszillieren der Doppelbindungen ohne äußeren Anlaß — wenigstens nicht in den Derivaten — annehmen, das durch keine Beobachtungen gerechtfertigt ist, und gegen das Marckwald²¹⁾ schon vor langer Zeit gewichtige Gründe geltend gemacht hat.

Wir haben nun versucht, einen direkten Beweis für die symmetrische Lage der Doppelbindungen im 2.7-Dioxy-naphthalin zu liefern, indem wir die vollständige Gleichheit der Hydroxylgruppen in beiden Kernen zeigten, die durch die Weinbergschen Argumente schon indirekt erwiesen war. Zu diesem Zweck führten wir in die beiden Hydroxylgruppen in verschiedener Reihenfolge zwei verschiedene Acylreste ein, und zwar den Benzoyl- und den Acetyl-Rest einerseits und den Benzoyl- und den Diphenyl-carbaminsäure-Rest, $\text{CO.N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, andererseits. Das heißt, wir stellten einmal die Monoacetylverbindung dar und benzoilylierten diese, das andere Mal die Monobenzoylverbindung und acetylierten diese. Beide Endprodukte — das 2.7-Acetyl-benzoyl-dioxy-naphthalin — erwiesen sich als absolut identisch, und dasselbe war der Fall bei dem 2.7-Dioxy-naphthalin-Derivat, bei dem in verschiedener Reihenfolge der Benzoyl- und der Diphenyl-carbaminsäure-Rest eingeführt worden waren. Da alle diese Operationen in der Kälte verliefen (mit einziger Ausnahme der Acetylierung der Monobenzoylverbindung), so hätte sich eine asymmetrische Lage der Doppelbindung, also eine Verschiedenheit der beiden Hydroxylgruppen, wohl bemerkbar machen müssen. Aus der Gleichheit der Hydroxylgruppen im 2.7-Dioxy-naphthalin folgt aber ohne weiteres die Gleichheit dieser Gruppen im 2.6- und 1.5-Dioxy-naphthalin, da diese Naphthalin-Derivate noch eine Symmetrie-Ebene mehr als jenes besitzen.

Wir fassen die Resultate unserer Untersuchung dahin zusammen, daß alle drei eingangs erwähnten Anschauungen über die Bindungsverhältnisse im Naphthalin-Molekül, d. h. in seinen Substitutionsprodukten, zu Recht

²¹⁾ loc. cit.

bestehen. Denn wenn die Auwerssche Formulierung — in der asymmetrischen Auffassung — für die einkernig substituierten Derivate, die Weinbergsche, d. h. die symmetrische Erlenmeyer-Graebesche, für die zweikernig symmetrischen Derivate mit gleichen Substituenten gilt²²⁾, so ist damit die Richtigkeit der Willstätterschen Ansicht erwiesen, daß eine Naphthalin-Formel nicht allen Beobachtungen gerecht wird. Im übrigen betonen wir, daß für jedes Derivat erst die Lage der Doppelbindungen festgestellt werden muß²³⁾, da sicher keine scharfen Grenzen, sondern wie überall in der Natur allmähliche Übergänge dabei vorhanden sein werden. Es zeigt sich, daß nicht die Aufstellung einer Naphthalin-Formel das wesentliche ist — dasselbe gilt für alle anderen aromatischen Ringsysteme —, sondern daß nur aus der experimentellen Aufklärung der Bindungsverhältnisse in den einzelnen Naphthalin-Derivaten ein zuverlässiges Material für das Verständnis des Ringsystems des Naphthalins bzw. der aromatischen Körper im allgemeinen gewonnen werden kann, wobei natürlich unsere Vorstellungen vom Wesen der Valenz von ausschlaggebender Bedeutung sein werden.

Beschreibung der Versuche.

I. Derivate der 2,3-Oxy-naphthoesäure.

Die technische 2,3-Oxy-naphthoesäure wurde über den leicht darstellbaren und rein zu erhaltenen, oft beschriebenen Methylester vom Schmp. 75—76° (korr.)²⁴⁾ gereinigt²⁵⁾. Die daraus durch Verseifen mit Natronlauge dargestellte und nochmals aus Eisessig kristallisierte Säure schmilzt bei 222—223° und ist deutlich gelb gefärbt. Von manchen früheren Beobachtern wird sie als „nahezu rein weiß“²⁶⁾ oder als „ganz weiße Säure“²⁷⁾ beschrieben. Der Grund dieser unrichtigen Angabe ist wahrscheinlich der, daß die Säure, aus alkalischer Lösung in der Kälte ausgefällt, wirklich fast farblos erscheint und, über Phosphorpentoxyd bei Zimmertemperatur getrocknet, sich nur ganz schwach gelblich färbt. Trocknet man diese Säure dagegen bei Wasserbad-Temperatur oder fällt sie aus heißer alkalischer Lösung, so ist sie deutlich gelb gefärbt. Man könnte eine nichtchinoide und eine chinoide Form bzw. ein von der Temperatur abhängiges wechselndes Gemisch beider Formen annehmen, doch ist wohl eher an einen verschiedenen Aggregatzustand zu denken, da die Säure aus kaltem Aceton oder Alkohol ebenfalls in deutlich gelben Krystallen herauskommt.

Das

2,3-Oxy-naphthoesäure-chlorid

hat bereits H. Meyer²⁸⁾ mittels Thionylchlorids dargestellt und dafür wohl versehentlich den Schmelzpunkt 192° angegeben. Wir fanden ihn bei 95—96°. Ob die gelbe Farbe eine Eigenfarbe oder durch geringe Verunreinigungen hervorgerufen ist, ließ sich nicht feststellen, da beim Umkrystallisieren aus Benzin leicht Zersetzung eintritt. (Ber. Cl 17.12. Gef. Cl 17.17.)

