

Über 2,3-Oxynaphthoesäure und deren Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd

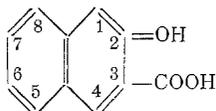
von

Mag. pharm. Franz Friedl.

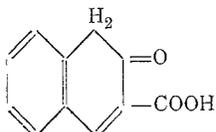
Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1910.)

Die von Schmitt und Burkhard¹ dargestellte 2,3-Oxynaphthoesäure vom Schmelzpunkt 216° ist gelb gefärbt. Diese Farbe auf die Struktur der Säure zurückzuführen ist schon wiederholt versucht worden. Schmid² schreibt ihr folgende Strukturformel zu:



Da aber mit dieser Formel die gelbe Farbe nicht erklärt wäre, so zieht Möhlau³ den Schluß, daß die Säure in einer tautomeren Form



zu reagieren imstande ist.

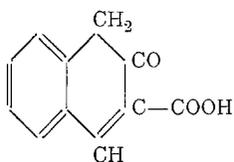
Auch andere Forscher schlossen sich dieser Auffassung an, so H. Meyer,⁴ welcher betont, daß dieser Säure eine parachinoide Struktur:

¹ Berl. Ber., 20, 2702 (1887).

² Berl. Ber., 26, 1114 (1893).

³ Berl. Ber., 28, 3100 (1895).

⁴ Monatshefte für Chemie, 27, 790 (1901).



mit einer sauren Methylengruppe zu geben ist, da nur auf diese Weise ihre gelbe Farbe und leichte Esterifizierbarkeit erklärt werden könne. Es erscheint jedoch zum mindesten fraglich, ob man einem Körper von dieser Struktur wirklich eine *p*-chinoide Bindung zuzusprechen berechtigt ist, denn die doppelte Bindung, welche paraständig zur CO-Gruppe steht, gehört einem echten Benzolkern an und außerdem wäre der chinoide Kern nach dieser Auffassung tetrahydriert und nicht dihydriert. Die Formel Möhlau's dürfte daher mehr Wahrscheinlichkeit haben und die Farbe der Substanz wäre dann auf die chromophore Gruppe $C=C-C=O$, die sich in zyklischer Anordnung an den Benzolkern anschließt, zurückzuführen; als auxochrome Gruppe erscheint dann, wie Meyer bereits hervorgehoben hat, die saure Methylengruppe und als solche ist auch die im Chromophor substituierte Carboxylgruppe anzusehen. Die Säure reagiert jedoch auch in der tautomeren Enolform, wie aus der blauen Ferrireaktion, aus der von Gradenwitz¹ dargestellten Acetylverbindung und aus der durch v. Kostanecky² erwiesenen Möglichkeit der Überführung in ein Xanthonderivat hervorgeht.

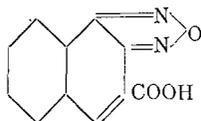
Wenn auch Möhlau's Formel vollkommen zu befriedigen vermag, so finden sich doch in der Literatur keine Reaktionen, die die Ketoform zur Gewißheit machen; denn die Darstellung einer Verbindung aus Oxynaphthoesäure und Phenylhydrazin durch Schöpf,³ welcher von dem Genannten die Struktur eines Carbazolderivates zugesprochen wird, kann nicht als sicherer Beweis für dieselbe gelten, zumal der Gang der Reaktion nicht ganz durchsichtig ist und das entstandene Phenylcarbazol zum Teil andere Eigenschaften besitzt, als man von

¹ Berl. Ber., 27, 2624 (1894).

² Berl. Ber., 25, 1641 (1892).

³ Berl. Ber., 29, 268 (1896).

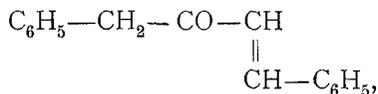
einem solchen Körper erwarten dürfte. Einen Beitrag zur Aufklärung der Tautomerieverhältnisse der Säure lieferte v. Kostanecky,¹ obwohl er nur nachweisen wollte, daß sich das Carboxyl in β -Stellung und nicht in α -Stellung befindet. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Naphthoesäure erhielt er ein Nitrosoderivat, welches beim nachherigen Behandeln mit Hydroxylamin in eine Naphthalindioximanhydrid-carbonsäure übergeht.



