

parat. Zur weiteren Reinigung wird das aus Nitro-benzol umgelöste Produkt aus konz. Schwefelsäure nochmals umgefällt. Das letzte, aus konz. Schwefelsäure umgefällte und gut gewaschene Produkt wird in noch feuchtem Zustande aus Alkohol umkrystallisiert. Die dunkelroten Nadeln von 2.6-Diamino-anthrarufin sind in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich. Auf Zugabe von Borsäure keine Änderung.

0.2093 g Sbst.: 0.4790 g CO<sub>2</sub>, 0.0740 g H<sub>2</sub>O. — 0.1168 g Sbst.: 11.05 ccm N (19°, 724 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 62.20, H 3.73, N 10.37. Gef. C 62.42, H 3.95, N 10.42.

In Alkali löst sich 2.6-Diamino-anthrarufin mit himbeerroter Farbe. Nach kurzem Stehen oder Erwärmen fällt das rotbraune Alkalisalz aus. In Benzol, Xylol ist Diamino-anthrarufin schwer löslich. In Essigsäure-anhydrid in der Kälte löst es sich langsam gelbbraun, beim Erhitzen orangebraun. Eine kalte Essigsäure-anhydrid-Lösung von Pyroboracetat färbt sich violettrot und nach längerem Sieden gelbrot. Beim Abkühlen scheidet sich der rotbraune Boressigester des 2.6-Diacetyl-diamino-anthrarufins aus. Versetzt man die heiße, gelbe Xylol-Lösung von 2.6-Diamino-anthrarufin mit Zinn(IV)-chlorid, so färbt sie sich rotviolett und läßt ein braunes, krystallisiertes Zinn-komplexsalz ausfallen.

## 152. Kurt Brass und Paul Sommer: Über die Kondensation von Formaldehyd mit $\beta$ -Oxy-naphthoesäure-aryliden.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Deutsch. Forschungs-Instituts für Textil-Industrie, Stuttgart-Reutlingen.]

(Eingegangen am 9. März 1928.)

### Theoretischer Teil.

Die ziemlich unbeständigen Naphtholat-Lösungen der sog. „Naphtol AS“-Färberei werden bekanntlich durch Zusatz von Formaldehyd haltbar gemacht, und die mit so stabilisierten Naphtholat-Lösungen auf der Baumwollfaser erzeugten Grundierungen erweisen sich als luft-beständig, während sie es nicht sind, wenn der Formaldehyd-Zusatz unterblieb. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, diese Wirkungsweise des Formaldehyds aufzuklären. An Versuchen zur Erklärung hat es nicht gefehlt<sup>1)</sup>. Es wird im allgemeinen eine labile Additions-Verbindung angenommen, in der die phenolische Hydroxylgruppe einen stärker sauren Charakter besitzen soll als im Anilid selbst. Für eine solche Anlagerung des Formaldehyds an die Imino-Gruppe sind keine Beweise erbracht, und nur Analogie-Gründe sprechen für sie<sup>2)</sup>.

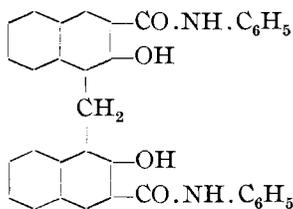
Beachtenswerter für die Klarstellung der Wirkungsweise des Formaldehyds sind ohne Zweifel die zahlreichen, lange bekannten Kondensationen

<sup>1)</sup> F. Mayer, Ztschr. angew. Chem. **36**, 550 [1923]; E. B. Higgens, Journ. Soc. Dyers Colourists **43**, 213 [1927]; C. **1927**, II 2355.

<sup>2)</sup> F. Sachs, B. **31**, 3230 [1898]; Beilstein, I 564 (4. Aufl.); H. Schiff, A. **319**, 59 und 287 [1901]; s. auch H. Krause, B. **51**, 137, 1569 [1918]; siehe hierzu auch Frdl., Teerfarb.-Fabrikat. **4**, 616, 617, Deutsch. Reichs-Pat. 84379 [1894] Höchst und Deutsch. Reichs-Pat. 88434 [1895] E. Froehlich.

von Formaldehyd mit  $\beta$ -Naphthol und  $\beta$ -Oxy-naphthoesäure. Sie führen in essigsaurer Lösung<sup>3)</sup> ohne und mit Schwefelsäure-Zusatz, sowie in wäßrig-alkoholischer Lösung<sup>4)</sup> der Komponenten bei Einwirkung von Salzsäure, oder in alkoholischer Lösung mit Natriumacetat<sup>5)</sup> als Kondensationsmittel zu Methylen-di- $\beta$ -naphthol bzw. Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure. Es ist ferner bekannt, daß Formaldehyd und  $\beta$ -Naphthol auch in alkalischer Lösung zu Methylen-di- $\beta$ -naphthol zusammentreten<sup>6)</sup>. Somit konnte man schließen, daß der Formaldehyd als Stabilisator der technischen Naphtholat-Lösungen ähnlich wirken würde.