²²⁾ Das Naphthalin selbst kann vielleicht im Sinne beider Formulierungen reagieren. Jedenfalls läßt sich, wie gezeigt wurde, das Verhalten bei der Hydrierung am einfachsten durch die asymmetrische Lage der Doppelbindungen erklären.

²³⁾ wobei auch noch andere Lagen der Doppelbindungen in Frage kommen können. Wir erinnern an die Arbeiten von C. K. Ingold, bes. Challenor und Ingold, Soc. 123, 2066 [1923].

²⁴⁾ Sämtliche angegebenen Schmelzpunkte sind korrigierte; siehe B. 56, 968, Anm. 19 [1923].

²⁵⁾ Über andere Reinigungsmethoden siehe z. B. Strobach, B. 34, 4143 [1901], und Helfer, Helv. 6, 785 [1923].

²⁶⁾ Strobach, loc. cit. ²⁷⁾ Robertson, J. pr. [2] 48, 534 [1894].

²⁸⁾ M. 22, 791 [1901].

Das

2.3-Oxy-naphthoesäure-amid,

das Rosenberg²⁹⁾ durch Erhitzen des Äthylesters mit Ammoniak im Einschlußrohr erhalten hat, bereiteten wir durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die Benzol-Lösung des Chlorids (20 g Chlorid in 100 ccm Benzol). Da das rotgelbe Reaktionsprodukt sich durch direktes Umkrystallisieren nur schwierig reinigen läßt, so wurde es nach dem Trocknen mit 1-proz. kalter Natronlauge digeriert und aus der filtrierten Lösung durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig oder Alkohol erhält man gelbe Nadeln vom Schmp. 217—218° (Rosenberg: 185°; Meyer, loc. cit.: 188°). (Ber. N 7.49. Gef. N 7.43.) Ausbeute 12 g reines Amid.

Die ebenfalls bekannte³⁰⁾

2.3-Acetoxy-naphthoesäure

wird am besten und in fast quantitativer Ausbeute erhalten, wenn man zu einer siedenden Lösung der Säure in der 1 $\frac{1}{2}$ -fachen bis doppelten Menge Essigsäure-anhydrid 1 Tropfen konz. Schwefelsäure setzt und kurze Zeit weiter kocht. Die ausgeschiedene Säure ist nach dem Absaugen und Waschen mit etwas Eisessig rein. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten wir farblose Nadeln vom Schmp. 184—186° (Gradenwitz und Anschütz: 176—174°).

Die

2.3-Benzoyloxy-naphthoesäure

wurde durch Schüttele'n einer eiskalten Lösung der Oxy-naphthoesäure in 20-proz. Natronlauge mit der berechneten Menge Benzoylchlorid dargestellt und durch Krystallisation aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 208 bis 209° erhalten.

0.1631 g Sbst.: 0.4436 g CO₂, 0.0654 g H₂O.

C₁₈H₁₃O₄ (292). Ber. C 74.0, H 4.11. Gef. C 74.2, H 4.48.

O- und N-Acet-2.3-oxy-naphthoesäure-amid³¹⁾.

11.5 g Acetoxy-naphthoesäure werden in einer Suspension von 50 ccm Benzol mit 6 g Thionylchlorid bis zur Lösung unter Rückfluß gekocht. Nach Verdünnen mit Benzol erhält man durch Sättigen mit trockenem Ammoniakgas unter Eiskühlung ein fast farbloses Reaktionsprodukt, das sich nach Absaugen, Auswaschen mit Wasser und Trocknen mittels Acetons in zwei Verbindungen zerlegen läßt. Zunächst krystallisieren lange, farblose Nadeln aus, während sich aus der eingengteten Mutterlauge schwach gelbliche Tafeln ausscheiden. Die Nadeln (6.3 g) färben sich beim Erhitzen von etwa 160° an gelblich und schmelzen unscharf zwischen 180 und 190°, in ein auf 180° erhitztes Bad gebracht, dagegen ziemlich scharf bei 185°.

0.1845 g Sbst.: 0.4605 g CO₂, 0.0814 g H₂O. --- 0.1859 g Sbst.: 9.7 ccm N (19°, 759 mm).

C₁₈H₁₁O₃N (229). Ber. C 68.12, H 4.8, N 6.1. Gef. C 68.09, H 4.93, N 6.09.

²⁹⁾ B. 25, 3635 [1892].

³⁰⁾ Gradenwitz, B. 27, 2624 [1894]; Anschütz, A. 367, 253 [1909].

³¹⁾ In dem von Anschütz, A. 367, 254 [1909], als „gelbgrüne, körnige, krystallinische Massen“ vom Schmp. 192° beschriebenen 2.3-Acetoxy-naphthoesäure-amid liegt sicher ein Gemisch der beiden Isomeren vor.

Auch für die aus der Aceton-Mutterlauge des farblosen 2.3-Acetoxy-naphthoesäure-amids krystallisierenden schwach gelblichen Tafeln ergeben sich die gleichen Analysenwerte. Die Tafeln sind in Alkohol und Aceton leichter, in Eisessig schwerer löslich als die Nadeln. Die aus Eisessig krystallisierte Verbindung hat den Schmp. 203—205°.

0.1810 g Sbst.: 0.45 g CO₂, 0.0854 g H₂O. — 0.1943 g Sbst.: 10.2 ccm N (18°, 760 mm).