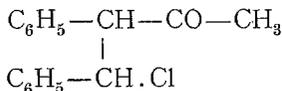
Bei dieser Reaktion ist erst die Methylengruppe, dann die Keto-
gruppe in Reaktion getreten.

Nachdem in dem hiesigen Laboratorium wiederholt Kondensationen zwischen aromatischen Aldehyden und Ketonen unter dem Einfluß von trockenem Salzsäuregas mit sehr schönem Erfolge durchgeführt worden sind, so war es nicht ausgeschlossen, daß die 2, 3-Oxynaphthoesäure sich ähnlich verhalten könnte.

In der zuerst von Goldschmiedt und Knöpfer² durchgeführten Kondensation von Phenylacetone mit Benzaldehyd zeigte sich, daß das angewandte Kondensationsmittel von großem Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ist. In einer weiteren Arbeit von Goldschmiedt und Krczmar³ wurde der Beweis geführt, daß bei Gegenwart von Alkalihydrat sich Cinnamylbenzylketon



bei Gegenwart von Salzsäure Chlorbenzylphenylacetone



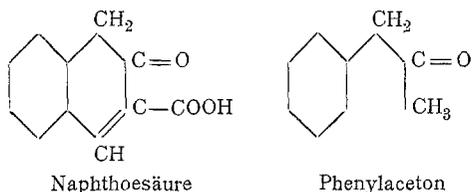
bildet.

¹ Berl. Ber., 26, 2897 (1893).

² Monatshefte für Chemie, 18, 437 (1897); 19, 406 (1898).

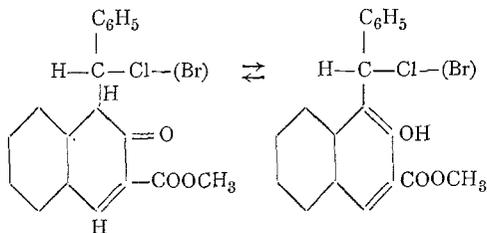
³ Monatshefte für Chemie, 22, 659 (1901).

Da nun die Oxynaphthoesäure in ihrer Ketoform eine analoge Struktur wie Phenylaceton besitzt,



so war zu erwarten, daß die der Carbonylgruppe benachbarte Methylengruppe mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure reagieren werde, indem sich das Chlor an jenes Kohlenstoffatom anlagert, welches die wenigsten elektronegativen Gruppen enthält oder am weitesten von der Carbonylgruppe entfernt ist. Diese Erwartung hat, wie aus dem Nachstehenden ersichtlich, ihre Bestätigung gefunden.

Molekulare Mengen von Naphthoesäureester und Benzaldehyd in verschiedenen Lösungsmitteln dem kondensierenden Einfluß von trockenem Salzsäuregas ausgesetzt, ergaben ein negatives Resultat. Aufmerksam gemacht durch die leichte Löslichkeit des Esters in Benzaldehyd, wurde schließlich in eine solche Lösung, gesättigt bei 0°, in einem Falle Chlor-, im anderen Bromwasserstoff eingeleitet. Der absorbierte Halogenwasserstoff wirkte unter diesen Bedingungen kondensierend, denn es konnte ein Reaktionsprodukt erhalten werden, welchem auf Grund der Analyse und seines Verhaltens die tautomeren Formeln:



zukommen.

