

**459. Rudolf Lesser und Geerg Gad:
Über die 2-Oxy-4-naphthoesäure und Versuche zur Darstellung eines
unsymmetrischen Naphthoxthins.**

(Eingegangen am 1. Oktober 1925.)

Die sämtlichen, bisher noch unbekanntes bzw. in ihrer Konstitution nicht aufgeklärten Oxy-naphthoesäuren sind vor kurzem von Royle mit Schedler und Butler¹⁾ aus den Naphthylamin-sulfonsäuren über die entsprechenden Cyan-naphthalin-sulfonsäuren mittels Kalischmelze dargestellt und kurz charakterisiert worden. Wir hatten, noch ehe wir von diesen Arbeiten Kenntnis erhielten, die Untersuchung der nach der gleichen Methode bereiteten 2-Oxy-4-naphthoesäure begonnen²⁾, um im Anschluß an frühere Versuche über die 2-Oxy-3-naphthoesäure³⁾ beide Säuren miteinander vergleichen und weiteres Material zur Konstitution des Naphthalins sammeln zu können. Aus unsern Versuchen ergibt sich unzweifelhaft, daß der 2-Oxy-4-naphthoesäure die normale³⁾ Konstitution I zukommt. Wir haben eine größere Anzahl von Derivaten, darunter das Anilid dargestellt, das im Gegensatz zu dem 2-Oxy-3-naphthoesäure-anilid keine Verwandtschaft zur pflanzlichen Faser besitzt und als Entwickler-Farbstoff daher unbrauchbar ist. Aus dem durch Kuppeln der Säure mit Diazobenzol-sulfonsäure erhaltenen Farbstoff haben wir weiter durch Reduktion die 1-Amino-2-oxy-4-naphthoesäure bereitet, die mit salpetriger Säure nur unter bestimmten Bedingungen eine Diazoxyd-naphthoesäure bildet, während die schon bekannte 1-Amino-2-oxy-3-naphthoesäure durch Diazotierung in normaler Weise sich in die entsprechende Diazoxydverbindung überführen läßt. Die erstere Säure zeigt also das bekannte Verhalten der 1-Amino-2-naphthol-sulfonsäuren mit einer Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2; das abweichende Verhalten der 1-Amino-2-oxy-3-naphthoesäure führen wir darauf zurück, daß diese, wie wir es für die 2-Oxy-3-naphthoesäure selbst gezeigt hatten, eine Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 enthält und die Umlagerung der Doppelbindungen erst durch die Diazotierung bewirkt wird.

Wir haben dann noch das Sulfid des 2-Oxy-4-naphthoesäure-methylesters dargestellt, das sich leicht über die Dehydroverbindung in ein Isosulfid verwandeln läßt. Diese Verhältnisse entsprechen ganz den früher⁴⁾ von uns bei andern Naphthol-sulfiden gemachten Beobachtungen und bestätigen unsere damalige Aufklärung der Konstitution der Isosulfide. Im besondern hat sich gezeigt, daß Dehydro-2-oxy-4-naphthoesäure-methylester-1-sulfid nicht mit Phenyl-hydrazin oder anderen Hydrazinen reagiert und ihm daher die früher⁵⁾ von uns so genannte Spiran-Form II zukommt. Denn eine sterische Hinderung, wie sie v. Auwers und Kehrman⁶⁾ als Ursache der Nicht-Reaktionsfähigkeit des Dehydro-2-oxy-3-

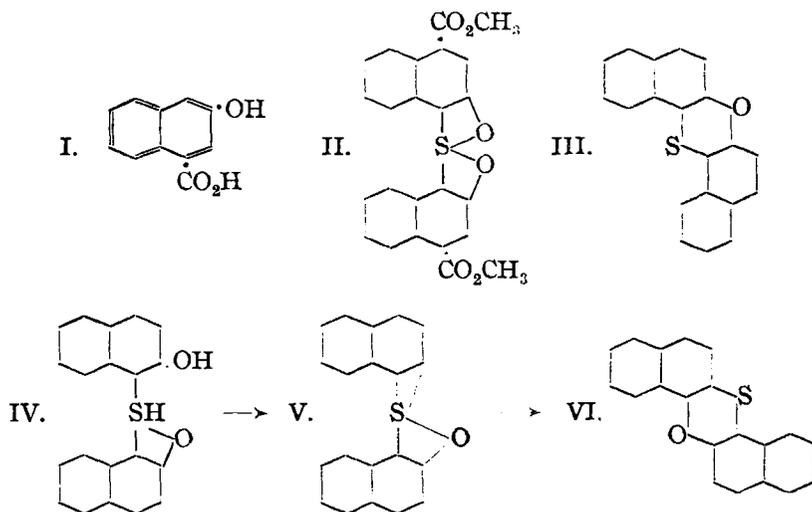
¹⁾ Royle und Schedler, Soc. **123**, 1641; Butler und Royle, Soc. **123**, 1649 [1923].