In dieser Überzeugung haben wir unter Beobachtung von Konzentrationen, die den praktischen Vorschriften entsprechen, Formaldehyd zu einer alkalischen Lösung von  $\beta$ -Oxy-naphthoesäure-anilid („Naphthol AS“) hinzugesetzt. Nach einigen Stunden ließ sich in der Tat das gelbe Dinatriumsalz von Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure-anilid (s. nebenstehende Formel) in quantitativer Ausbeute mit Kochsalz fällen. Die Reaktion gilt allgemein für die Arylide der  $\beta$ -Oxy-naphthoesäure, wie wir durch Isolierung der Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf



die alkalischen Lösungen von  $\beta$ -Oxy-naphthoesäure- $\alpha$ -naphthalid („Naphthol AS-BO“) und von  $\beta$ -Oxy-naphthoesäure- $\beta$ -naphthalid („Naphthol AS-SW“) festgestellt haben. Es wurden dabei Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure- $\alpha$ -naphthalid bzw. das entsprechende  $\beta$ -Naphthalid erhalten. Auch die freie  $\beta$ -Oxy-naphthoesäure, die H. Hosaeus (l. c.) schon in saurer Lösung mit Formaldehyd zu Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure kondensiert hat, wird in alkalischer Lösung durch Formaldehyd in gleicher Weise kondensiert.

Das freie Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure-anilid ist gelb und ist schwer in Alkali löslich. Es bildet ein schwer lösliches Mononatriumsalz, das ebenfalls gelb ist. Die gelbe Farbe der beiden Salze und der freien Methylenverbindung erinnert an die Diskussion über die Lagerung der Doppelbindungen im Naphthalin<sup>7)</sup>, zu der hier nicht Stellung genommen werden soll. Auffallend ist jedenfalls, daß aus dem farblosen  $\beta$ -Oxy-naphthoesäure-anilid das farbige, allerdings nur schwach gelbe, Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure-anilid entsteht.

Die Dinaphthyl-methan-Konstitution, zu der Acetylierung, Analysen und Molekulargewichte ohne weiteres berechtigen, konnten wir noch beweisen durch die reduktive Spaltung nach K. Fries und E. Hübner (l. c.). Wir erhielten dabei die erwartete 1-Methyl-2-oxy-3-naphthoesäure<sup>8)</sup>, die sich durch intensive grünstichgelbe Farbe (betrifft Farbe siehe oben) und durch gerbstoff-artigen Geruch auszeichnet.

<sup>3)</sup> H. Hosaeus, B. **25**, 3213 [1892]; J. Abel, B. **25**, 3477 [1892]; R. Möhlau und E. Strohbach, B. **33**, 804 [1900]; E. Strohbach, B. **34**, 4162 [1901].

<sup>4)</sup> W. Wolff, B. **26**, 84 [1893].

<sup>5)</sup> K. Fries und E. Hübner, B. **39**, 435 [1906].

<sup>6)</sup> O. Manasse, B. **27**, 2412 [1894].

<sup>7)</sup> R. Möhlau, B. **28**, 3100 [1895]; R. Lesser, E. Kranepuhl und G. Gad, B. **58**, 2109 [1925]; K. Fries, B. **58**, 2845 [1925].

<sup>8)</sup> Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure-anilid gibt bei derselben Spaltung infolge Verseifung (Abspaltung von Anilin) die gleiche Säure.

Obwohl die Anwesenheit von zwei Hydroxylgruppen in der Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure und in ihrem Anilid sichergestellt ist, war es auffallenderweise nicht möglich, unter innerer Wasser-Abspaltung der beiden Hydroxylgruppen zu dem entsprechenden Dinaphthopyran zu gelangen. Weder Phosphoroxchlorid<sup>9)</sup>, noch Chlorwasserstoff<sup>10)</sup> haben zum Ziel geführt. Andererseits wurde beim Erhitzen der Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure an der Luft auf 285° die Bildung einer charakteristischen rotviolettten Schmelze beobachtet, die unter Wasser-Abspaltung vor sich geht. Zu einer auffallenden Farbenreaktion führt auch die Einwirkung von konz. Schwefelsäure. Letztere färbt sich hierbei tief rotviolett. Mit der Aufklärung dieser Erscheinungen sind wir noch beschäftigt.

Aus den mitgeteilten früheren Untersuchungen darf man schließen, daß sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung aus Formaldehyd und  $\beta$ -Naphthol Methylen-di- $\beta$ -naphthol entsteht. Die Reaktion verläuft aber in saurer Lösung etwas komplizierter, sobald Substituenten in das  $\beta$ -Naphthol eintreten. So konnten wir feststellen, daß die in alkalischer Lösung gewonnene Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure nicht völlig identisch ist mit einer aus den gleichen Komponenten in saurer Lösung nach den Angaben von E. Strohbach (l. c.) dargestellten Säure. Letztere läßt sich z. B. weder umkrystallisieren, noch acetylieren; in beiden Fällen tritt Verharzung ein. Übrigens hat dieser Autor, ebenso wie H. Hosaeus (l. c.), die Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure nur durch Auskochen mit Eisessig, nicht aber durch Umkrystallisieren gereinigt. Es bilden sich also allem Anschein nach bei der sauren Kondensation Nebenprodukte, wie solche bei ähnlichen Reaktionen von L. Claisen (l. c.), sowie von M. Rogow<sup>11)</sup> beobachtet wurden.