Der Körper gibt mit verdünnter neutralisierter Ferrilösung eine grüne Reaktion, welche Farbe beim Erwärmen verblaßt und beim Abkühlen wieder auftritt. Der Naphthoesäureester gibt eine blaue Phenolreaktion. Der Körper ist nur ganz

schwach gelb gefärbt und besitzt gemäß seiner Bildungsweise eine Ketostruktur, wiewohl dieselbe durch eine einfache Reaktion, wie mit Nitroprussidnatrium und Alkali, nicht nachweisbar ist. Als rationelle Bezeichnung würde sich dann für die Ketoform 1-Chlorbenzyl-2-Keto-1-Dihydronaphthalincarbonsäuremethylester-3, für die Enolform 1-Chlorbenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3 ergeben. Dieser halogenhaltige Körper zeigt eine sehr große Reaktionsfähigkeit gegen Wasser, Alkohole, Phenole, Ammoniak und Amine, das Halogen konnte mit großer Leichtigkeit gegen die Gruppen OH , OCH_3 , OC_2H_5 , OC_6H_5 , NH_2 , NHC_6H_5 ausgetauscht werden. Diese große Beweglichkeit des Halogens ist wohl in erster Linie darauf zurückzuführen, daß sich dasselbe in α -Stellung zu zwei aromatischen Kernen, einerseits Benzol-, andererseits Naphthalinkern, befindet. Auf die Wichtigkeit der α -Stellung hat in allerletzter Zeit J. v. Braun¹ hingewiesen, indem er zeigte, daß das Benzylbromid in bezug auf seine Ätherifizierbarkeit das Endglied in der Reihe $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{Br}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{HBr}$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{H}_2\text{Br}$ bildet; denn die erstere dieser Verbindungen wird schon in der Kälte von absolutem Alkohol in den Äther verwandelt. Befindet sich in α -Stellung zum Halogen kein aromatischer Kern, so verschwindet die Reaktionsfähigkeit gegen Alkohol. Diese Labilität des Halogens tritt aber nicht unbedingt auf, wenn die von Braun gekennzeichnete Strukturbedingung (α -Stellung zu einem aromatischen Kern) erfüllt ist; denn das früher erwähnte Chlorbenzylphenylacetone sowie viele seiner aromatischen Substitutionsprodukte können unverändert wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert werden.

Eine wichtige Rolle kommt den in dem Benzolkern befindlichen Substituenten jedenfalls zu. So konnte Hertzka² aus *p*-Methoxychlorbenzylidibenzylketon und *m-p*-Methylenedioxychlorbenzylidibenzylketon sehr leicht die Äther darstellen, während die zahlreichen, von Schimetschek³ herrührenden

¹ Berl. Ber., 43, 1350 (1910).

² Monatshefte für Chemie, 26, 238 (1905).

³ Monatshefte für Chemie, 27, 1 (1906).

Verbindungen, welche eine Hydroxyl- in *p*-, die Nitrogruppe in *o*- oder *p*-Stellung, Chlor in Orthostellung besitzen, durch Alkohol nicht in Äther übergeführt werden können.

Die vorliegenden halogenhaltigen Körper reihen sich nun an das Mittelglied der von Braun aufgestellten Reihe an. Die Substitution des Halogens der neu dargestellten Substanzen durch Hydroxyl und Oxyalkyl wird durch bloßes Erhitzen mit Wasser oder Alkoholen bewirkt. Ammoniak und Anilin wirken schon teilweise in der Kälte ein.

Beim Erhitzen im Vakuum wäre zu erwarten gewesen, daß die Körper nach ihrer analogen Konstitution wie jene Kondensationsprodukte von Goldschmiedt, Hertzka und Schimetschek unter Halogenwasserstoffabspaltung in ungesättigte Verbindungen hätten übergehen sollen. Wohl konnte der abgespaltene Halogenwasserstoff zum größten Teile durch Titration bestimmt werden, dagegen konnte die im Kölbchen zurückgebliebene harzige Masse, die nicht zur Krystallisation zu bringen war, nicht identifiziert werden. Zum Schlusse sei noch darauf hingewiesen, daß alle in Frage kommenden Verbindungen einen asymmetrischen Kohlenstoff enthalten, daher racemisch sein müssen. Der Versuch, durch Einführen eines optisch aktiven Oxymenthyls und durch fraktionierte Krystallisation zu optisch aktiven Körpern zu gelangen, ist im Gange. Alle diese substituierten Körper wie auch die ursprünglichen Kondensationsprodukte geben eine grüne Eisenreaktion, weswegen auch bei allen ein Gleichgewichtszustand zwischen Keto- und Enolform, zum mindesten in Lösung, anzunehmen ist. Schon ganz geringe Mengen von diesen Substanzen färben konzentrierte Schwefelsäure intensiv violettrot, auf Zusatz einiger Tropfen salpetersäurehaltiger Schwefelsäure schön smaragdgrün. Ist an Stelle des Halogens Wasserstoff eingetreten, so bewirkt Ferrichlorid eine blaue Farbenreaktion und konzentrierte Schwefelsäure wird nur schwach gelb gefärbt. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gibt letztere Substanz ein blendend weißes Acetylprodukt.

