

Zur Kenntnis des Kondensationsproduktes des 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylesters mit Benzaldehyd¹

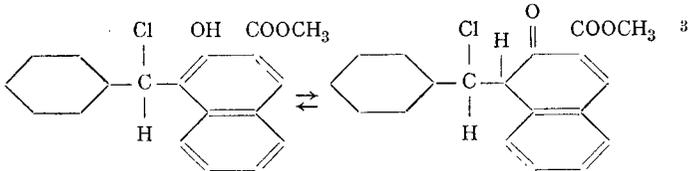
von

Leo Roslav.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juni 1913.)

Das von Friedl² erhaltene Kondensationsprodukt des Benzaldehyds mit dem 2-Oxynaphtoesäuremethylester-3, der 1-Chlorbenzyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3



ist, wie der Genannte in einer Reihe von Reaktionen bewiesen hat, durch sein außerordentlich reaktionsfähiges Halogen ausgezeichnet. Es läßt sich nämlich leicht durch Gruppen, wie OH, OCH₃, OC₂H₅, NH₂, HNC₆H₅ usw. ersetzen. Es erschien somit

¹ Diese und die unmittelbar folgenden drei Abhandlungen schließen sich einer Arbeit an, die F. Friedl (Monatshefte für Chemie, 31, 917 [1910]) auf meine Veranlassung ausgeführt hat. Die Untersuchung wird fortgesetzt und ich behalte mir die Diskussion der Ergebnisse in dem Zeitpunkte vor, wo ein umfangreicheres experimentelles Material zur Verfügung stehen wird.

Goldschmiedt.

² Monatshefte für Chemie, 31, 917 (1910).

³ Ibidem, p. 920. Die Formeln der im weiteren zu beschreibenden Substanzen werden nur in der Enolform angeführt werden.

von Interesse, diese Erscheinung an weiteren Reaktionen zu studieren, um so mehr, als die in Rede stehende Verbindung, wie auch die meisten Derivate derselben einen Gleichgewichtszustand zwischen Enol- und Ketoform darzustellen scheinen, worauf die grüne Eisenchloridreaktion hindeutet.¹ Meine auf Veranlassung von Prof. Goldschmiedt ausgeführten Untersuchungen erstrecken sich hauptsächlich auf die Umsetzungen des Halogens des Kondensationsproduktes mit verschiedenen Aminen. Es zeigte sich, daß dieselben schon in der Kälte glatt reagieren, was wohl auf den Umstand zurückzuführen ist, daß die bei der Reaktion frei werdende Salzsäure durch ein zweites Molekül des betreffendenamins unter Bildung eines Salzes gebunden wird. Eine Ausnahme bildet nur Harnstoff, welcher infolge seiner Schwerlöslichkeit in dem angewandten Lösungsmittel (Aceton) sehr träge reagiert. Die Versuche mit Phenolen ergaben, daß die Umsetzung des Halogens allerdings nicht so leicht erfolgt.

Es wurde auch versucht, durch Abspaltung des HCl-Moleküls vom Kondensationsprodukt in seiner Ketoform eine orthochinoide Verbindung zu erhalten; zu diesem Zweck erschien das Pyridin besonders geeignet, da es leicht Salzsäure zu binden vermag. Hier jedoch ging der Prozeß in einem ganz anderen Sinne vor sich: Es entstand ein Pyridiniumsalz, eine Verbindung, welche Pyridin mit den Halogenalkylen bekanntlich leicht eingeht. Ein ganz analoger Fall wird von Tschischibabin² berichtet, welcher aus Di- und Triphenylbrommethan und Pyridin derartige Salze erhalten hat. Auch P. Fischer³ hat durch Einwirkung von Triphenylmethylchlorid auf Pyridin ein Pyridiniumsalz dargestellt.

Es ist zu erwarten, daß sich zwei Moleküle des chlorhaltigen Kondensationsproduktes miteinander verbinden werden, wenn man Natrium auf dasselbe einwirken läßt. In der Tat ging diese Reaktion — wenn auch sehr träge — vor sich. Diese Trägheit erklärt sich zum Teile dadurch, daß das Natrium,

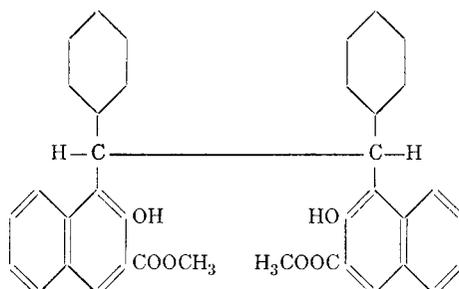
¹ L. c., p. 922.

² Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., 34, 133 bis 140. Chem. Zentr., 73, 1, p. 1301 (1902).

³ Journ. f. prakt. Chemie, 82, 521. E. v. Meyer.

welches als feiner Draht in Lösung gebracht wurde, sich rasch mit einer Kochsalzkruste bedeckte, die das Metall vor weiterer Einwirkung schützte. Es entstand:

α , β -Diphenyl- α , β -di-2-oxynaphtoesäure-3-methylester-äthan.



4 g Kondensationsprodukt wurden 10 Stunden in absoluter benzolischer Lösung mit Natrium am Wasserbad gekocht. Nachdem das Kochsalz und das überschüssige Natrium abfiltriert worden waren, krystallisierte aus der eingeeengten Lösung eine kaum gelblich gefärbte chlorfreie Substanz aus, welche aus Benzol in mikroskopischen Prismen vom Schmelzpunkt 227° rein erhalten wurde. Ausbeute 0.52 g. Die Substanz gibt keine Eisenchloridreaktion, wird aber von konzentrierter Schwefelsäure rotviolett gefärbt. Perchlorsäure sowie Stannichlorid färben sie in der Kälte nur schwach rot, beim Erwärmen rot mit Eisessig vermischte Schwefelsäure (9 : 1)¹ gibt keine Färbung.

0.1552 g Substanz gaben 0.1236 g Ag J.

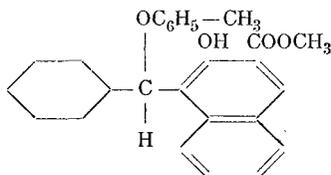
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{36}H_{24}O_4(OCH_3)_2$
OCH ₃	10.52	10.65

¹ Unter »zehnprozentige Schwefelsäure« ist im Folgenden nur solche zu verstehen.

Friedl hat schon gezeigt, daß so wie die aliphatischen Alkohole auch Phenol glatt unter Salzsäureaustritt reagiere. Ähnlich verhält sich auch *p*-Kresol:

1-*p*-Oxytolylbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.



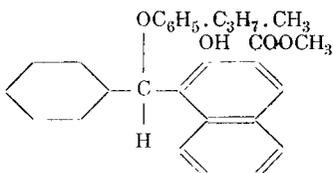
3 g Ausgangsprodukt wurden mit der äquimolekularen Menge von *p*-Kresol in absolutem Benzol gelöst und 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Aus der auf zirka ein Drittel des Volums eingeeengten Lösung fiel die schwach hellgelb gefärbte Substanz aus, die zwecks Trennung von überschüssigem Kresol mit Alkohol, in dem nur das Kresol löslich ist, behandelt und hierauf dreimal aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert wurde. Die Substanz besteht aus mikroskopischen Krystallblättchen. Sie schmilzt bei 192 bis 193°. Ausbeute zirka 2 g. Mit Eisenchlorid tritt allmählich nur schwache grüne Färbung ein, sobald die Substanz in Alkohol heiß gelöst und die Lösung abgekühlt wird; sonst ist die Reaktion infolge der Schwerlöslichkeit in Alkohol negativ. Die konzentrierte Schwefelsäure färbt sie rotviolett, SnCl₄ schwach rot; mit Perchlorsäure wie mit zehnpromzentiger H₂SO₄ keine Farbenänderung.

- I. 0·2138 g Substanz gaben 0·6134 g CO₂ und 0·1064 g Wasser.
 II. 0·1950 g Substanz gaben 0·1156 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₂₅ H ₁₉ O ₃ (OCH ₃)
	I	II	
C	78·25	—	78·36
H	5·56	—	5·57
OCH ₃	—	7·83	7·79

1-(1-Methyl-4-methoäthyl-3-oxyphenyl)-benzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.



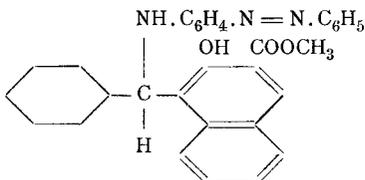
Die Substanz wurde analog wie die vorstehend beschriebene bei Einwirkung von Thymol auf das chlorhaltige Kondensationsprodukt erhalten. Sie ist in Chloroform und Essigäther löslich, in anderen Lösungsmitteln schwer, in Petroläther aber fast vollkommen unlöslich, ein Umstand, der zur Entfernung des darin löslichen Thymols benutzt wurde. Aus Chloroform dreimal umkrystallisiert, schmilzt sie bei 187 bis 188°. Sie ist gelb gefärbt, und zwar intensiver als die obige Kresylverbindung und besteht aus mikroskopischen rhombischen Blättchen. Die Ausbeute war hier kleiner als bei der Reaktion mit Kresol: nur etwa 1·2 g aus 3 g Ausgangsprodukt. Die Eisenchloridreaktion ist grün, tritt allmählich ein und ist intensiver, wenn die Substanz heiß gelöst ist. Die konzentrierte Schwefelsäure färbt sie rotviolett, SnCl_4 schwach rot, Perchlorsäure und zehnprozentige Schwefelsäure geben keine Färbungen.