²⁾ Die Säure ist auch in dem unlängst erschienenen, aber schon vor der Veröffentlichung der Arbeiten der englischen Forscher angemeldeten D. R. P. 413836 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, C. **1925**, II 614, beschrieben.

³⁾ Lesser, Kranepuhl und Gad, B. **58**, 2109 [1925].

⁴⁾ B. **56**, 963 [1923]. ⁵⁾ loc. cit. ⁶⁾ B. **56**, 1802 [1923].

naphthoesäure-methylester-1-sulfids mit Phenyl-hydrazin annahmen, ist ja in diesem Falle bei unbesetzter *ortho*-Stellung ausgeschlossen. In Übereinstimmung damit steht, daß nur das 2-Oxy-4-naphthoesäure-methylester-1-sulfid ein zweibasisches Kaliumsalz gibt, während alle von uns früher dargestellten Sulfide auch mit einem Überschuß von Kalilauge nur einbasische Salze bilden. Aus diesem Grunde schließen wir uns definitiv der Meinung von v. Auwers und Kehrman an, daß in den früher von uns beschriebenen Fällen, wo Dehydro-sulfide nicht mit Phenyl-hydrazin reagierten, die chinoide Form derselben vorlag, und daß der negative Ausfall der Chinon-Reaktion auf eine sterische Hinderung infolge besetzter *ortho*-Stellung zurückzuführen war.



Im Anschluß daran erwähnen wir zum Schluß noch kurz einige leider vergebliche Versuche zur Darstellung eines unsymmetrischen Naphthoxthins. Hinsberg⁷⁾ hat nämlich trotz unserer Aufklärung der Konstitution der Isosulfide an der von ihm aufgestellten sogenannten Schwefel-Isomerie festgehalten und dies in erster Linie damit begründet, daß Nolan und Smiles⁸⁾ aus dem β -Naphtholisosulfid ein, mit dem bekannten, aus dem β -Naphtholsulfid dargestellten, isomeres Naphthoxthin erhalten haben, für die beide eine verschiedene Strukturformel nach ihm nicht denkbar ist. Eine Erklärung ergibt sich aber unseres Erachtens unmittelbar aus der Konstitution der Isosulfide. Während die Wasser-Abspaltung bei dem β -Naphtholsulfid normalerweise zum *symm.* Naphthoxthin (*2.1:2'.1'*) (III) führt, entsteht aus dem Isosulfid IV ein hypothetisches Zwischenprodukt V. Da nun Substituenten des Naphthalins bekanntlich in β -Stellung fester als in α -Stellung haften, so wechselt das Schwefelatom, das in V gleichzeitig an ein α - und ein β -Kohlenstoffatom gebunden ist, seinen Platz, und es entsteht das *asymm.* Naphthoxthin (*1.2:2'.1'*) (VI) von Nolan und Smiles. Wir hoffen, unsere Versuche in dieser Richtung später wieder aufnehmen zu können.

⁷⁾ B. 56, 1735 [1923].

⁸⁾ Soc. 103, 340, 901 [1913].

Beschreibung der Versuche.

Betreffs der Darstellung der 2-Oxy-4-naphthoesäure verweisen wir auf die Angaben von Royle und Schedler und die des D. R. P. 413836⁹⁾. Zur Analyse haben wir die Säure über die Acetylverbindung gereinigt und den Schmp. bei 248—249⁰ (korr.)¹⁰⁾ gefunden.

Die ebenfalls bekannte (Royle und Schedler) Acetylverbindung bereiteten wir durch Behandeln der Säure in wäßrig-alkalischer Lösung mit einem geringen Überschuß von Essigsäure-anhydrid¹¹⁾. Schmp. 173—174⁰. (Royle und Schedler: 169—170⁰.)

Die in der üblichen Weise erhaltene und aus Xylol umkrystallisierte Benzoylverbindung schmilzt bei 222—223⁰.

$C_{18}H_{12}O_4$ (292). Ber. C 73.97, H 4.11. Gef. C 73.37, H 4.18.