Experimenteller Teil.

Der 2, 3-Oxynaphthoesäuremethylester wurde nach der allgemein üblichen Art durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine absolut alkoholische Lösung der Säure bereitet. Seine Bildung erfolgt, worauf schon wiederholt aufmerksam gemacht worden ist, sehr leicht und verläuft fast quantitativ. Da der Ester einen niederen Schmelzpunkt besitzt, ist es von Vorteil, insoferne man überhaupt erwärmt, die Wasserbadtemperatur nicht über 70° steigen zu lassen, weil dadurch ein Ausscheiden des Esters in öligor Form vermieden, er vielmehr beim Erkalten in schönen hellgelben Krystallnadeln fast rein gewonnen werden kann. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt er den Schmelzpunkt ¹ 73°; er ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol und Eisessig und gibt mit neutralisierter Eisenchloridlösung eine blaue Reaktion. Von verdünnten Alkalien wird er mit gelber Farbe gelöst und zerfällt dabei schon in der Kälte zum größten Teil in seine Komponenten. Er besitzt einen aromatischen Geruch.

0·2213 g Substanz lieferten 0·2534 g AgJ.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für C ₁₂ H ₁₀ O ₃ |
|------------------------|----------|---|
| OCH ₃ | 15·24 | 15·35 |

1-Chlorbenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester. 3. 1 Mol Naphthoesäuremethylester wurde in 5 Mol Benzaldehyd gelöst und in die Lösung unter Eiskühlung trockene Salzsäure eingeleitet. Die anfangs klare gelbe Lösung trübte sich unter Braunfärbung. Um die Menge der absorbierten Säure festzustellen, wurde das Gefäß während des Einleitens wiederholt gewogen. Die Sättigung war erreicht, nachdem ungefähr auf 1 Mol Ester 2 Mol Salzsäure kamen. Die trübe, mit Salzsäure gesättigte Lösung wurde darauf gut verschlossen 24 Stunden

¹ Monatshefte für Chemie, 22, 790 (1901). H. Meyer, 72°.

sich selbst überlassen, nach welcher Zeit sie zu einem braunen Krystallkuchen erstarrt war. Dieser wurde zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds so rasch als möglich abgesaugt, mit kaltem Benzol gewaschen und zwischen Filtrierpapier abgepreßt. Der chlorhaltige Körper wird in Berührung mit hydroxylhaltigen Lösungsmitteln partiell zersetzt und läßt sich daher nur aus vollkommen hydroxylfreien Lösungsmitteln, wie mit Natrium getrocknetem Benzol, umkrystallisieren; er bildet dann mikroskopische Prismen vom Schmelzpunkt 160 bis 161° und spaltet, über diese Temperatur erhitzt, langsam Salzsäure ab. Vollkommene Zersetzung tritt bei 220 bis 225° ein.

- I. 0·3253 g Substanz lieferten 0·8342 g CO₂ und 0·1410 g H₂O.
 II. 0·1588 g Substanz lieferten 0·0710 g AgCl.
 III. 0·2865 g Substanz lieferten 0·2071 g AgJ.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für C ₁₉ H ₁₅ O ₃ Cl. |
|------------------------|----------|-------|------|---|
| | I. | II. | III. | |
| C | 69·93 | — | — | 69·82 |
| H | 4·85 | — | — | 4·59 |
| Cl | — | 11·05 | — | 10·86 |
| OCH ₃ | — | — | 9·61 | 9·49 |