0·1776 g Substanz lieferten 0·0962 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{O}_3(\text{OCH}_3)$
OCH ₃	7·15	7·05

1-p-Amidoazobenzolbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.



3 g des Chlorkondensationsproduktes wurden in absolutem Benzol gelöst und mit der doppelt molekularen Menge des

p-Amidoazobenzols versetzt. Die Lösung färbte sich sofort rotbraun, während sich das Chlorhydrat des Amidoazobenzols ausschied. Nach einstündigem Kochen wurde das erkaltete Reaktionsgemisch von unlöslichem Chlorhydrat abgesaugt und eingengt, worauf nach kurzer Zeit die Krystallisation des entstandenen Produktes erfolgte. Die also erhaltene Substanz wurde durch Auskochen mit Alkohol, in dem sie sehr schwer löslich ist, von überschüssigem Amidoazobenzol befreit und hierauf dreimal aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert; sie bildet dann feine orangegelbe Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 221°. Sie ist, außer in den genannten Lösungsmitteln, nur in Aceton leicht und in Benzol löslich; die übrigen Lösungsmittel lösen sie schwer. Ausbeute 2·5 g. Mit Eisenchlorid tritt in alkoholischer Lösung keine Farbenreaktion auf. Schwefelsäure (konz.) färbt sie blutrot, zehnpromzentige H₂SO₄ rot, ebenso Perchlorsäure und Stannichlorid.

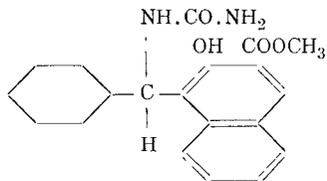
I. 0·2164 g Substanz gaben 16·8 cm³ Stickstoff bei 23° und 751 mm.

II. 0·1900 g Substanz gaben 0·0914 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₃₀ H ₂₂ O ₂ N ₃ (OCH ₃) ₃
	I	II	
N	8·83	—	8·63
OCH ₃	—	6·35	6·36

1-Carbamidobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.



5 g des chlorhaltigen Kondensationsproduktes wurden in absolutem Aceton gelöst, mit der doppelmolekularen Menge Harnstoff versetzt und 5 bis 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Anhaltendes Kochen ist hier notwendig, weil der Harnstoff in Aceton sehr wenig löslich ist und infolgedessen

auf das Kondensationsprodukt nur sehr langsam einwirken kann. Die aus dem eingeengten Reaktionsgemisch auskristallisierte Substanz wurde zur Trennung von überschüssigem Harnstoff und dessen Chlorhydrat mit heißem Wasser behandelt. Sie löst sich in keinem der gewöhnlichen Lösungsmittel. Aus Aceton, in dem sie ebenfalls sehr schwer löslich ist, kristallisiert sie in kleinen nadelförmigen Prismen vom Schmelzpunkt 194 bis 195°. Sie ist sehr schwach gelb gefärbt. Die Eisenchloridreaktion ist grün und erfolgt augenblicklich. Konzentrierte Schwefelsäure färbt die Substanz rotviolett, HClO_4 sowohl wie SnCl_4 rot und zehnpromzentige H_2SO_4 erzeugt keine Färbung.

Die Analyse zeigt, daß sich an der Reaktion nur eine Aminogruppe des Harnstoffs beteiligt.

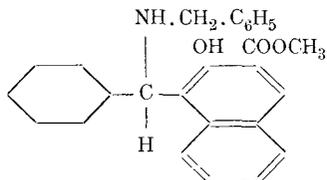
- I. 0·1804 g Substanz gaben 0·4524 g CO_2 und 0·0892 g Wasser.
 II. 0·1680 g Substanz gaben 12·0 cm^3 Stickstoff von 24° bei 753 mm.
 III. 0·1658 g Substanz gaben 11·8 cm^3 Stickstoff von 22° bei 746 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$
	I	II	III	
C	68·39	—	—	68·54
H	5·53	—	—	5·18
N	—	8·13	8·09	8·00

Die Versuche, diese Substanz durch Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Kalilauge zu dem entsprechenden Amid zu zersetzen, blieben ohne Erfolg. Diese Reagenzien führen die Spaltung des Moleküls des Kondensationsproduktes in seine Bestandteile herbei.