Gef. C 68.10, H 5.18, N 6.17.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die farblosen Nadeln das Primärprodukt, das *O*-Acetyl-amid darstellen, das große Neigung zeigt, sich in das beständigere *N*-Acetyl-amid umzulagern, eine Eigenschaft, die sich schon durch den unscharfen Schmelzpunkt beim allmählichen Erhitzen bemerkbar macht, indem nämlich eine teilweise, freilich nie vollständige Umlagerung bei der entsprechenden Temperatur eintritt³²⁾. Eine teilweise Umlagerung beobachtet man ferner beim Umkrystallisieren der farblosen Nadeln aus Alkohol, eine vollständige dagegen, wenn man ihre Eisessig-Lösung längere Zeit (etwa 1 Stde.) unter Rückfluß kocht. Die Acetylierung des freien Oxy-naphthoesäure-amids in Pyridin-Lösung mittels Acetylchlorids ergibt, wie zu erwarten war, das farblose *O*-acetylierte Amid. Beide Isomeren gehen mit Essigsäure-anhydrid in dieselbe Diacetylverbindung über, die man auch aus dem Amid der Oxy-naphthoesäure direkt erhält.

Zur Darstellung des

O- und *N*-Diacetyl-2.3-oxynaphthoesäure-amids

wird das *O*- oder *N*-acetylierte Amid bzw. das freie Amid der Oxy-naphthoesäure mit der ca. 6-fachen Menge Essigsäure-anhydrid kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich lange, farblose Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 159—160° schmelzen.

0.1555 g Sbst.: 0.3783 g CO₂, 0.0671 g H₂O. — 0.1797 g Sbst.: 8.1 ccm N (19°, 759 mm).

C₁₅H₁₃O₄N (271). Ber. C 66.42, H 4.8, N 5.16. Gef. C 66.37, H 4.83, N 5.26.

Die entsprechenden Derivate der 1-Brom-2.3-oxynaphthoesäure und der 1-Brom-2.3-acetoxy-naphthoesäure sind nach ihrer Darstellungsweise und ihrem Verhalten den bisher beschriebenen Oxy-naphthoesäure- und Acetoxy-naphthoesäure-Verbindungen durchaus ähnlich.

Die

1-Brom-2.3-acetoxy-naphthoesäure

wird aus der 1-Brom-2.3-oxynaphthoesäure³³⁾ vom Schmp. 241—242° genau wie die Acetoxy-naphthoesäure gewonnen. Aus Eisessig krystallisiert sie in farblosen Tafeln, die bei 183° schmelzen.

0.1495 g Sbst.: 0.2749 g CO₂, 0.0400 g H₂O. — 0.1966 g Sbst.: 0.1178 g AgBr. C₁₃H₉O₄Br (309). Ber. C 50.48, H 2.9, Br 25.89. Gef. C 50.17, H 2.99, Br 25.5.

Analog der Darstellung des Acetoxy-naphthoesäure-amids erhält man aus der 1-Brom-2.3-acetoxy-naphthoesäure das

³²⁾ Solche Wanderungen von Acylgruppen sind namentlich von v. Auwers und seinen Mitarbeitern in den letzten Jahrzehnten untersucht und aufgeklärt worden. Über ähnliche Verhältnisse beim Salicylamid vergl. McConnan und Titherley, Soc. 89, 1318 [1906], und die schon im theoretischen Teil erwähnte neueste Arbeit von Anschütz und Mitarbeitern.

³³⁾ Gradenwitz, B. 27, 2622 [1894].

1-Brom-2.3-*O*-acet-oxynaphthoesäure-amid,

aber nur in einer Form, die auch durch Umkrystallisieren aus Aceton nicht zerlegt werden kann. Es sind farblose Nadeln vom Schmp. 204—206°, die also das *O*-acetylierte Amid darstellen. Trotzdem ist dies nicht der Schmelzpunkt dieser Acetylverbindung, da man von ca. 180° an, ohne daß aber die Substanz weich wird, deutlich und immer stärker werdende Gelbfärbung bemerkt, die nur durch eine unterhalb des eigenen Schmelzpunktes erfolgende Umlagerung in das *N*-acetylierte Isomere erklärt werden kann, welches letztere man in der weiterhin beschriebenen Weise rein erhält.

Analyse der Nadeln.

0.2146 g Sbst.: 0.3976 g CO₂, 0.0652 g H₂O. — 0.1906 g Sbst.: 7.4 ccm N (17.5°, 761 mm).

C₁₃H₁₀O₃NBr (308). Ber. C 50.64, H 3.24, N 4.54, Br 25.97.
Gef. „ 50.55, „ 3.4, „ 4.56, „ 25.91.

1-Brom-2.3-*N*-acet-oxynaphthoesäure-amid.

Die vollständige Umlagerung der farblosen *O*-acetylierten in die *N*-acetylierte Verbindung erfolgt wie beim Amid der Acetoxy-naphthoesäure durch längeres Erhitzen in Eisessig, außerdem aber, wie schon erwähnt, durch bloßes Erhitzen auf 206°. Die so erhaltenen gelben Nadeln lassen sich aus Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol unverändert umkrystallisieren und schmelzen bei 204—206°.

0.1830 g Sbst.: 0.3374 g CO₂, 0.0559 g H₂O. — 0.1248 g Sbst.: 4.5 ccm N (18°, 761 mm).

Gef. C 50.3, H 3.36, N 4.2.