Einen näheren Einblick in den Verlauf der sauren Kondensation gewährte die Untersuchung der Einwirkung von Formaldehyd auf  $\beta$ -Oxy-naphthoesäure-anilid in Eisessig-Lösung bei Gegenwart von Schwefelsäure. Das dabei erhaltene Kondensationsprodukt besteht nämlich zu 20% aus Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure-anilid. Zu 80% aber stößt man auf eine in Alkali unlösliche Verbindung, deren Analyse und Molekulargröße zwar für ihre Identität mit Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure-anilid sprechen, die sich aber von diesem dadurch unterscheidet, daß sie keinen Schmelzpunkt besitzt, sich nicht umkrystallisieren und nicht acylieren läßt, und daß sie mit konz. Schwefelsäure die rote Farbreaktion nicht gibt. Ob dieser Teil aus einem Acetal oder einem Pyran-Derivat besteht, konnte noch nicht festgestellt werden<sup>12)</sup>, doch sind wir mit der Aufklärung beschäftigt.

Für den Mechanismus der Reaktion<sup>13)</sup> können vielleicht die Untersuchungen von L. Claisen<sup>14)</sup> maßgebend sein, wenn sie auch nicht den Formaldehyd selbst betreffen, der ja vielfach eine Sonderstellung einnimmt. Es gelang ihm, aus Benzaldehyd und  $\beta$ -Naphthol in saurer Lösung bei 0° Benzaldehyd-di- $\beta$ -naphthylacetal, bei gewöhnlicher Temperatur Benzal-di- $\beta$ -naphthol und bei höherer Temperatur bzw. unter Druck Benzal-

<sup>9)</sup> W. Wolff, loc. cit.; siehe auch J. T. Hewitt und A. J. Turner, B. **34**, 202 [1901] und L. Claisen, B. **19**, 3318 [1886].

<sup>10)</sup> L. Claisen, A. **237**, 261 [1887].

<sup>11)</sup> B. **33**, 3535 [1900].

<sup>12)</sup> siehe hierzu auch J. Scheibler, Ztschr. angew. Chem. **39**, 551ff. [1926].

<sup>13)</sup> J. Scheibler, loc. cit.

<sup>14)</sup> B. **19**, 3316 [1886]; A. **237**, 261 [1887].

$\beta$ -dinaphthylenoxyd (Phenyl-dinaphthopyran) zu erhalten. Er hat weiter festgestellt, daß das Benzaldehyd-di- $\beta$ -naphthylacetal leicht in Benzal-dinaphthylenoxyd übergeht.

In saurer Lösung also verlaufen diese Kondensationen derart, daß sich zunächst das Acetal bildet, und daß in diesem dann die Methylengruppe mit zwei  $\alpha$ -Wasserstoffatomen den Platz tauscht unter Bildung des Dinaphthol-methan-Derivates. In alkalischer Lösung entsteht nun zwar das gleiche Dinaphthol-methan, ob es sich aber auch nach dem gleichen Mechanismus bildet, ist fraglich<sup>15)</sup>. Dennoch kann man wohl auch für die alkalische Formaldehyd-Kondensation annehmen, daß sie auf die leichte Austauschbarkeit des Hydroxylwasserstoffs des Naphthols gegen Aldehyd-Reste zurückzuführen ist. Dies wird auch dadurch bewiesen, daß die Äther und Ester der Naphthole mit den Aldehyden nicht reagieren.

Die mit Formaldehyd versetzten alkalischen Lösungen der  $\beta$ -Oxy-naphthoesäure-arylide enthalten also die Dinatriumsalze von Methylene-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure-aryliden. Da diese Lösungen haltbar und die mit ihnen erzielten Grundierungen luftbeständig sind, muß man annehmen, daß die Methylene-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure-arylide beständiger sind als die  $\beta$ -Oxy-naphthoesäure-arylide selbst, wahrscheinlich deshalb, weil die  $\alpha$ -Stelle zur Hydroxylgruppe durch die Methylene-Brücke besetzt ist. Aber auch der Dispersitätsgrad und die Kolloid-Natur der höhermolekularen Methylene-Derivate spielen hierbei eine Rolle.

Die Methylene-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure-arylide verhalten sich Diazoniumsalzen gegenüber derart, daß z. B. 1 Mol. Methylene-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure-anilid mit 2 Mol. Phenyldiazoniumchlorid kuppelt<sup>17)</sup>. Weiterhin wurde durch den Vergleich der Molekulargewichte des aus  $\beta$ -Oxy-naphthoesäure-anilid und Phenyldiazoniumchlorid entstehenden Azofarbstoffes und des aus Methylene-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure-anilid und Phenyldiazoniumchlorid gebildeten Azofarbstoffs festgestellt, daß es sich in beiden Fällen um den gleichen Farbstoff, Benzolazo- $\beta$ -oxy-naphthoesäure-anilid, handelt. Es geht somit die Kupplung der Methylene-Verbindung unter Abspaltung des Methylene-Restes vor sich, wie dies früher R. Möhlau und E. Strohbach (l. c.) bei der Kupplung von  $\beta$ -Dinaphthol-methan mit Benzoldiazoniumchlorid gefunden haben.

Alles dieses findet seine Bestätigung durch vergleichende Färberversuche<sup>16)</sup>, die angestellt wurden mit stabilisierten und mit nicht stabilisierten Naphtholat-Lösungen, sowie mit Mononatrium- und Dinatriumsalz des Methylene-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure-anilids.

Der Grund für die Stabilisierung der „Naphthol“-Bäder durch den Zusatz von Formaldehyd ist demnach jedenfalls zu finden in der Bildung der Methylene-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure-anilide.

<sup>15)</sup> G. Koelle, B. 13, 1953 [1880]. Siehe auch J. Scheibler, loc. cit., S. 553, letzter Abschnitt.

<sup>16)</sup> Näheres siehe Dissertation P. Sommer, Stuttgart 1927.