1-Benzylaminobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.



Das Benzylamin setzt sich mit dem Chlorkondensationsprodukt schon in der Kälte unter Ausscheidung des Chlor-

hydrates und gleichzeitiger starker Rotfärbung der Lösung um. Es ist jedoch empfehlenswert, das Gemisch zur Vervollständigung der Reaktion einige Zeit am Wasserbade zu erwärmen, wobei die Rotfärbung verschwindet und die Lösung eine gelbe Farbe wieder annimmt. Erst nach dem starken Einengen der vom Benzylaminchlorhydrat abfiltrierten Lösung scheiden sich gelbe Krystalle aus. Aus Alkohol krystallisiert die Substanz in länglichen rechteckigen Platten vom Schmelzpunkt 105 bis 106°. Die Substanz ist in Methylalkohol sehr schwer löslich, in anderen Lösungsmitteln löst sie sich leicht. Mit Eisenchlorid gibt sie eine tintenschwarze Färbung mit Stich ins Violett, mit konzentrierter Schwefelsäure schwach rötliche Färbung, die erst beim Erhitzen rot wird; die übrigen Reagenzien üben keine Wirkung aus. Bei der Methoxylbestimmung gibt die Substanz zu niedrige Methoxylwerte; führt man aber die Bestimmung mit Phenolzusatz aus, nach dem von F. Weishut¹ im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten Verfahren, das in den Fällen, wo die gewöhnliche Methode versagt, sich bewährt hat, so erhält man auch hier die richtigen Werte.

- I. 0·2158 g Substanz gaben 7·3 *cm*³ Stickstoff bei 23° und 752 *mm*
 II. 0·1884 g Substanz gaben 0·0542 g AgJ.
 III. 0·2022 g Substanz gaben 0·1272 g AgJ (Phenolzusatz).

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{25}H_{20}O_2N(OCH_3)$
N	3·86	—	—	3·53
OCH ₃	—	3·80	8·31	7·81

1-Benzylaminobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3-chlorhydrat

wird erhalten, wenn man in eine Lösung des obigen Produktes in absolutem Äther trockenes Salzsäuregas einleitet. Schon nach dem Durchleiten der ersten Gasblasen trübt sich

¹ Monatshefte für Chemie, 33, 822 (1912).

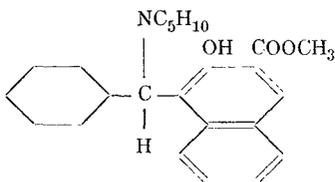
die Lösung durch Abscheidung des weißen Salzes, welches nach etwa 2 Minuten quantitativ zu Boden fällt. Das Salz ist pulverig und erscheint unter dem Mikroskop als strahlig kristallinische Knollen. Es schmilzt unter Zersetzung bei 172°.

0·2062 g Substanz gaben 0·0688 g Ag Cl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{24}O_3NCl$
Cl	8·25	8·18

1-Piperidinobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.



Diese Substanz wird ebenso leicht wie obige und auf analoge Weise erhalten. Nach mehrmaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol zeigt sie einen konstanten Schmelzpunkt von 145 bis 146°. Sie besitzt eine grünlichgelbe Farbe und ihre Lösungen fluoreszieren grün. Mit Eisenchlorid tritt allmählich eine dunkelviolette Färbung ein. Konzentrierte Schwefelsäure färbt sie in der Kälte nicht, die beim Erhitzen auftretende Rotfärbung verblaßt wieder. Perchlorsäure und Stannichlorid liefern keine Farbenänderung. Ohne Phenolzusatz liefert auch diese Substanz zu niedrige Methoxylwerte.

I. 0·2134 g Substanz gaben 7·4 cm^3 Stickstoff bei 22° und 746 mm.

II. 0·2059 g Substanz gaben 0·1300 g Ag J (Phenolzusatz).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{23}H_{22}O_2N(OCH_3)_3$
	I	II	
N	3·94	—	3·74
OCH ₃	—	8·34	8·27

1-Piperidinobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3-chlorhydrat.

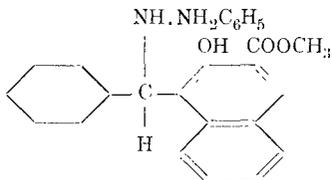
Dieses Salz entsteht durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in eine Lösung des Piperidinproduktes in absolutem Chloroform. Es scheidet sich beim allmählichen Verdunsten des Lösungsmittels nicht leicht aus, hingegen wird es auf Zusatz von Benzol unter Umrühren ausgefällt. Es ist farblos, unter dem Mikroskop erscheint es als undeutliche Krystalle oder strahlige Knollen. Bei 174 bis 175° schmilzt es unter Zersetzung. An der Luft ist das Salz ziemlich unbeständig.