Zur Darstellung des freien

1-Brom-2.3-oxynaphthoesäure-amids

wurden 1 Mol. des feingepulverten *O*-acetylierten Amids in 2 Mol. einer 10-proz. methylalkoholischen Kalilauge in der Kälte eingetragen und verschlossen 24 Stdn. stehengelassen. Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt man das freie Amid mit Salzsäure und erhält es nach dem Umkrystallisieren aus Aceton oder Eisessig in gelben Tafeln vom Schmp. 258—259°.

0.1835 g Sbst.: 8.4 ccm N (19°, 765 mm). — 0.1984 g Sbst.: 0.1401 g AgBr.

C₁₁H₉O₂NBr (266). Ber. N 5.28, Br 30.08. Gef. N 5.37, Br 30.05.

2.3-*O*-Acet-oxynaphthoesäure-nitril.

3 g *O*-Acet-oxynaphthoesäure-amid werden mit 6 g Thionylchlorid etwa 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das überschüssige Thionylchlorid wird im Vakuum über Ätznatron möglichst entfernt, der nach einigem Stehen erstarrte Rückstand fein zerrieben und, in Methylalkohol gelöst, mit Tierkohle behandelt. Nachdem das beim vorsichtigen Verdünnen des Filtrats mit Wasser ausgeschiedene rote Harz abfiltriert ist, scheiden sich nach Erkalten und Stehen bzw. Einengen fast farblose Tafeln aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus verd. Methylalkohol bei 118° schmelzen. Ausbeute 2.1 g. Absolut farblos erhält man dieses Nitril, wenn man das weiterhin beschriebene feste Kaliumsalz des Oxy-naphthoesäure-nitrils in der Kälte mit Essigsäure-anhydrid behandelt.

0.1585 g Sbst.: 0.4287 g CO₂, 0.0659 g H₂O. — 0.1823 g Sbst.: 10.4 ccm N (17°, 757 mm).

C₁₃H₉O₂N (211). Ber. C 73.93, H 4.26, N 6.63. Gef. C 73.79, H 4.65, N 6.7.

Da sich das

2.3-Oxy-naphthoesäure-nitril

nicht direkt aus dem Amid der freien Säure darstellen läßt — in Benzol-Lösung bleibt Thionylchlorid auf letzteres ohne Einfluß, während es in freiem Zustand damit unter Bildung einer roten, sehr zersetzlichen Verbindung, möglicherweise eines Additionsproduktes, reagiert —, so wird es durch Verseifung des eben beschriebenen acetylierten Nitrils bereitet, indem 2 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) der freien zerriebenen Substanz in $\frac{1}{100}$ Mol. einer 10-proz. methylalkoholischen Kalilauge unter Eiskühlung eingetragen werden. Zunächst geht alles mit gelber Farbe in Lösung, dann scheidet sich ein in gelben Tafeln krystallisierendes Salz aus. Man setzt Wasser bis zur Lösung hinzu, säuert mit verd. Salzsäure an und krystallisiert den Niederschlag aus Eisessig, Methyl- oder Äthylalkohol (worin er leicht löslich ist) um. Man erhält das Nitril (1.2 g) in nicht ganz farblosen Stäbchen vom Schmp. 188—189°.

0.1611 g Subst.: 0.4623 g CO₂, 0.0590 g H₂O. — 0.1436 g Subst.: 10.2 ccm N (17°, 751 mm).

C₁₁H₇ON (169). Ber. C 78.1, H 4.14, N 8.28. Gef. C 78.11, H 4.1, N 8.28.

Durch Behandeln des Nitrils mit Acetylchlorid in mit etwas Chloroform verdünntem Pyridin erhält man das Ausgangsmaterial — das 2.3-O-Acetoxy-naphthoesäure-nitril — zurück, durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure — indem man 1 g des Nitrils unter Eiskühlung in 5 ccm konz. Schwefelsäure einträgt und nach 1-stdg. Stehen auf Eis gießt — das 2.3-Oxy-naphthoesäure-amid. Auf das 1-Brom-2.3-O-acet-oxy-naphthoesäure-amid wirkt Thionylchlorid nicht ein.

Die Darstellung der

2.3-Methoxy-naphthoesäure

erfolgt am besten über den 2.3-Methoxy-naphthoesäure-methylester, ausgehend vom 2.3-Oxy-naphthoesäure-methylester.

60.6 g ($\frac{3}{10}$ Mol.) des letzteren werden in 200 ccm Methylalkohol und der berechneten Menge einer 20-proz. methylalkoholischen Kalilauge ($\frac{3}{10}$ Mol.) gelöst und unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise mit 42 g Methylsulfat versetzt. Man rührt noch längere Zeit bei Zimmertemperatur, erwärmt auf 25—30° und kühlt unter weiterem Rühren wieder ab. Die anfangs intensiv gelb gefärbte Lösung wird ganz farblos, und methylschwefelsaures Kalium krystallisiert aus. Am nächsten Tag destilliert man den Methylalkohol möglichst ab, zersetzt den halbfesten Rückstand mit Wasser und Benzol, schüttelt die Benzol-Schicht nochmals mit Wasser und trockenet sie nach dem Abheben mit geschmolzenem Natriumsulfat. Das Filtrat erstarrt nach dem Einengen und längerem Stehen im Eisschrank — am besten durch Impfen mit etwas festem Ester, den man rascher aus einem ätherischen als aus einem benzolischen Auszug gewinnt — zu einem farblosen Krystallbrei des Methoxy-esters. Die abgesaugte und mit etwas Benzol gewaschene Verbindung (41 g) wird aus Benzol nochmals bzw. so oft umkrystallisiert, bis eine Probe sich farblos in Kalilauge löst, d. h. frei von Oxy-naphthoesäure ist. In der Benzol-Mutterlauge hinterbleibt ein Gemisch der beiden Ester, das man nach dem Abdestillieren des Benzols nochmals mit Methylsulfat behandeln und größtenteils in den Methoxy-ester überführen kann.