<sup>17)</sup> Die Methylene-Brücke verhindert also keineswegs die Kupplung, wie es E. B. Higgins (loc. cit.) annimmt.

**Beschreibung der Versuche**<sup>18)</sup>.Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure<sup>19)</sup>.

3.76 g technische, krystallisierte 2.3-Oxy-naphthoesäure<sup>20)</sup> vom Schmp. 218° wurden mit 7 ccm Natronlauge (30-proz.) angeteigt. Dann versetzt man mit 200 ccm heißem Wasser und gibt nach dem Erkalten 2.5 ccm Formaldehyd (40-proz.) zu. Am nächsten Tage wird ausgesalzen, worauf man den schwach gelblichen Niederschlag absaugt. Ein geringer Teil geht hierbei immer kolloid durchs Filter. Der Niederschlag wurde in Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge gelöst und die freie Säure wieder ausgefällt.

Sie wird aus wäßrigem Pyridin umkrystallisiert, ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, schwer löslich in Chloroform, löslich in Nitro-benzol, leicht löslich in Pyridin. Sie hat keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich von 280° ab unter Dunkelfärbung und löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe.

0.2510 g Sbst.: 0.6520 g CO<sub>2</sub>, 0.0996 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 71.13, H 4.15. Gef. C 70.85, H 4.44.

Molekulargewichts-Bestimmung (Siedepunkts-Erhöhung) in Pyridin<sup>21)</sup>:

Ber. 388.24. Gef. 385.42 (Mittelwert).

Erhitzt man das bei 115° getrocknete Kondensationsprodukt unter Luft-Zutritt auf 285°, so tritt unter Aufschäumen Gasentwicklung und Wasserdampf auf. Wird dann der violette Schmelzrückstand mit kochendem Eisessig behandelt, so erhält man eine rotviolette Lösung und einen schwarzen Rückstand. Der in der Eisessig-Lösung enthaltene neue Stoff ist schwer löslich, seine Reinigung ist noch nicht gelungen.

Diacetylverbindung, mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat im Ölbad bei 140–150° (außen) dargestellt. Leicht löslich in Aceton, löslich in Eisessig, Alkohol, schwer löslich in heißem Benzol. Da die Verbindung nicht krystallisiert erhalten werden konnte, wurde 2-mal aus Eisessig mit Wasser umgefällt. Bei 295–300° noch unverändert.

0.2063 g Sbst.: 0.5194 g CO<sub>2</sub>, 0.0827 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 68.63, H 4.27. Gef. C 68.66, H 4.48.

$\beta$ -Oxy-naphthoesäure wurde nach E. Strohbach (l. c.) in Eisessig mit Formaldehyd kondensiert. Beim trocknen Erhitzen verhielt sich das Kondensationsprodukt so wie das alkalisch erhaltene: von 280° ab wird Wasserdampf und Gas entwickelt, und es verbleibt ein violetter Schmelzrückstand. Dagegen ist der neue Stoff in Nitro-benzol unlöslich; mit diesem oder mit Pyridin verharzt er, auch die Acetylierung führt zu Verharzung.

<sup>18)</sup> Für Überlassung der Ausgangsmaterialien sind wir dem Werk Offenbach der I.-G. Farbenindustrie A.-G. zu großem Dank verpflichtet.

<sup>19)</sup> H. Hosaeus, loc. cit., E. Strohbach, loc. cit.

<sup>20)</sup> R. Möhlau, B. **28**, 3100 [1895]; R. Schmidt und E. Burkard, B. **20**, 2702 [1887]; Heyden, Deutsch. Reichs-Pat. 31240, 38052, 50341; Frdl., Teerfarb.-Fabrikat. **1**, 235, 236, **2**, 133; E. Strohbach, B. **34**, 4143 [1901].

<sup>21)</sup> Betreffs Zahlenmaterial der Molekulargewichts-Bestimmungen wird verwiesen auf P. Sommer, Dissertat., Stuttgart 1927.

Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure-anilid.

a) Darstellung in alkalischem Medium: Krystallisiertes 2,3-Oxy-naphthoesäure-anilid<sup>22)</sup> (Schmp. 248<sup>0</sup>), das, aus Eisessig umgelöst, den konstanten Schmp. 244–244.5<sup>0</sup> zeigte, wurde bei allen Versuchen ohne Vorreinigung angewandt. Aus den praktischen Vorschriften<sup>23)</sup> ist zu entnehmen, daß die Einwirkung des Formaldehyds in Lösungen erfolgt, die etwa 10 g des betreffenden „Naphtols“ in 1 l enthalten. Im folgenden Versuch wurde etwas konzentrierter gearbeitet, was jedoch für das Endergebnis ohne Belang ist.

30 g Anilid wurden mit 60 ccm Natronlauge (30-proz.) angeteigt, dann in 2 l heißem Wasser gelöst und nach dem Erkalten 20 ccm Formaldehyd-Lösung (40-proz.) = 8 g Formaldehyd hinzugegeben. Am nächsten Tag wurde mit Kochsalz ausgesalzen, das Dinatriumsalz filtriert, je 3-mal in Natronlauge gelöst und mit 10-proz. Schwefelsäure wieder ausgefällt<sup>24)</sup>. Das freie Di-naphthol wurde 2-mal aus heißem Pyridin umkrystallisiert. Schmp. 263.5<sup>0</sup>. Ausbeute 23.45 g = 76.42% d. Th. Die gelben Krystalle sind in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich oder nur sehr schwer löslich; leicht löslich in Nitro-benzol, außerordentlich leicht löslich in Pyridin.