1-Brombenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3 wurde auf genau dieselbe Art dargestellt wie der vorhergehende Körper. Der eingeleitete Bromwasserstoff wurde über Phosphor-pentoxyd getrocknet und wirkte viel schneller kondensierend, indem nach zweistündigem Einleiten die Reaktion beendet war, da die Aldehydlösung unter beträchtlicher Wärmeentwicklung auf einmal erstarrte. Nach Entfernen des Benzaldehyds und Umkrystallisieren aus getrocknetem Benzol trat Konstanz des Schmelzpunktes des mikrokrystallinischen hellgelben Präparates bei 183° ein. Die Ausbeute an brom- wie chlorhaltigem Kondensationsprodukt betrug durchschnittlich 85% der theoretischen.

- I. 0·1798 g Substanz ergaben 0·0908 g AgBr.
 II. 0·2294 g Substanz ergaben 0·1385 g AgJ.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{19}H_{15}O_3Br$ |
|-------------------|----------|------|--------------------------------------|
| | I. | II. | |
| Br | 21·48 | — | 21·56 |
| OCH_3 | — | 8·03 | 8·35 |

1-Hydroxybenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethyl-ester-3 enthält statt des Halogens eine Hydroxylgruppe. Nach etwa halbstündigem Kochen des halogenhaltigen Körpers mit Wasser war das Chlor noch nicht vollständig abgespalten, wie durch die Titration eines aliquoten Teiles der wässerigen Lösung und dem qualitativen Nachweis des Chlors in dem Reaktionsprodukt festgestellt worden ist. Die freiwerdende Salzsäure wirkt übrigens zersetzend auf die Substanz ein, denn Benzaldehydgeruch ist deutlich wahrnehmbar. Zur vollkommenen Umsetzung war es notwendig, auf 2 g Ausgangsmaterial mehrmals je 50 cm^3 Wasser durch 20 Minuten bei Siedetemperatur einwirken zu lassen. In dieser Weise erhält man etwa 1·2 g Hydroxylderivat. Aus Benzol umkristallisiert, bildet die Substanz nur schwach gelblich gefärbte, glitzernde, nadel-förmige Prismen. Schmelzpunkt 174 bis 175°.

- I. 0·1945 g Substanz lieferten 0·5258 g CO_2 und 0·0925 g H_2O .
 II. 0·1323 g Substanz lieferten 0·1027 g AgJ.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{19}H_{16}O_4$ |
|-------------------|----------|-------|------------------------------------|
| | I. | II. | |
| C | 73·74 | — | 74·01 |
| H | 5·32 | — | 5·20 |
| OCH_3 | — | 10·32 | 10·06 |

Versuche, das Chlor durch Einwirken von Kalilauge zu entfernen, mißlingen, da die Zersetzung des Körpers in der Wärme ziemlich rasch vor sich geht, in der Kälte aber die Reaktion sehr langsam verläuft, wobei ebenfalls Benzaldehydgeruch auftritt. Dagegen konnte bei Behandeln des halogenhaltigen Produktes mit feuchtem Silberoxyd leicht obiger Körper erhalten werden.

1-Acetoxybenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethyl-ester-3. 3 g der vorstehend beschriebenen Substanz wurden

mit 30 g Essigsäureanhydrid durch 1½ Stunden erhitzt und das erkaltete Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, wobei sich ein schwach gelb gefärbter Körper krystallinisch ausschied. Dieser wurde getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert, er ist dann schwach gelb und bildet mikroskopische kurze Prismen mit schief aufgesetzten spitzen Pyramiden. Schmelzpunkt 136 bis 137°. Ausbeute 1·6 g.