Der reine Methoxy-naphthoesäure-methylester bildet farblose Täfelchen vom konstanten Schmp. 63—65°, während Werner und Seybold⁸⁴⁾ 49° fanden, ihn also wohl nicht ganz rein in Händen hatten. Sdp.₁₁ 197—198°. (Ber. C 74.07, H 5.55. Gef. C 74.0, H 6.0.)

⁸⁴⁾ B. 37, 3661 [1904]; Cohen und Dudley, Soc. 97, 1748 [1910]; Schmp. 45—47°.

Durch Verseifen des reinen Esters erhält man eine ganz farblose, weder mit Eisenchlorid noch mit Diazobenzol-sulfonsäure reagierende Methoxy-naphthoesäure, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol, in dem sie ziemlich leicht löslich ist, den Schmp. 134—135° zeigt, also ungefähr den gleichen wie den von v. Auwers und Frühling⁸⁵⁾ angegebenen (133—134°). Die schwache Gelbfärbung der Säure, die diese Forscher beobachteten, rührt von Spuren von freier Oxy-naphthoesäure her und läßt sich auch durch noch so oft wiederholtes Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle oder reduzierenden Mitteln, wie Zinkstaub oder Zinnchlorür, nicht entfernen. Man kann aber eine solche Säure reinigen, wenn man ihre soda-alkalische Lösung mit Diazobenzol-sulfonsäure versetzt, solange noch eine Rotfärbung entsteht, nach längerem Stehen mit Salzsäure die durch gebildeten Farbstoff rotgefärbte Säure ausfällt und diese nach dem Absaugen und Trocknen mit Benzol extrahiert. Aus der eingeeengten Benzol-Lösung erhält man jetzt eine reine Methoxy-naphthoesäure, die anderenfalls nochmals so zu reinigen bzw. umzukrystallisieren ist.

Titration der reinen Säure, die keinerlei Färbung mit Eisenchlorid gibt: 0.2426 g Subst. verbrauchten 12.4 ccm n_{10} -NaOH. — Ber. 12.36 ccm n_{10} -NaOH.

Das

2.3-Methoxy-naphthoesäure-amid

wird ebenso wie das Acetoxy-naphthoesäure-amid dargestellt. Aus Aceton krystallisiert es in farblosen Tafeln vom Schmp. 172—173°.

0.1943 g Subst.: 0.5104 g CO₂, 0.0957 g H₂O. — 0.1846 g Subst.: 11 ccm N (18°, 752 mm).

C₁₂H₁₁O₂N (201). Ber. C 71.64, H 5.17, N 6.96. Gef. C 71.66, H 5.5, N 6.92.

Die Bereitung des

2.3-Methoxy-naphthoesäure-nitrils

aus dem Amid gleicht ebenfalls völlig der des Acetoxy-naphthoesäure-nitrils, nur wurde die Beobachtung gemacht, daß beim Übergießen des farblosen Methoxy-naphthoesäure-amids mit Thionylchlorid das Ganze in der Kälte unter Gelbfärbung breiartig erstarrt, so daß auch hier — wie schon bei dem Oxy-naphthoesäure-amid erwähnt — zunächst eine Additionsverbindung zu entstehen scheint, die aber beim Erhitzen wieder zersetzt wird. Das aus Methylalkohol umkrystallisierte Nitril bildet farblose Tafeln vom Schmp. 132 bis 133°.

0.2103 g Subst.: 0.6065 g CO₂, 0.0924 g H₂O. — 0.1375 g Subst.: 8.9 ccm N (20°, 775 mm).

C₁₂H₉ON (183). Ber. C 78.68, H 4.92, N 7.65. Gef. C 78.68, H 4.91, N 7.68.

Zur Darstellung des

1-Brom-2.3-oxy-naphthoesäure-methylesters

läßt man zu einer Lösung bzw. Suspension von 40 g des Oxy-naphthoesäure-esters in 200 ccm Eisessig bei Zimmertemperatur 32 g Brom unter Rühren zutropfen, rührt noch 2 Stdn., weitere 2 Stdn. unter Erwärmen auf dem Wasserbad und saugt am nächsten Tag den breiartig ausgeschiedenen Ester ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bildet es schwach gelblich gefärbte Nadelchen vom Schmp. 115°. Beim Aufarbeiten der Mutterlaugen erhält man etwa 45 g reinen Ester.

0.2146 g Subst.: 0.4036 g CO₂, 0.0879 g H₂O. — 0.2011 g Subst.: 0.1340 g AgBr. C₁₂H₉O₂Br (281). Ber. C 51.26, H 3.2, Br 28.47. Gef. C 51.31, H 3.54, Br 28.37.

⁸⁵⁾ A. 422, 197 [1921].

Salze der Ester und anderer Derivate.

Salze des 2.3-Oxy-naphthoesäure-methylesters.

Kaliumsalz: 2 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) des feinverriebenen Esters werden allmählich unter Eiskühlung und Rühren in $\frac{1}{100}$ Mol. einer 10-proz. methylalkoholischen Kalilauge eingetragen. Nach kurzem Einengen unter vermindertem Druck scheidet sich das intensiv gelb gefärbte Salz krystallinisch aus, das abgesaugt und mit etwas Methylalkohol gewaschen wird.