0.2100 g Sbst.: 0.5990 g CO<sub>2</sub>, 0.0940 g H<sub>2</sub>O. — 0.2546 g Sbst.: 9.60 ccm n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Kjeldahl).

C<sub>35</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 78.03, H 4.87, N 5.21. Gef. C 77.80, H 5.01, N 5.28.

Molekulargewichts-Bestimmung: 1) nach Rast in Campher vom Schmp. 177.5<sup>0</sup>, 2) Siedepunkts-Erhöhung in Pyridin.

Ber. Mol.-Gew. 538.3. Gef. Mol.-Gew. 1) 539.5, 2) 523.28 (Mittelwerte).

Aus den dunkelrotbraunen Pyridin-Mutterlaugen schieden sich mitunter granatrote Krystalle ab, die beim Trocknen verwittern. Wahrscheinlich bestehen sie aus einer Pyridin-Molekülverbindung des Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure-anilids. Die Bildung einer solchen würde auch die gute Löslichkeit des Produktes in Pyridin erklären.

Das Di-anilid ist löslich in wäßrigem Alkali (aber viel schwerer als das einfache Anilid). Löst man es in normalem alkoholischen Natron und verdünnt mit heißem Wasser, so krystallisiert beim Erkalten das gelbe Mono-natriumsalz aus.

0.6900 g Sbst.: 0.0795 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — C<sub>35</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Na. Ber. Na 4.1. Gef. Na 3.73.

Um das Di-natriumsalz zu isolieren, wurde der ausgesalzene, kanariengelbe Niederschlag (siehe oben) scharf abgesaugt und mit eisgekühltem Wasser gewaschen, wobei ein kleiner Teil in Lösung geht.

0.5835 g Sbst.: 0.1500 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — C<sub>35</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>. Ber. Na 7.9. Gef. Na 8.32.

Erwärmt man Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure-anilid mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad, so tritt bald eine karmintrote Lösung ein. Gießt man diese in das doppelte Volumen kalten Wassers, so entsteht ein rotvioletter Niederschlag, in

<sup>22)</sup> M. Schöpff, B. **25**, 2743 [1892]; F. Ullmann, Enzykl. d. techn. Chemie **8**, 334 [1920]; G. Ulrich, C. **1915**, I 275, 406; Deutsch. Reichs-Pat. 293897 (Griesheim); Frdl., Teerfarb.-Fabrikat. **12**, 912; Deutsch. Reichs-Pat. 289027, 295183 (Höchst); Frdl. **12**, 184, 914.

<sup>23)</sup> „Naphtol AS“, Anwendungsvorschriften Nr. 1014 [1925]. Verkaufsgesellschaft Agfa-Griesheim (Berlin-Frankfurt a. M.) m. b. H., Frankfurt a. M. und Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Leverkusen bei Köln a. Rh.

<sup>24)</sup> Bei dem Umlösen aus Natronlauge blieb ein alkali-unlösliches, der Menge nach verschwindend geringes, amorphes, graues Pulver zurück, das bei 320<sup>0</sup> noch vollkommen unverändert war.

viel Wasser eine intensiv rotviolette Lösung, welche die Salicylsäure-Reaktion mit Eisen (III)-chlorid zeigt. Mit Natronlauge schlägt, sobald der Neutralpunkt überschritten ist, die Farbe der rotvioletten Lösung scharf nach gelb um. Sowohl die rote wäßrige Lösung des Stoffes als auch die gelbe wäßrige Lösung seines Natriumsalzes ziehen etwas auf die tierische und pflanzliche Faser auf und können dort mit Diazoniumverbindungen gekuppelt werden. Die erhaltenen Färbungen sind ähnlich denen, die man durch Kupplung der Naphthole selbst erhält.

b) **Quantitative Kupplung:** Wir verwendeten eine frisch bereitete  $n/_{100}$ -Phenyldiazonium-Lösung und eine  $n/_{200}$ -Lösung von Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure<sup>25)</sup>. Zur Bestimmung wurden jedesmal 20 ccm der  $n/_{200}$ -Naphtholat-Lösung in einem Becherglas mit der eiskalten  $n/_{100}$ -Phenyldiazonium-Lösung titriert. Die zutropfende Diazonium-Lösung verursacht sogleich Rotfärbung, die Kupplung tritt sofort ein. Der Farbstoff flockt erst einige Sekunden nach Eintritt der Rotfärbung aus, während die Ausflockung des aus einfachem „Naphtol AS“ und Phenyldiazoniumchlorid erhaltenen Azofarbstoffes bei Anwendung derselben Konzentrationen sogleich erfolgt. Der erstere ist gut löslich in Pyridin, etwas löslich in Eisessig, sonst unlöslich in den meisten organischen Solvenzien.

Je 20 ccm  $n/_{200}$ -Naphthol-Lösung verbrauchten 19.7, 20.0, 19.6 und 19.9 ccm, also im Mittel 19.8 ccm  $n/_{100}$ -Phenyldiazoniumchlorid-Lösung. Wenn 1 Mol. Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure-anilid mit 2 Mol. Phenyldiazoniumchlorid kuppelt, so werden theoretisch für 20 ccm  $n/_{200}$ -Naphthol-Lösung 20 ccm  $n/_{100}$ -Phenyldiazonium-Lösung verbraucht.