Die entsprechend mit Dimethylsulfat dargestellte 2-Methoxy-4-naphthoesäure bildet nach dem Umkrystallisieren aus mit etwas Wasser verdünntem Eisessig farblose, prismatische Nadeln vom Schmp. 159⁰.

$C_{12}H_{10}O_3$ (202). Ber. C 71.33, H 4.95. Gef. C 71.02, H 4.45.

Titration. n_{10} -NaOH. Ber. 13.4 ccm. Gef. 13.2 ccm.

Das 2-Acetoxy-4-naphthoesäurechlorid entsteht, wenn man die acetylierte Säure in Benzol-Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Thionylchlorid kocht, und hinterbleibt nach dem Abdestillieren des Benzols und überschüssigen Thionylchlorids als bald krystallinisch erstarrendes Öl. Nach dem Umkrystallisieren (aus Benzin vom Sdp. 70—80⁰), das bei Weiterverarbeiten wegen leichter Abspaltung der Acetylgruppe zu vermeiden und auch nicht nötig ist, zeigt es den Schmp. 96—97⁰.

$C_{13}H_9O_3Cl$ (248.5). Ber. Cl 14.29. Gef. Cl 14.85.

Das aus dem Chlorid in Benzol-Lösung mittels trocknen Ammoniak-gases dargestellte und aus verd. Essigsäure oder Methylalkohol umkrystallisierte 2-Acetoxy-4-naphthoesäure-amid bildet farblose Nadeln, die bei 180—181⁰ schmelzen.

$C_{13}H_{11}O_3N$ (229). Ber. N 6.11. Gef. N 6.07.

Durch vorsichtiges Verseifen mit konz. Kalilauge entsteht das Amid der freien Säure, das aus heißem Wasser in Prismen vom Schmp. 209—211⁰ krystallisiert.

$C_{11}H_9O_2N$ (187). Ber. N 7.48. Gef. N 7.87.

Ganz entsprechend dem Amid wurde das Anilid der 2-Acetoxy-4-naphthoesäure dargestellt. Aus schwach verdünntem Eisessig krystallisiert es in farblosen Nadeln vom Schmp. 178—179⁰.

$C_{10}H_{16}O_3N$ (305). Ber. N 4.6. Gef. N 4.9.

Verreibt man das Anilid nach dem Anfeuchten mit Alkohol mit konz. wäßriger Kalilauge (etwa von 38%) in geringem Überschuß bei Wasserbad-Temperatur, so geht es unter Abspaltung der Acetylgruppe in Lösung, und das freie 2-Oxy-4-naphthoesäure-anilid wird nach dem Verdünnen mit Wasser als zuerst weicher, aber bald erstarrender Niederschlag ausgefällt.

⁹⁾ a. a. O. ¹⁰⁾ Sämtliche Schmelzpunkte sind korrigierte.

¹¹⁾ Über diese Methode zur Acetylierung aromatischer Oxy-carbonsäuren werden wir demnächst ausführlicher berichten.

Aus verd. Methylalkohol krystallisiert es in farblosen Nadeln vom Schmp. $112-113^{\circ}$ ¹²⁾.

$C_{17}H_{13}O_2N$ (263). Ber. N 5.32. Gef. N 5.35.

Beim Kuppeln des Anilids mit *p*-Nitro-diazobenzol entsteht der entsprechende Azofarbstoff 1-*p*-Nitrobenzolato-2-oxy-4-naphthoesäure-anilid, der aus Nitrobenzol in prachtvollen roten Nadeln vom Schmp. $295-296^{\circ}$ krystallisiert. Konz. Schwefelsäure löst ihn mit kirschroter Farbe.

$C_{23}H_{16}O_4N_4$ (412). Ber. N 13.6. Gef. N 13.6.

Der 2-Oxy-4-naphthoesäure-methylester wurde aus der freien Säure in methylalkoholischer Lösung mittels Salzsäure bereitet. Nach möglichst vollständigem Abdestillieren des Methylalkohols wird der anfänglich ölig hinterbleibende Ester bald krystallinisch fest. Nach mehrmaligem Umlösen aus Tetrachlorkohlenstoff bildet er zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei $91-92^{\circ}$ schmelzen.

$C_{12}H_{10}O_3$ (202). Ber. C 71.28, H 4.95. Gef. C 71.06, H 4.92.

In Eisessig-Suspension bildet die 2-Oxy-4-naphthoesäure mit 2 At. Brom bei Zimmertemperatur glatt die 1-Brom-2-oxy-4-naphthoesäure, die aus Eisessig in farblosen Nadeln bzw. Tafeln vom Schmp. $231-232^{\circ}$ krystallisiert.