$C_{12}H_9O_3K$ (240). Ber. K 16.25. Gef. K 16.22.

Das Natriumsalz ist wie das Rubidiumsalz ebenfalls intensiv gelb gefärbt.

$C_{12}H_9O_3Na$ (224). Ber. Na 10.27. Gef. Na 10.03.

$C_{12}H_9O_3Rb$ (286.5). Ber. Rb 29.85. Gef. Rb 29.75.

Zur Darstellung des Cadmiumsalzes setzt man zu einer Lösung von 4 g des Esters in der berechneten Menge methylalkoholischer Kalilauge eine Lösung von 2.3 g Cadmiumacetat in ca. 150 ccm Methylalkohol. Das ausgefallene, gelbe, undeutlich krystallinische Cadmiumsalz wird abgesaugt und mit etwas Methylalkohol gewaschen.

$(C_{12}H_9O_3)_2Cd$ (514.4). Ber. Cd 21.84. Gef. Cd 21.69.

Das Kupfersalz, das genau so durch doppelte Umsetzung entsteht, konnte wegen seiner Leichtlöslichkeit nicht isoliert, das lebhaft gelb gefärbte Quecksilbersalz isoliert, aber nicht analysenrein erhalten werden, da es hartnäckig etwas Kaliumchlorid einschloß.

Das Silbersalz bildet sich zwar durch doppelte Umsetzung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat in methylalkoholischer Lösung als gelber Niederschlag, der sich aber innerhalb weniger Sekunden unter vollkommener Zersetzung dunkel färbt. Versuche, das Reaktionsprodukt mit Methyljodid zu kondensieren, blieben erfolglos.

In ganz derselben Weise wurden die Salze des 1-Brom-2.3-oxy-naphthoesäure-methylesters dargestellt. Sie sind sämtlich intensiv gelb gefärbt.

Kaliumsalz, $C_{12}H_8O_3BrK$. Ber. K 12.54. Gef. K 12.54.

Natriumsalz, $C_{12}H_8O_3BrNa$. Ber. Na 7.6. Gef. Na 7.59.

Rubidiumsalz, $C_{12}H_8O_3BrRb$. Ber. Rb 23.38. Gef. Rb 23.29.

Cadmiumsalz, $(C_{12}H_8O_3Br)_2Cd$. Ber. Cd 16.71. Gef. Cd 16.54.

Ganz entsprechend ist auch die Darstellung des Kaliumsalzes des 1-Brom-2.3-oxy-naphthoesäure-amids und des Kalium- sowie des Silbersalzes des 2.3-Oxy-naphthoesäure-nitrils. Sie sind ebenfalls intensiv gelb gefärbt, das Silbersalz grüngelb und undeutlich krystallinisch. Die Salze des Nitrils sind auch in wäßriger Lösung beständig, so daß das Silbersalz durch Umsetzung einer wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes mit einer wäßrigen Lösung von Silbernitrat dargestellt werden konnte.

Kaliumsalz des Amids, $C_{11}H_7O_2NBrK$ (304). Ber. K 12.82. Gef. K 12.42.

Kaliumsalz des Nitrils, $C_{11}H_6ONK$ (209). Ber. K 18.66. Gef. K 18.38.

Silbersalz des Nitrils, $C_{11}H_6ONAg$ (275.9). Ber. Ag 39.10. Gef. Ag 39.11.

Die Einwirkung von Methyljodid auf das Silbersalz des Nitrils, die durch 3-stdg. Erhitzen von 1 Tl. des letzteren mit 2 Tln. des ersteren unter Zusatz einiger Tropfen Methylalkohol im Einschlußrohr im Wasserbad vorgenommen wurde, ergab nach Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Methylalkohol mittels Tierkohle farblose Tafeln vom Schmp. 132–133°, die sich als identisch mit dem 2.3-Methoxy-naphthoesäure-nitril erwiesen.

[2.3-Oxy-naphthyl]-phenyl-keton.

10 g 2.3-Acetoxy-naphthoesäure-chlorid⁸⁶⁾ werden in 80 ccm trockenem Benzol gelöst und unter Rühren allmählich mit 7 g Aluminiumchlorid versetzt, wobei sich ein roter Niederschlag ausscheidet. Man erhitzt auf 50—60°, bis die bald eintretende Salzsäure-Entwicklung beendigt ist, zersetzt am nächsten Tag mit Eis und destilliert das Benzol mit Wasserdampf ab. Das zurückbleibende rotbraune Harz wird nach dem Auswaschen mit Wasser mit verd. Natronlauge und Äther geschüttelt und so oft mit Äther behandelt, bis derselbe nichts mehr aufnimmt. Die vereinigten ätherischen Auszüge scheiden nach dem Behandeln mit Tierkohle und Einengen schöne, orange-gelbe Krystalle vom Schmp. ca. 158—160° aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren der Substanz aus Alkohol und Äther auf 161—162° steigt. Ausbeute an reiner Verbindung 1.5 g. Aus der alkalischen wäßrigen Lösung erhält man eine ziemlich stark verunreinigte Oxy-naphthoesäure zurück. Die schlechte Ausbeute an Keton dürfte durch Abänderung der Versuchsbedingungen noch zu verbessern sein.

0.1675 g Sbst.: 0.5020 g CO₂, 0.0734 g H₂O.

C₁₇H₁₂O₂ (248). Ber. C 82.25, H 4.8. Gef. C 81.76, H 4.9.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes löst man das Keton unter Erwärmen in überschüssiger, etwa 5-proz. wäßriger Kalilauge. Beim Erkalten krystallisiert das Salz in schönen, orangeroten Nadeln aus, die möglichst gut abgepreßt werden. In Methyl- und Äthylalkohol ist es sehr leicht löslich, durch Wasser wird es dissoziiert.