I. 0·2025 g Substanz ergaben 0·5354 g CO₂ und 0·0947 g H₂O.

II. 0·1492 g Substanz ergaben 0·1015 g AgJ.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|------------------------|----------|------|--|
| | I. | II. | C ₂₁ H ₁₈ O ₅ |
| C..... | 72·10 | — | 72·00 |
| H..... | 5·22 | — | 5·14 |
| OCH ₃ | — | 9·04 | 8·85 |

1-Acetoxybenzyl-2-Acetoxy-naphthoesäuremethyl-ester-3. Da die vorhergehende Acetylverbindung noch eine Eisenreaktion gibt, so wurde versucht, auch noch das zweite durch Enolisierung gebildete Hydroxyl zu acetylieren. 5 g chlorhaltiges Kondensationsprodukt wurden in 35 g Acetanhydrid gelöst und mit 5 g wasserfreiem Natriumacetat durch 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, wodurch eine klebrige plastische Masse zur Ausscheidung kam, die in Benzol, Toluol, Alkohol und Eisessig leicht, in Äther, Petroläther und Essigester schwer löslich ist. Aus einer Lösung in Benzol kann man jedoch durch reichlichen Zusatz von Petroleumäther ein blendend weißes amorphes Pulver ausfällen, welches bei 70 bis 73° schmilzt und sich bei 85° unter Aufschäumen zersetzt. Von einer Reindarstellung wurde abgesehen, da die Substanz aus allen Lösungsmitteln sich amorph ausscheidet. Es wurde konstatiert, daß diese Verbindung, die wohl 1-Acetoxybenzyl-2-Acetoxy-naphthoesäuremethyl-ester-3 sein dürfte, in alkoholischer Lösung keine Eisenreaktion zeigt.

1-Oxymethylbenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethyl-ester 3. 2 g des chlorhaltigen Kondensationsproduktes wurden mit 50 g absolutem Methylalkohol 4 Stunden erhitzt, nach

welcher Zeit die Umsetzung beendet war, da der Alkohol sehr stark sauer reagierte und ein in Alkohol unlöslicher halogenfreier Körper sich abgeschieden hatte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol bildet die Substanz harte, gelbliche, lange und flache Prismen vom Schmelzpunkt 177° . Ausbeute 1.66 g .

- I. 0.2491 g Substanz lieferten 0.6779 g CO_2 und $0.1272\text{ g H}_2\text{O}$.
 II. 0.1628 g Substanz lieferten 0.2357 g AgJ .

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$ |
|----------------------|----------|-------|---|
| | I. | II. | |
| C | 74.21 | — | 74.52 |
| H | 5.71 | — | 5.59 |
| OCH_3 | — | 19.27 | 19.25 |

1-Oxyäthylbenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethyl-ester-3 wurde ganz analog dargestellt wie der vorhergehende Äther. 2 g Ausgangsmaterial wurden mit 50 g absolutem Äthylalkohol erhitzt. Das Reaktionsprodukt, aus Alkohol umkrystallisiert, bildet dann nur schwach gelbstichige, wollig verfilzte, feine lange Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 116 bis 117° . Ausbeute 1.3 g .

0.1533 g Silbersalz lieferten 0.2136 g AgJ .

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4$ |
|--|----------|---|
| | | |
| $\text{OCH}_3 + \text{OC}_2\text{H}_5$ | 23.32 | 22.61 |

1-Oxyphenylbenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethyl-ester-3. Um das Halogen des Kondensationsproduktes durch Oxyphenyl zu ersetzen, wurden 2 g mit etwas mehr als der äquivalenten Menge krystallisierten Phenols in 50 g trockenen Benzols gelöst und am Wasserbade durch 2 Stunden in mäßigem Sieden erhalten. Aus der klaren gelblichen Lösung fällt beim Eindunsten ein schwach gelb gefärbter Körper aus, der in Alkohol schwer löslich ist. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol konnte er

in mikroskopischen Prismen vom Schmelzpunkt 188° erhalten werden. Ausbeute 1.2 g.

I. 0.2017 g Substanz lieferten 0.5740 g CO_2 und 0.0965 g H_2O .

II. 0.2100 g Substanz lieferten 0.1267 g AgJ.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|----------------------|----------|------|--|
| | I. | II. | $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_4$ |
| C | 77.68 | — | 78.08 |
| H | 5.33 | — | 5.20 |
| OCH_3 | — | 8.03 | 8.08 |

Nachdem durch die Darstellung dieser Körper die leichte Vertretbarkeit des Halogens im Kondensationsprodukt durch Hydroxyl und Oxyalkyle erwiesen war, wurde die Einwirkung von Aminen untersucht. Auch bei diesen Reaktionen ging die Umsetzung glatt vonstatten.