$C_{11}H_7O_3Br$ (267). Ber. Br 29.93. Gef. Br 29.55.

Mit Diazobenzol gibt sie die 1-Benzolazo-2-oxy-4-naphthoesäure, aus Eisessig rote sechsseitige Tafeln vom Schmp. 273° (unt. Zers.). Ihr einbasisches Natriumsalz bildet rote, in Wasser ziemlich schwer lösliche, Nadeln.

$C_{17}H_{12}O_3N_2$ (292). Ber. N 9.59. Gef. N 9.92.

$C_{17}H_{11}O_3N_2Na + 2H_2O$ (350). Ber. $2H_2O$ 10.2, Na 7.32. Gef. $2H_2O$ 9.4, Na 6.9.

Der durch Kuppeln der 2-Oxy-4-naphthoesäure mit *p*-Diazobenzolsulfonsäure erhaltene Farbstoff — das zweibasische Natriumsalz wird mittels Kochsalzes aus der wäßrigen Lösung in schönen roten Nadeln ausgesalzen — wurde noch feucht in Natronlauge in geringem Überschuß gelöst und mit Natriumhydrosulfit bei Wasserbad-Temperatur reduziert. Aus der heiß filtrierte Lösung fiel auf Zusatz von Essigsäure die 1-Amino-2-oxy-4-naphthoesäure als Brei von farblosen Nadeln aus. Bei Verwendung reiner Ausgangsmaterialien ist die Säure rein; zur Analyse wurde sie nochmals in verd. Natriumbisulfit-Lösung gelöst und mit Essigsäure wieder ausgefällt. Die über Phosphorpentoxyd getrocknete Verbindung — schöne farblose Nadeln — ist, wenn rein, ganz beständig und schmilzt bei 204° (unt. Zers.). Die Ausbeute ist annähernd quantitativ.

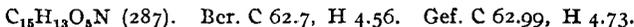
$C_{11}H_9O_3N$ (203). Ber. N 6.90. Gef. N 6.95.

Säuert man die Lösung in Natriumbisulfit nicht an, so scheidet sich beim Abkühlen das Natriumsalz der 1-Amino-2-oxy-4-naphthoesäure in farblosen Nadeln aus. Beim Ansäuern mit konz. Salzsäure krystallisiert das salzsaure Salz ebenfalls in Nadeln aus. Es spaltet schon beim Kochen in schwach salzsaure wäßrige Lösung Kohlensäure ab und geht in das 1-Amino-2-naphthol über, das durch Oxydation zum 1,2-Naphthochinon mittels Natriumbichromats und Schwefelsäure und Kondensation des letzteren

¹²⁾ Für gütige Prüfung des Anilids als Entwickler-Farbstoff sind wir der A.-G. für Anilin-Fabrikation zu bestem Dank verpflichtet.

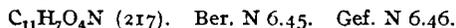
mit *o*-Phenylendiamin zum 1.2-Naphthophenazin vom Schmp. 139–140° identifiziert wurde.

Die 1-Acetamido-2-acetoxy-4-naphthoesäure, aus der freien Säure durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat dargestellt, bildet nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig farblose Nadelchen oder prismatische Täfelchen vom Schmp. 225° (unter Zersetzung).



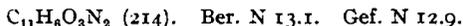
Die 1-Amino-2-oxy-4-naphthoesäure wird durch Salpetersäure -- Eintragen von 6 g Säure in eine Mischung von 20 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) und 20 ccm Wasser unter Eiskühlung — leicht zur 1.2-Naphthochinon-4-carbonsäure oxydiert, die Heller¹³⁾ auf demselben Wege aus der 1-Oxy-2-amino-4-naphthoesäure dargestellt hat. Wir fanden den Schmelzpunkt der aus Eisessig in gelben bis orangefarbenen Nadeln krystallisierenden Säure bei 173° (unt. Zers.). (Heller: 164–165°.) Ber. C 65.38, H 2.99. Gef. C 65.42, H 3.0. Über das der 1.2-Naphthochinon-4-stufonsäure entsprechende Verhalten hat schon Heller berichtet.

Wir haben noch das Oxim, das jedenfalls die Nitrosogruppe in der β -Stellung enthält, dargestellt, indem wir molekulare Mengen der Säure und Hydroxylamin-Chlorhydrat in alkoholischer Lösung $\frac{1}{2}$ Stdc. kochten. Auf Zusatz von Wasser schied sich das Oxim in gelben Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus verd. Methylalkohol bei 181–182° (unt. Zers.) schmolzen.