Um das Molekulargewicht des erhaltenen Azofarbstoffs bestimmen zu können, reinigte man den unmittelbar nach der Kupplung filtrierten Farbstoff durch sofortiges Waschen, Auskochen mit verd. Salzsäure und Nachwaschen mit heißem Wasser. Der Farbstoff aus „Naphtol AS“ mit dem der erstere verglichen werden sollte, wurde durch Auskochen mit Wasser gereinigt.

Molekulargewichts-Bestimmung (Siedepunkts-Erhöhung) in Pyridin:

1) Farbstoff aus „Naphtol AS“ und Phenyldiazoniumchlorid. — 2) Farbstoff aus Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure-anilid und Phenyldiazoniumchlorid.

$C_{23}H_{17}O_2N_3$ . Ber. Mol.-Gew. 367.14. Gef. Mol.-Gew. 1) 384.96, 2) 378.26 (Mittelwerte).

c) **Darstellung in saurer Lösung:** Gearbeitet wurde entsprechend den Angaben von E. Strohbach (l. c.). Da aber das  $\beta$ -Oxy-naphthoesäure-anilid in Eisessig schwer löslich ist, kamen 30 g Anilid auf 2 l Eisessig. Dazu wurde ein Gemisch von 20 ccm Formaldehyd (40-proz.), 20 g konz. Schwefelsäure und 20 g Eisessig in dünnem Strahl einfließen gelassen. Nach kurzer Zeit fällt ein gelblicher Niederschlag aus, worauf noch  $1/2$  Stde. gerührt wird. Das abgesaugte Rohprodukt wurde nach dem Auskochen mit Eisessig mit Wasser gewaschen. Schmp. 259—260°.

Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast in Campher:

$C_{35}H_{26}O_4N_2$ . Ber. Mol.-Gew. 538.3. Gef. Mol.-Gew. 528.1 (Mittelwert).

Das Kondensationsprodukt, das aus einem kleineren alkali-löslichen und einem größeren, in Alkali unlöslichen Teil besteht, kann durch 12-malige Extraktion mit verd. Natronlauge in seine Bestandteile zerlegt werden. Der aus Pyridin umkrystallisierte, alkali-lösliche Teil beträgt 4.86 g

<sup>25)</sup> Die Technologie der Färberei arbeitet mit höheren Konzentrationen: von der passiven Komponente („Naphtol AS“) sind 10.5 g in 1 l ( $n/_{25}$ ), von der aktiven Komponente („Echtrot GL-Base“) sind 3 g in 1 l enthalten ( $n/_{50}$ ).

= 15.84%, der amorphe alkali-unlösliche Teil beträgt 19.50 g = 63.55% (zusammen 24.36 g = 79.39% d. Th. Ber. auf 30.68 g erwartetes Dinaphthyl-methan-Produkt).

Der in Alkali lösliche Teil schmolz, einmal aus Pyridin umkrystallisiert, bei 262° und war vollkommen identisch mit dem durch Kondensation in alkalischem Medium erhaltenen Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure-anilid. Die Substanz gab auch beim Acetylieren das aus heißem Alkohol in farblosen Nadeln krystallisierende Methylen-di- $\beta$ -acetoxy-naphthoesäure-anilid vom Schmp. 252°.

0.2035 g Sbst.: 0.5810 g CO<sub>2</sub>, 0.0885 g H<sub>2</sub>O. — 0.3676 g Sbst.: 13.40 ccm  $n_{10}$ -HCl (Kjeldahl).

C<sub>35</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 78.03, H 4.87, N 5.21. Gef. C 77.87, H 4.87, N 5.23.

Molekulargewichts-Bestimmung: 1) nach Rast in Campher, 2) Siedepunkts-Erhöhung in Pyridin.

Ber. Mol.-Gew. 538.3. Gef. Mol.-Gew. 1) 538.8, 2) 527.8 (Mittelwerte).

Der in Alkali unlösliche Teil, mit siedendem Wasser erschöpfend ausgekocht, ist ein braungelbes Pulver. Es läßt sich weder aus Pyridin, noch aus Nitro-benzol umkrystallisieren, dabei tritt immer Verharzung ein. Es wird bei 240° dunkelbraun, sintert bei 261°, ist bei 280° schwarz und schmilzt ganz allmählich von 284° ab.

0.2955 g Sbst.: 0.8385 g CO<sub>2</sub>, 0.1300 g H<sub>2</sub>O. — 0.3415 g Sbst.: 12.7 ccm  $n_{10}$ -HCl (Kjeldahl). — Molekulargewichts-Bestimmung in Campher.

C<sub>35</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 78.03, H 4.87, N 5.21, Mol.-Gew. 538.3.

Gef. „ 77.39, „ 4.92, „ 5.21, „ 547.2 (Mittelwert).

Das Produkt läßt sich nicht acetylieren und verharzt bei dieser Operation. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit rotbrauner Farbe, mit viel Wasser wird dann eine gelbliche kolloide Fällung ausgeschieden; ein Teil bleibt kolloid gelöst. Permanganat-Lösung wird entfärbt; mit Phenyl-hydrazin in Eisessig keine Reaktion.

#### Methylen-di- $\beta$ -acetoxy-naphthoesäure-anilid.

Man acetyliert 2.0 g mit der 3-fachen Menge Essigsäure-anhydrid  $\frac{1}{2}$  Stde. im Ölbad unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen hatte sich das Acetylderivat in weißen Nadelchen abgeschieden. Ausbeute 1.58 g = 75%. Schmp. 252° (2-mal aus Alkohol umkrystallisiert). In der Hitze löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Benzol; unlöslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff.