1-Aminobenzyl-2-Oxynaphthoesäuremethyl-ester-3. 4 g chlorhaltiges Kondensationsprodukt wurden in Benzol gelöst und durch die klare gelbe Lösung getrocknetes Ammoniakgas geleitet. Die Lösung wurde dabei immer dunkler gefärbt bis orangerot, zugleich trübte sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenen Salmiak. Nach kurzer Zeit hatte die Lösung wieder schwach gelbe Farbe angenommen. Beim Einengen der von Ammoniumchlorid durch Filtration befreiten Lösung wurde der gebildete Aminokörper erhalten; er ist leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol. Aus Chloroform unter Zusatz von letzterem umkrystallisiert, wird er in schwach gelben, mikroskopischen Prismen erhalten. Schmelzpunkt 220° . Ausbeute 1.7 g.

I. 0.1460 g Substanz lieferten 5.8 cm^3 Stickstoff. $t = 25^\circ$, $B = 738$ mm.

II. 0.1308 g Substanz lieferten 0.0994 g AgJ.

III. 0.3045 g Substanz lieferten 0.2092 g AgJ.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für |
|----------------------|----------|-------|------|--|
| | I. | II. | III. | $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ |
| N | 4.36 | — | — | 4.56 |
| OCH_3 | — | 10.11 | 9.14 | 10.10 |

1 - Anilidobenzyl - 2 - Oxynaphthoesäuremethyl-ester-3. 2 g halogenhaltiger Körper, in Benzol gelöst, wurden mit der dreifachen molekularen Menge frisch destillierten Anilins versetzt. Die Lösung begann sich auf Zusatz des letzteren sofort zu trüben. Nach einstündigem Erhitzen am Wasserbade wurde von dem gebildeten salzsauren Anilin abgesaugt und der Rückstand mit heißem Benzol gewaschen. Aus dem stark eingeeengten Filtrat krystallisierte dann ein schwach gelb gefärbter Körper, der, durch Waschen mit angesäuertem Wasser vom Anilin befreit, aus Chloroform in kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 214° erhalten wurde. Ausbeute 1.5 g.

I. 0.2222 g Substanz lieferten 7.4 cm^3 Stickstoff. $t=22^{\circ}$, $B=737 \text{ mm}$.

II. 0.2546 g Substanz lieferten 0.1581 g AgJ.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ |
|------------------------|----------|------|---|
| | I. | II. | |
| N | 3.69 | — | 3.66 |
| OCH ₃ | — | 8.26 | 8.09 |

1 - Anilidobenzyl - 2 - Oxynaphthoesäuremethyl-ester-3-Chlorhydrat. Das Salz entsteht durch Einleiten von Salzsäure in eine Chloroformlösung des vorhergehenden Körpers. Beim Eindunsten fällt es in Form von nahezu weißen Krystallnadeln aus und schmilzt unter Zersetzung bei 175° .

0.3115 g Substanz lieferten 0.1055 g AgCl.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{NCl}$ |
|--|----------|---|
| | | |

1-Benzyl-2-Oxynaphthoesäure-3. Bei den Methoxylbestimmungen aller untersuchten Substanzen wurde aus der Jodwasserstoffsäure immer die gleiche Substanz, eine in schönen zitronengelben Nadeln krystallisierende Säure vom Schmelzpunkt 224° erhalten. Zur Gewinnung größerer Mengen dieser