Die isomere 1-Nitroso-2-oxy-4-naphthoesäure entsteht nur sehr schwer und unvollständig, wenn man eine soda-alkalische, mit einem großen Überschuß von Natriumnitrit versetzte Lösung der Oxy-naphthoesäure unter Rühren in verd. Salzsäure einfließen läßt. Selbst nach 1-tägigem Stehen ist der größte Teil der Säure unverändert geblieben und die gebildete geringe Menge der in Eisessig sehr schwer löslichen Nitrosoverbindung — rotbraune Nadelchen, die über 300° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe lösen — erwies sich bei der Analyse als noch nicht ganz frei von Ausgangssäure.

Zur Darstellung der 1.2-Diazoxyd-4-naphthoesäure¹⁴⁾ verreibt man 3 g 1-Amino-2-oxy-4-naphthoesäure mit 15 ccm kaltem Wasser und einer kaltgesättigten Lösung von 1.2 g Kupfersulfat zu einem Brei, läßt unter Eiskühlung und Rühren eine konz. Lösung von 1.2 g Natriumnitrit hinzutropfen und rührt, bis die anfangs dünner werdende Masse wieder steif wird. Nach Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser filtriert man von etwas nebenbei entstandener Naphthochinon-carbonsäure ab und fällt aus dem eiskühlten Filtrat mit Salzsäure die Diazoxydverbindung als gelben, undeutlich krystallinischen Niederschlag aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bildet sie gelbe, vierseitige Täfelchen, die bei 151° verpuffen. Ausbeute 1 g. Sie kuppelt langsam mit einer soda-alkalischen Resorcin-Lösung.



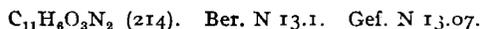
Die vergleichsweise untersuchte 1-Amino-2-oxy-3-naphthoesäure ist schon von Möhlau¹⁵⁾ dargestellt worden. Wir erhielten sie in quanti-

¹³⁾ B. 45, 677 [1912].

¹⁴⁾ nach dem bekannten Verfahren des D. R. P. 171024, Frdl. 8, 640.

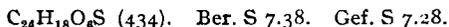
¹⁵⁾ B. 28, 3090 [1895].

tativer Ausbeute durch Reduktion des Farbstoffes aus *p*-Diazobenzol-sulfonsäure und 2-Oxy-3-naphthoesäure mittels Natriumhydrosulfits und fanden den Schmelzpunkt der so erhaltenen gelblichen Nadeln bei 241° (unt. Zers.). (Möhlau: 205.5°.) Diese Säure läßt sich zwar, ebenso wie bei der 1-Amino-2-oxy-4-naphthoesäure beschrieben, in die entsprechende Diazoxydverbindung überführen, doch gelingt die Darstellung auch glatt, wenn man die Diazotierung in der üblichen Weise vornimmt, also z. B. eine mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzte soda-alkalische Lösung der Aminosäure in verd. Salzsäure eintropfen läßt. Das Diazoxyd scheidet sich fast quantitativ als gelblich-brauner, fein-krystallinischer Niederschlag ab und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig entweder derbe, dunkelgelbe Stäbchen oder Nadelchen von blauschwarzem Oberflächenglanz. Letztere geben verrieben ebenfalls ein gelbes Pulver. Der Schmelzpunkt beider Modifikationen liegt bei 182—183° (unt. Zers.).

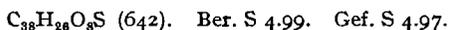


Die Ausbeute ist fast quantitativ, und Naphthochinon-carbonsäure konnte bei beiden Verfahren auch als Nebenprodukt nicht aufgefunden werden. Auch diese Diazoxydverbindung kuppelt langsam mit einer alkalischen Resorcin-Lösung.

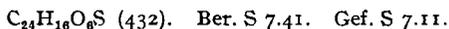
Aus dem 2-Oxy-4-naphthoesäure-methylester entsteht in bekannter Weise in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung mittels Schwefelchlorids das 2-Oxy-4-naphthoesäure-methylester-1-sulfid. Ausbeute aus 20 g Ester und 5 g Chlorid in 200 ccm CCl_4 : 18.5 g Rohsulfid. Es krystallisiert aus Xylol in farblosen Nadeln vom Schmp. 210—211°.