Verseifen mit heißer 30-proz. Kalilauge: 0.6030 g Sbst.: 19.4 ccm  $n_{10}$ -KOH. — Molekulargewichts-Bestimmung in Pyridin.

C<sub>35</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>(CO.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. CO.CH<sub>3</sub> 13.83, Mol.-Gew. 622.24.

Gef. „ 13.87, „ 619.32 (Mittelwert).

Zum Vergleich wurde auch  $\beta$ -Oxy-naphthoesäure-anilid acetyliert. Das in analoger Weise dargestellte, in der Literatur noch nicht beschriebene 2-Acetoxy-3-naphthoesäure-anilid, ist viel leichter löslich als das oben beschriebene Methan-Derivat. Es kann aus Äther umkrystallisiert werden; lange, farblose Nadeln vom Schmp. 160°<sup>26</sup>).

0.5420 g Sbst.: 17.70 ccm  $n_{10}$ -KOH = 0.0761 g (CH<sub>3</sub>.CO).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. CO.CH<sub>3</sub> 14.10. Gef. CO.CH<sub>3</sub> 14.05.

<sup>26</sup>) E. B. Higgins (loc. cit.) hat beim Acetylieren von  $\beta$ -Oxy-naphthoesäure-anilid eine bei 152° schmelzende gelbe *N*-Acetyl-Verbindung und eine bei 130° unter Zersetzung schmelzende rote *O*-Acetyl-Verbindung erhalten. Wir werden den Widerspruch untersuchen.

Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure- $\alpha$ -naphthalid.

10 g technisches  $\beta$ -Oxy-naphthoesäure- $\alpha$ -naphthalid („Naphtol AS-BO“, Schmp. 216<sup>0</sup>; 2-mal aus Eisessig umkrystallisiert, konstanter Schmp. 224<sup>0</sup>) werden mit 30 ccm 30-proz. Natronlauge und etwas Alkohol angeteigt, mit  $\frac{1}{2}$  l kochendem Wasser übergossen und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird mit kaltem Wasser auf 1 l aufgefüllt und dann bei 30<sup>0</sup> mit 10 ccm 30-proz. Formaldehyd-Lösung versetzt. Man läßt über Nacht stehen, fällt morgens das Natriumsalz mit Kochsalz, löst es durch mehrfache Behandlung mit siedender, verd. alkoholischer Natronlauge wieder auf und fällt schließlich das freie Di-naphthol mittels Schwefelsäure.

Das Rohprodukt wurde in Pyridin gelöst, die Lösung mit ( $\frac{1}{3}$  der Pyridin-Menge) Eisessig versetzt; zu dem siedenden Gemisch gibt man dann so lange heißes Wasser hinzu, daß eben noch keine Trübung entsteht. Nach einiger Zeit scheiden sich kleine, hellgelbe Kryställchen ab vom Schmp. 268–269<sup>0</sup>. Ausbeute 6.51 g = 65.1% d. Th.

0.2126 g Sbst.: 0.6280 g CO<sub>2</sub>, 0.0920 g H<sub>2</sub>O. — Molekulargewichts-Bestimmung (Siedepunkts-Methode) in Pyridin.

C<sub>43</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 80.85, H 4.74, Mol.-Gew. 638.48.  
Gef. „ 80.56, „ 4.84, „ 607.1.

Das Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure- $\alpha$ -naphthalid ist sehr leicht löslich in Pyridin mit braunroter Farbe und grüner Fluoreszenz, löslich in heißem Nitro-benzol, nur sehr wenig löslich in siedendem Xylol, fast unlöslich in heißem Eisessig und Aceton, unlöslich in Alkohol, Chloroform und Benzol. In konz. Schwefelsäure löst es sich in der Kälte orangefarbig, beim Erwärmen auf 50–60<sup>0</sup> schneller mit roter Farbe.

Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure- $\beta$ -naphthalid.

Das technische  $\beta$ -Oxy-naphthoesäure- $\beta$ -naphthalid („Naphtol AS-SW“, Schmp. 246–247<sup>0</sup>) wurde aus Pyridin umkrystallisiert. Farblose Schüppchen vom konstanten Schmp. 248<sup>0</sup>. Es wird mit Formaldehyd kondensiert wie das  $\alpha$ -Naphthalid. Auch die weitere Behandlung des rohen Kondensationsproduktes geschah in gleicher Weise. Aus Pyridin kleine gelbe Nadeln. Schmp. 287–288<sup>0</sup>. Ausbeute 5.90 g = 59.00% d. Th.

0.2472 g Sbst.: 0.7340 g CO<sub>2</sub>, 0.1064 g H<sub>2</sub>O. — Molekulargewichts-Bestimmung (Siedepunkts-Erhöhung) in Pyridin.

C<sub>43</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 80.85, H 4.74, Mol.-Gew. 638.48.  
Gef. „ 80.98, „ 4.82, „ 635.83 (Mittelwert).

Das Di- $\beta$ -naphthalid ist leicht löslich in Pyridin, löslich in heißem Nitro-benzol, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Eisessig, Chloroform, Benzol, Xylol. In konz. Schwefelsäure wird es in der Kälte langsam gelöst (orangefarben, beim Erwärmen löst es sich schneller mit intensiv roter Farbe.