0.2159 g Sbst.: 0.0659 g K₂SO₄. — C₁₇H₁₁O₂K (286). Ber. K 13.63. Gef. K 13.7.

Beim längeren Erhitzen von 2.3-Oxy-naphthoesäure mit *N*-Monomethyl-anilin hatten wir, wenn auch in schlechter Ausbeute, zwei Verbindungen vom Schmp. 229—230° und 246—248° erhalten, die wir zunächst für die *N*-Methylanilino-naphthoesäure und das *N*-Methyl-anilid der Oxy-naphthoesäure hielten. Bei näherer Untersuchung zeigte sich indessen, daß die schon bekannte³⁷⁾ Anilino-naphthoesäure und das Anilid der Oxy-naphthoesäure vorlagen, die sich infolge Anwesenheit nicht zu vernachlässigender Mengen von Anilin in dem reinsten *N*-Monomethyl-anilin „Kahlbaum“ gebildet hatten³⁸⁾. Auch durch Erhitzen der 2.3-Chlor-naphthoesäure³⁹⁾ mit *N*-Monomethyl-anilin unter den verschiedensten Bedingungen gelang es uns nicht, die Methylanilino-naphthoesäure zu erhalten, und bei der angenommenen chinoiden Konstitution der Anilino-naphthoesäure erscheint ja auch ihre Bildung nicht möglich.

Das *N*-Methyl-anilid der Oxy-naphthoesäure hat bereits Rosenberg⁴⁰⁾ durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf ein Gemisch beider Komponenten dargestellt und dafür den Schmp. 150° angegeben.

Wir nahmen die Kondensation entsprechend den Angaben des D. R. P. 264 527⁴¹⁾ in Toluol vor und erhielten nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig absolut farblose, schön ausgebildete glasglänzende Krystalle vom konstanten Schmp. 192—193°, die sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe lösen.

C₁₈H₁₆O₂N (277). Ber. C 77.97, H 5.4, N 5.0. Gef. C 77.85, H 4.6, N 4.9.

II. Derivate des 2.7-Dioxy-naphthalins.

Die Monoacetylverbindung wird dargestellt durch Einrühren von 4 g Essigsäure-anhydrid in eine schnell bereitete, 50—60° warme Lösung von 4.8 g Dioxy-naphthalin in 30 ccm *n*/₁-Natronlauge und 20 ccm Wasser. Die nach etwa 10 Min. abgesaugte Acetylverbindung wird nach dem Trocknen

⁸⁶⁾ Anschütz, A. **367**, 253 [1909]. ³⁷⁾ Schöpff, B. **25**, 2742 [1892].

³⁸⁾ Für einen freundlichen Hinweis auf diese Möglichkeit sind wir Hrn. v. Auwers zu bestem Dank verpflichtet.

³⁹⁾ Darstellung nach Strobach, B. **34**, 4160 [1901].

⁴⁰⁾ B. **25**, 3635 [1892]. ⁴¹⁾ Frdl. **12**, 910.

mehrere Male aus Methylalkohol umkrystallisiert und bildet farblose Nadeln vom Schmp. 171—172°. Sie ist unlöslich in kalter verd. Natronlauge, wird aber beim Erwärmen damit und schon durch heißes Wasser leicht verseift. Mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung. Bei einem Methylierungsversuch mit Methylsulfat entstand nur 2.7-Dimethoxy-naphthalin.

0.1604 g Stbst.: 0.4163 g CO₂, 0.0734 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₃ (202). Ber. C 71.22, H 5.0. Gef. C 70.81, H 5.1.

Die Monobenzoylverbindung wird in ganz entsprechender Weise mittels Benzoylchlorids bereitet. Das Rohprodukt wird zunächst zur Entfernung von etwas Dioxy-naphthalin mit Wasser ausgekocht und mehrere Male aus Xylol, worin es ziemlich leicht löslich ist (noch leichter in Methylalkohol), umkrystallisiert. Man erhält farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 199°, die ganz unlöslich in Kalilauge auch beim Zusatz von Alkohol sind. Eine Methylierung gelang weder mit Methylsulfat noch mit Methyljodid und Diazo-methan. Mit Eisenchlorid tritt keine Färbung ein.

0.1604 g Stbst.: 0.4536 g CO₂, 0.0647 g H₂O.

C₁₇H₁₂O₃ (264). Ber. C 77.27, H 4.5. Gef. C 77.15, H 4.5.

Das 2.7-Acetyl-benzoyl-dioxy-naphthalin entsteht aus der Monobenzoylverbindung durch kurzes Kochen mit Essigsäure-anhydrid mittels eines Tropfens konz. Schwefelsäure als Katalysator. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff und Äthylalkohol bildet es farblose, kugelförmig gruppierte Nadeln vom Schmp. 136—137°.

0.1618 g Stbst.: 0.4423 g CO₂, 0.0654 g H₂O.

C₁₉H₁₄O₄ (306). Ber. C 74.49, H 4.6. Gef. C 74.58, H 4.5.

Ganz dieselbe, durch den gleichen Misch-Schmelzpunkt identifizierte Verbindung erhält man, wenn man das Monoacetyl-2.7-dioxy-naphthalin in Pyridin-Lösung mit Benzoylchlorid behandelt.