Das Dibenzolat, durch Schütteln der ätherischen Suspension des Sulfids mit überschüssigem Benzoylchlorid und 20-proz. Natronlauge bereitet, krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadeln, die bei 225° schmelzen.



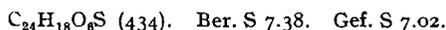
Das Sulfid wird durch Brom und Alkali, nicht aber durch Fericyan-kalium zum entsprechenden Dehydrosulfid (II) oxydiert. 8 g feingepulvertes Sulfid werden, in 50 ccm Äther suspendiert, unter Eis-Kochsalz-Kühlung und Rühren mit 30 ccm Natronlauge von 20% und dann tropfenweise mit 10.4 g Brom versetzt, wobei sich das rote Oxydationsprodukt krystallinisch abscheidet. Ausbeute 6.2 g. Es ist leicht löslich in Benzol und heißem Eisessig, woraus es in schönen, dunkelroten Nadeln vom Schmp. 188—189° krystallisiert. Es reagiert weder mit Phenyl-hydrazin noch mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin und auch nicht mit den besonders reaktionsfähigen¹⁶⁾ Phenyl-carbaminsäure-hydrazid und Hippuryl-hydrazin. Mit letzteren reagieren auch die früher (a. a. O.) beschriebenen Dehydroverbindungen des 2-Oxy-3-naphthoesäure-methylester-1-sulfids und des *p*-Chlor-symm.-*m*-xylensulfids nicht.



Das Dehydrosulfid (4 g) wird durch Reduktion in siedender Benzol-Lösung mit rauchender Salzsäure und überschüssigem Zinkstaub in das Isosulfid übergeführt. Dieses krystallisiert aus der filtrierten und eingengten Benzol-Lösung auf Zusatz von Benzin (vom Sdp. 70—80°) in kleinen, fest an

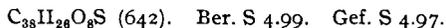
¹⁶⁾ Borsche, A. 343, 178 [1905].

der Glaswand haftenden Krystallaggregaten vom Schmp. 146°. Ausbeute 2 g. Die Verbindung löst sich in kalter verd. Natronlauge mit gelber Farbe und wird in dieser Lösung im Gegensatz zum normalen Sulfid durch Ferricyankalium wieder zum Dehydrosulfid oxydiert.



In ätherischer Lösung in Gegenwart von wäßriger Natriumbicarbonatlösung wird Jodlösung quantitativ entfärbt.

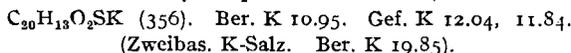
Das Dibenzooat des Isosulfids, genau so erhalten wie die Benzoylverbindung des normalen Sulfids, krystallisiert aus Alkohol in kleinen warzenförmigen Krystallen vom Schmp. 147—148°.



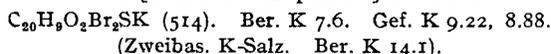
Die Kaliumsalze des Bis-[2-oxy-4-naphthoesäure-methylester]-1-sulfids und der früher (loc. cit.) beschriebenen Sulfide wurden durch Lösen oder Verreiben der feingepulverten Verbindungen in etwas mehr als der zur Bildung eines zweibasischen Salzes erforderlichen Menge einer wäßrigen 20-proz. Kalilauge mit oder ohne Zusatz von Methylalkohol bereitet. Die Salze wurden nach dem Absaugen möglichst gut abgepreßt, da sie wegen ihrer leichten Hydrolysierbarkeit bzw. Löslichkeit weder mit Wasser noch mit Methylalkohol ausgewaschen werden können, und dann im Vakuum über Phosphorpenoxyd getrocknet. Aus diesem Grunde zeigen einige Analysen nur angenäherte Werte, die aber keinen Zweifel darüber lassen, ob ein- oder zweibasisches Salz vorliegt.

Einbasische Kaliumsalze bilden:

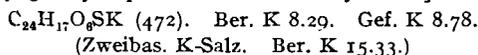
β-Naphtholsulfid.



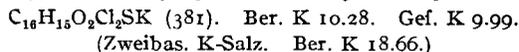
Bis-[6-brom-2-naphthol]-1-sulfid.



Bis-[2,3-oxynaphthoesäure-methylester]-1-sulfid.

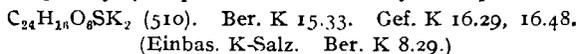


Bis-[4,6-dimethyl-5-chlor-2-oxybenzol]-1-sulfid.



Ein zweibasisches Kaliumsalz bildet

Bis-[2-oxy-4-naphthoesäure-methylester]-1-sulfid.