## 1-Methyl-2-oxy-3-naphthoesäure.

Nach dem Verfahren von K. Fries und E. Hübner (l. c.) haben wir in einem weithalsigen Rundkolben 20 g gefällte, rohe Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure<sup>27)</sup> mit 20 g Ätznatron und 25 g Zinkstaub in

<sup>27)</sup> Bei der Darstellung der 1-Methyl-2-oxy-3-naphthoesäure ist es nicht nötig, von der Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure auszugehen. Man kann einfach  $\beta$ -Oxy-naphthoesäure mit Formaldehyd alkalisch kondensieren und dann, ohne vorherige Isolierung des entstandenen Dinaphthol-Derivates, seine alkalische Lösung mit Zink und Natronlauge behandeln.

200 ccm Wasser auf dem Babo-Trichter unter Rückfluß erhitzt. Mittels eines Rührwerks mit Quecksilber-Verschluß wurde während der ganzen Zeit kräftig gerührt. Am Anfang setzt man zweckmäßig etwas Alkohol zu, wodurch ein zu starkes Schäumen verhütet wird. Nach 8-stdg. Sieden wurde erkalten gelassen, zwecks Kondensation der  $\beta$ -Oxy-naphthoesäure 7 ccm Formaldehyd-Lösung (40-proz.) bei  $30^{\circ}$  zugegeben und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde nach Zugabe von 10 g frischen Zinkstaubs wieder 8 Stdn. zum Sieden erhitzt, danach mit 7 ccm Formaldehyd-Lösung wieder kondensiert usw. Die alkalische Lösung enthält schließlich 1-Methyl-2-oxy-3-naphthoesäure neben Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure. Sie wird vom Zinkstaub abgesaugt, und das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert. Der entstehenden Fällung entzieht man durch 8–10-maliges Auskochen mit je 2 l Wasser die einfache Säure. Aus den schwach gelblichen Extrakten fällt sie dann beim Ansäuern mit konz. Salzsäure in hellgelben Flocken. Das trockne Rohprodukt wird im E. Diepolderschen Vakuum-Sublimations-Apparat<sup>28)</sup> gereinigt. Die unreine Verbindung destilliert zunächst, während die reine 1-Methyl-2-oxy-3-naphthoesäure sublimiert (12 mm,  $205^{\circ}$ ).

18 g Methylen-di- $\beta$ -oxy-naphthoesäure wurden 8-mal reduzierend gespalten und wieder kondensiert; hierbei gaben 6.00 g Rohprodukt (64.05 %), welches nach der Reinigung im Sublimationsapparat 4.975 g reine sublimierte Säure (53.10 % d. Th.) lieferte. Nach 1-maliger Spaltung erhielten wir 8.9 %, nach 2-maliger Spaltung 19.0 % und nach 5-maliger Spaltung 34.04 % an reiner sublimierter Säure.

0.2035 g Sbst.: 0.5325 g  $\text{CO}_2$ , 0.0920 g  $\text{H}_2\text{O}$ . Molekulargewichts-Bestimmung (Siedepunkts-Erhöhung) in Äther.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$ . Ber. C 71.26, H 4.99, Mol.-Gew. 202.14.

Gef. „ 71.37, „ 5.05, „ 198.95 (Mittelwert).

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton, löslich in heißem Benzol, schwer löslich in Chloroform, sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Sie bildet schöne, grünstichig gelbe Nadeln, die oft bis zu 2 cm lang werden und stark lichtbrechend sind. Sie hat einen charakteristischen, gerbstoff-artigen Geruch, ihr Staub reizt stark die Nasen- und Rachen-Schleimhäute. Schmp.  $231^{\circ}$ . Aus Alkohol oder Äther schöne, gelbe Nadelchen. Mit Eisen(III)-chlorid gibt ihre wäßrige Lösung die stahlblaue Salicylsäure-Reaktion. Leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Diese Lösung kuppelt mit diazotiertem *p*-Nitranilin erst nach einiger Zeit unter schwacher Rotfärbung, die sich mit der Zeit etwas vertieft.

Monoacetyl-Verbindung: Farblose Nadeln, die einen schwachen, grünlich-gelben (an Elfenbein erinnernden) Schimmer besitzen. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Eisessig, Aceton, gut löslich in heißem Benzol, schwer löslich in Wasser. Schmp.  $184$ – $184.5^{\circ}$  (2-mal aus Wasser umkrystallisiert).

0.2235 g Sbst.: 0.5643 g  $\text{CO}_2$ , 0.0987 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Ber. C 68.83, H 4.96. Gef. C 68.86, H 4.94.

Die zum Vergleich dargestellte, ebenfalls aus Wasser umkrystallisierte 2-Acetoxy-3-naphthoesäure<sup>29)</sup> schmilzt bei  $178^{\circ}$ . 1-Methyl-2-acetoxy-3-naphthoesäure gibt keine Salicylsäure-Reaktion mehr. Sie ist geruchlos, und ihre pharmakologische Prüfung hat ergeben, daß sie keine antipyretische Wirkung erzielt und auch sonst keine wertvollen therapeutischen Eigenschaften besitzt<sup>30)</sup>.

<sup>28)</sup> J. Houben, Meth. d. organ. Chemie I, 686 (1925).

<sup>29)</sup> H. Gradenwitz, B. 27, 2621 (1894).

<sup>30)</sup> Für die Durchführung dieser Untersuchung sind wir der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Elberfeld, zu großem Dank verpflichtet.