Die entsprechende Einwirkung von Diphenylharnstoffchlorid auf das Monobenzoyl-dioxy-naphthalin in Pyridin-Lösung führt zum 2.7-Benzoyl-diphenylcarbaminyl-dioxy-naphthalin. Das nach Eingießen der Pyridin-Lösung in verd. Schwefelsäure entstandene halb feste Rohprodukt wird nach Behandeln mit wenig Äther krystallinisch fest und bildet nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Xylol kleine, derbe Prismen vom Schmelzpunkt 179°.

0.1871 g Stbst.: 4.6 ccm N (13.5°, 763 mm). — C₃₀H₂₁O₄N (459). Ber. N 3.0. Gef. N 2.9.

Zur Darstellung des Mono-diphenylcarbaminyl-2.7-dioxy-naphthalins löst man 8 g 2.7-Dioxy-naphthalin und 11.5 g Diphenylharnstoffchlorid in möglichst wenig Aceton und kocht nach Zusatz von 2.8 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser 15 Min. unter Rückfluß. Das krystallinisch ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird warm abgesaugt, mit Aceton gewaschen und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Xylol und *p*-Dichlorbenzol (in Alkohol, Eisessig, Chloroform ist es schwer löslich) in farblosen Stäbchen vom Schmp. 261° erhalten. Ausbeute 5.3 g.

0.1937 g Stbst.: 6.2 ccm N (13.5°, 765 mm). — C₃₃H₁₇O₂N (355). Ber. N 3.94. Gef. N 3.8.

Daneben scheint in geringer Menge das nicht näher untersuchte Bis-diphenylcarbaminsäure-Derivat des 2.7-Dioxy-naphthalins zu entstehen (Schmp. 176°).

Durch Schütteln der feingepulverten, in Äther suspendierten Monodiphenylcarbaminyl-Verbindung mit Benzoylchlorid und 20-proz. Natron-

lauge unter Eiskühlung und Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Xylole entsteht das eben beschriebene 2.7-Benzoyl-diphenylcarbaminyl-dioxy-naphthalin vom Schmp. 170°, so daß auch hier die Einführung der verschiedenen Reste in umgekehrter Reihenfolge zu dem gleichen Endprodukt führt.

Wir hatten noch, bevor sich herausstellte, daß der Benzylrest sich ebenso wenig wie der Methylrest in das Monobenzoyl-2.7-dioxy-naphthalin einführen läßt, das Monobenzyl-2.7-dioxy-naphthalin dargestellt.

Man schüttelt eine Lösung von 1.6 g Dioxy-naphthalin in 10 ccm Methylalkohol mit 1.3 g Benzylchlorid und 10 ccm $n/1$ -Natronlauge, bis die anfänglich gebildeten Öltröpfchen verschwunden sind, filtriert am nächsten Tag von wenig glänzenden Krystallen ab (Schmp. 141°, wahrscheinlich die Dibenzylverbindung) und versetzt mit etwas Wasser. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen teilweise harzigen Krystalle werden abgesaugt, mit etwas Methylalkohol vom Harz befreit, wieder in verd. Natronlauge gelöst und nach dem Filtrieren mit Salzsäure ausgefällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man schöne, farblose Nadeln vom Schmp. 151—152°, die sich mit Eisenchlorid nicht färben.

0.1668 g Sbst.: 0.4953 g CO₂, 0.0847 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₂ (250). Ber. C 81.57, H 5.6. Gef. C 81.01, H 5.6.

Es gelang auf keine Weise, eine Monoacetyl- bzw. -benzoyl-Verbindung des 2.6- und 1.5-Dioxy-naphthalins zu erhalten, auch nicht durch Erhitzen molekularer Mengen der Di-derivate und der freien Dioxy-naphthaline.

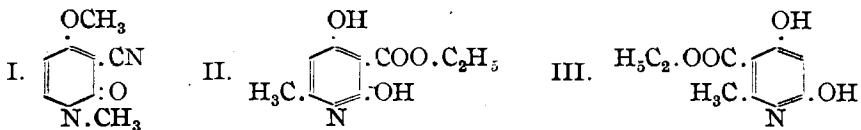
Techn.-chem. Labor. der Techn. Hochschule Charlottenburg.

386. Ernst Späth und Georg Koller: Eine neue Synthese des Ricinins (IV. Mitteilung).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 27. Juli 1925.)

In mehreren früheren Arbeiten¹⁾ konnten wir durch Abbaureaktionen und durch die Synthese der erhaltenen Abbauprodukte zeigen, daß dem Ricinin, dem alkaloidischen Bestandteil der Ricinuspflanze, die Formel I zugesprochen werden muß. Schließlich haben wir dieses Ergebnis durch die Synthese des Ricinins bestätigen können.



Unter den damals mitgeteilten vergeblichen Versuchen zur künstlichen Darstellung des Ricinins hatte der eine den von Knövenagel und Fries²⁾ dargestellten Ester als Ausgangsmaterial. Diese Autoren hatten durch Kondensation von Malonsäure-äthylester und β -Amino-crotonsäure-ester mittels Natriumäthylats eine Verbindung von der Formel C₉H₁₁O₄N erhalten. Da dieser Stoff durch Hydrolyse in Kohlendioxyd, Äthylalkohol und 2.4-Dioxy-picolin zerfiel, faßten sie ihn als den Äthylester einer 2.4-Dioxy-picolin-carbonsäure auf, deren Carboxylgruppe an den Stellen 3 oder 5 des Pyridin-

¹⁾ I.: Späth und Tschelnitz, M. 42, 251 [1921]; II.: Späth und Koller, B. 56, 880 [1923]; III.: Späth und Koller, B. 56, 2454 [1923].

²⁾ B. 31, 768 [1898].