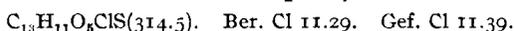
Versuche über Naphthoxthine.

Wir konnten zunächst die Angaben von Nolan und Smiles (loc. cit.) betreffs des Iso-naphthoxthins aus dem Iso-β-naphtholsulfid bestätigen, indem wir beim 10-stdg. Kochen von Isosulfid mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat gelbliche Nadeln erhielten, die nach Umkrystallisieren aus Eisessig in Übereinstimmung mit ihnen bei 153° schmolzen, während das gewöhnliche aus dem β-Naphtholsulfid dargestellte Naphthoxthin¹⁷⁾

¹⁷⁾ Darstellung nach Christopher und Smiles, Soc. **101**, 710 [1912].

bei 166—167° schmilzt und der Misch-Schmelzpunkt bei ungefähr 120° liegt. Es handelt sich also unzweifelhaft um zwei verschiedene, wenn auch im Äußeren und in ihrem Verhalten z. B. gegen konz. Schwefelsäure sehr ähnliche isomere Verbindungen.

Zur Darstellung des unsymmetrischen Naphthoxthins versuchten wir das 1-Naphthol-2-mercaptan mit dem 1-Jod-2-naphthol zum entsprechenden unsymmetrischen Dinaphtholsulfid zu kondensieren. Die bekannte 1-Naphthol-2-sulfonsäure¹⁸⁾ wurde in alkalischer Lösung mittels Chlorameisensäure-äthylesters in das 1-carbäthoxy-naphthalin-2-sulfonsäure Kalium und dieses durch Verreiben mit der entsprechenden Menge Phosphor-pentachlorid in das Sulfochlorid übergeführt, das nach Umkrystallisieren aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmp. 127—128° bildet.

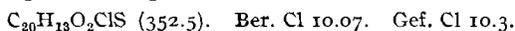


Das feingepulverte Sulfochlorid wurde in methylalkoholischer Suspension mit überschüssigem Zinkstaub und einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt und das Gemisch, nachdem die ziemlich heftige und durch Kühlung zu mäßige Reaktion beendet war, unter Zusatz von mehr Salzsäure so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis über dem Zinkstaub eine klare gelbe Lösung entstanden war. Beim Filtrieren in verdünnte eiskalte Salzsäure schied sich das Mercaptan als gelbliches, bei gut gelungener Operation bald krystallinisch erstarrendes Öl ab. Die Krystalle zeigten nach dem Absaugen und Trocknen über Phosphor-pentoxyd den ungefähren Schmelzpunkt 100° (unter Zersetzung).

In analysenreinem Zustand erhielten wir das äußerst empfindliche Mercaptan nicht, da beim Umkrystallisieren aus Benzol zwar in geringer Menge bei 115—116° schmelzende Nadeln gewonnen wurden, die aber im Gegensatz zur rohen Verbindung ätherische Jodlösung bei Gegenwart von Natriumbicarbonat nicht entfärbten. Versuche, das rohe Mercaptan mit 1-Jod-2-naphthol zu kondensieren, blieben trotz verschiedenlichster Abänderung der Bedingungen erfolglos, da das Mercaptan stets vor der Einwirkung zerstört wurde.

Ein weiterer Versuch, den 1,2'-Dinaphthyläther mit Schwefelchlorid in indifferenten Lösungsmitteln wie Chloroform und Xylol in das unsymmetrische Naphthoxthin überzuführen, mißlang ebenfalls, da keine Einwirkung stattfand. Ebenso wenig reagiert der 2,2'-Dinaphthyläther mit Schwefelchlorid.

Ein gemischtes 4-Chlor-1-naphthol-2'-naphthol-2,1'-sulfid erhielten wir schließlich in folgender Weise: Zu einer mäßig warmen Lösung von 17.8 g 4-Chlor-1-naphthol und 14 g β -Naphthol in 300 ccm Chloroform läßt man ohne Kühlung unter Umschütteln 11 g Schwefelchlorid zutropfen und kocht nach beendigter Salzsäure-Entwicklung noch 1 Stde. unter Rückfluß. Der ausgeschiedene farblose Krystallbrei besteht aus dem β -Naphthol-sulfid vom Schmp. 216—218°, während die aus dem auf $\frac{1}{3}$ eingeeengten Filtrat erhaltene Krystallisation ein Gemisch des unsymmetrischen Sulfids mit wenig 4-Chlor-1-naphthol-2-sulfid bildet. Ersteres erhält man nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff in schönen, farblosen Nadeln vom konstanten Schmp. 167—168° (unt. Zers.). Die Ausbeute an reiner Verbindung beträgt etwa 6 g.