Säure wurden 5 g des chlorhaltigen Körpers mit einigen Kubikzentimetern Acetanhydrid versetzt, hierauf nach Zufügen von Jodwasserstoffsäure 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, mit schwefliger Säure entfärbt und das ausgeschiedene Produkt in der berechneten Menge Sodalösung in der Kälte gelöst. Nach dem Filtrieren wurde mit verdünnter Salzsäure gefällt, der Niederschlag getrocknet und aus Toluol umkrystallisiert. Die Säure bildet dann schöne gelbe Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 224°. Ausbeute 2·3 g. Mit verdünnter Eisenchloridlösung gibt die Säure eine blaue Farbenreaktion, konzentrierte Schwefelsäure wird nur gelb gefärbt.¹ Die Ammonsalzlösung der Säure gibt mit Metallsalzen, ausgenommen die Alkalisalze, sehr schwer lösliche amorphe Niederschläge. Die Säure besitzt eine gelbe Farbe, was wie bei der 2, 3-Oxynaphthoesäure die Ketoform wahrscheinlich macht, andererseits beweist die Eisenreaktion und die noch zu erörternde Bildung eines weißen Acetylderivates das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe, so daß auch hier ein Gleichgewichtszustand zwischen Keto- und Enolform anzunehmen ist. Sie ist auch eine gesättigte Verbindung, denn bei Einwirkung von Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung im Sonnenlicht tritt, da sofort reichliche Bromwasserstoffbildung zu beobachten ist, nicht Addition sondern Substitution ein. Verdünnte Permanganatlösung wird anfangs grün gefärbt und erst nach geraumer Zeit erfolgt Abscheidung von Braunstein. Die Säure, welche sich schwer verbrennen läßt, gab bei der Verbrennung immer zu niedrige und wechselnde Kohlenstoffzahlen. Das Molekulargewicht durch Titration ermittelt, stimmte gut mit dem berechneten überein.

0·3000 g Substanz verbrauchten 11 cm^3 n_{10}^20 KOH.

| | Gefunden | Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$ |
|----------------------------|----------|---|
| Molekulargewicht | 272·7 | 278 |

Eine Silberbestimmung ergab bei 0·1943 g Silbersalz 0·0540 g Silber.

¹ Die 2,3-Oxynaphthoesäure färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure auch gelb.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{18}H_{18}O_3Ag$ |
|----------|----------|--------------------------------------|
| Ag | 27·79 | 28·05 |

1-Benzyl-2-Acetoxy-naphthoesäure-3. Die blaue Ferrireaktion zeigt, daß diese Säure auch in der tautomeren Enolform zu reagieren imstande ist; es wurde daher eine Acetylierung vorgenommen. 1·5 g Säure wurden in 20 g Essigsäureanhydrid gelöst, mit 2 g wasserfreiem Natriumacetat 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, wobei sich eine braune harzige Masse ausschied. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol konnte ein in glänzend weißen Nadeln krystallisierendes Acetylprodukt vom Schmelzpunkt 166° erhalten werden, das glatt in Natriumcarbonat löslich ist und keine Ferrireaktion mehr gibt. Ebenso wie die nicht acetylierte Säure liefert dieser Körper nur amorphe schwer lösliche Metallsalze.

0·1989 g Substanz ergaben 0·5454 g CO_2 und 0·0930 g H_2O .

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{20}H_{16}O_4$ |
|---------|----------|------------------------------------|
| C | 74·76 | 75·00 |
| H | 5·22 | 5·00 |

1-Benzyl-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3. 1 g Säure wurde mit der äquivalenten Menge Ammoniak in Lösung gebracht und durch Zusatz von Silbernitrat das Silbersalz ausgefällt. Dieses wurde gut getrocknet, in Benzol aufgeschlämmt und mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl versetzt. Nach 24 Stunden wurde vom gebildeten AgJ abfiltriert und durch Eindunsten der Lösung der Ester gewonnen. Aus Alkohol umkrystallisiert, konnte er in mikroskopischen gelber Krystallnadeln erhalten werden. Schmelzpunkt 107°. Ausbeute 0·8 g. Auf Zusatz von Ferrichlorid färbt sich die alkoholische Lösung blau.

0·1325 g Substanz lieferten 0·1043 g AgJ.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_{19}H_{16}O_3$ |
|------------------------|----------|------------------------------------|
| OCH ₃ | 10·47 | 10·62 |

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt für die Liebeshwürdigkeit, mit der er mich bei meinen Arbeiten durch Rat und Tat unterstützte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.