In der Mutterlauge befindet sich das 4-Chlor-1-naphthol-2-sulfid vom Schmp. 172°¹⁹⁾.

¹⁸⁾ Friedländer und Taußig, B. **30**, 1457 [1897].

¹⁹⁾ Christopher und Smiles, loc. cit.

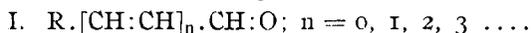
Das gemischte Sulfid vom Schmp. 167—168° ließ sich weder in Xylol- noch in Tetrachloräthan-Lösung durch stundenlanges Kochen mit Phosphoroxychlorid kondensieren. Ebenso erfolglos blieben Versuche mit Phosphortrichlorid, während Phosphorpentachlorid eine phosphor-haltige, nicht näher untersuchte Verbindung ergab. Mit Schwefelsäure und Chlorsulfonsäure entstanden nur alkali-lösliche Produkte, während Thionylchlorid in ganz geringer Ausbeute einen in braunen Nadelchen kristallisierenden, bei 252—253° schmelzenden Körper lieferte, der aber kein Naphthoxthin war, da er durch konz. Salpetersäure nicht verändert wurde und er überhaupt nicht die Eigenschaften eines solchen besaß.

Charlottenburg, Techn.-chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule.

460. W. König: Über vinylen-homologe Furole.

[Aus d. Laborat. für Farbenchemie u. Färbereitechnik d. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 1. September 1925.)

Schon seit längerer Zeit betreibe ich zusammen mit einer Anzahl von Mitarbeitern die systematische Untersuchung der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei „vinylen-homologen“¹⁾ Verbindungen einfacherer oder komplizierterer Natur²⁾. Besonders erfolgversprechend erschienen für derartige Studien von vornherein die der allgemeinen Formel I unterzuordnenden Reihen von vinylen-homologen Aldehyden; einmal weil sie an sich schon interessante Versuchsobjekte in der angegebenen Richtung darstellen, zum anderen deshalb, weil man, von ihnen ausgehend, durch die verschiedenartigsten Kondensations-Reaktionen immer neue Reihen ähnlicher oder andersgearteter vinylen-homologer Substanzen aufbauen kann.



Die Gewinnung einer größeren Anzahl derartiger Aldehyd-Serien mit möglichst vielen Einzelgliedern ist deshalb schon vor vielen Jahren in dem mir unterstehenden Laboratorium in Angriff genommen worden. Hierbei sind wir — im Hinblick auf die besonders wichtig erscheinende spätere Erzeugung von vinylen-homologen Verbindungen, die zugleich wirkliche Farbstoffe repräsentieren — in erster Linie bemüht gewesen, der höheren Vinylen-Homologen des *p*-Dimethylamino-zimtaldehyds, $(H_3C)_2N.C_6H_4.CH:CH.CH:O$, sowie des Furfur-acroleins, $C_4H_3O.CH:CH.CH:O$, welche beiden Substanzen von mir schon früher zur Synthese von Farbstoffen verwendet worden waren³⁾, habhaft zu werden. Die Darstellung einer Anzahl solcher Aldehyde mit längerer konjugierter Kohlenstoff-Kette ist uns denn auch — wenn schon manchmal erst nach Überwindung großer Schwierigkeiten — gelungen⁴⁾. Einen kurzen Bericht hierüber habe ich bereits 1922

1) Über den Begriff der „Vinylen-Homologie“ siehe B. 55, 3297 [1922].

2) vergl. hierzu beispielsweise meine jüngste Arbeit, Z. Ang. 38, 713 [1925].

3) J. pr. [2] 102, 79 [1921] bzw. 88, 193 [1913].

4) vergl. hierzu die nachstehenden Dr.-Ing.-Dissertationen der Dresdner Hochschule: 1. W. Schramek, Über den Einfluß streptostatisch eingefügter Vinylen-Gruppen auf die Lichtabsorption einiger aromatischer Aldehyde und der von ihnen derivierenden Azomethin-Farbstoffe. 1920. — 2. K. Hey, Über den Einfluß der Vinylen-Gruppe in streptostatischer Bindung auf die Lichtabsorption, dargestellt an Derivaten des Furfuroles. 1921. — 3. W. Stade, Über Vinylen-Homologe des Mono- und Difural-acetons und deren Halochromie. 1924.