0·2092 g Substanz gaben 0·0710 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₄ H ₂₆ O ₃ NCl
Cl.	8·39	8·61

1-Phenylhydrazinobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.



Die Reaktion mit Phenylhydrazin erfolgt ebenso glatt und rasch wie bei den obigen Aminen. Zur Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins wurde die vom Chlorhydrat abfiltrierte Lösung längere Zeit mit wenig 20prozentiger Essigsäure, der einige Tropfen Natriumacetat zugesetzt waren, geschüttelt, vom Unlöslichen abfiltriert, getrocknet und eingengt. Es krystallisierte eine zitronengelbe Substanz aus, die in Benzol, Aceton und Chloroform gut, in Alkohol und Äther schwer löslich ist. Aus Chloroform unter Zusatz von Alkohol krystallisiert sie in harten, rosettenförmig zusammengewachsenen Spießeln, welche bei 188° schmelzen. Mit Eisenchlorid gibt die Substanz allmählich auftretende und intensiver werdende

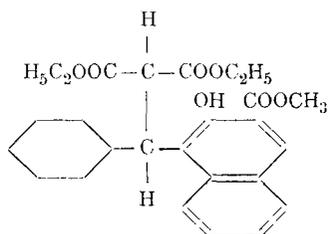
grüne Färbung; konzentrierte Schwefelsäure färbt sie gelbbraun; zehnpromtente grün, Perchlorsäure smaragdgrün, Stannichlorid bleibt ohne Wirkung.

- I. 0·1618 g Substanz gaben 0·4448 g CO₂ und 0·0782 g Wasser.
 II. 0·1548 g Substanz gaben 10·0 cm³ Stickstoff bei 19° und 753 mm.
 III. 0·2148 g Substanz gaben 0·1302 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für C ₂₄ H ₁₉ O ₂ N ₂ (OCH ₃)
	I	II	III	
C	74·98	—	—	75·34
H	5·41	—	—	5·57
N	—	7·48	—	7·04
OCH ₃	—	—	8·04	7·79

1-Malonsäurediäthylesterbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethyl-ester-3.



Diese Substanz wurde durch Einwirkung der Mononatriumverbindung des Malonsäurediäthylesters auf das Chlor-kondensationsprodukt erhalten. Man kann die benzolische Lösung des Ausgangsproduktes zu der frisch gefällten Natriumverbindung, welche in Alkohol suspendiert ist, direkt zerfließen lassen. Die Lösung nimmt sofort eine rote Farbe an und trübt sich infolge der Ausscheidung von Kochsalz. Man läßt das Gefäß mit der Reaktionsmasse einige Zeit verkorkt stehen und erwärmt hierauf am Wasserbad eine Viertelstunde lang gelinde; unter diesen Umständen ist die Einwirkung des als Lösungsmittel verwendeten Alkohols nicht konstatierbar. Nach dem Erkalten schüttelt man einigemal mit Wasser, wodurch die überschüssige Natriumverbindung zersetzt, Kochsalz und

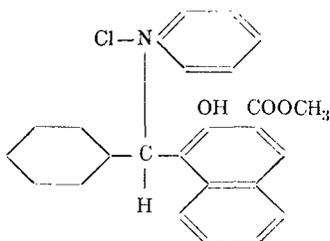
größtenteils auch Alkohol entfernt werden. Die abgehobene benzolische Lösung wird nach vorhergehendem Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat stark eingeeengt. Die Substanz krystallisiert äußerst schwer und langsam aus. Nach Einengung der Mutterlauge scheidet sie sich aus dieser zuerst ölig aus, wird aber krystallinisch, sobald man die Lösung mit einem Kryställchen der ersten Fraktion impft. Aus Ligroin krystallisiert die Verbindung in langen, gelben, zu Drusen vereinigten Prismen, deren Schmelzpunkt 130 bis 131° ist. Die grüne Eisenchloridreaktion tritt zunächst nicht auf, bald aber zeigt sich eine immer intensiver werdende Grünfärbung. Mit konzentrierter Schwefelsäure, Perchlorsäure, Stannichlorid keine Farbänderung.

0·1896 g Substanz gaben 0·2906 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{13}O_4(OCH_3)(OC_2H_5)_2$
$OCH_3 + OC_2H_5$.	26·35	26·89

1-Benzyl-2-oxynaphtoesäure-3-methylesterpyridiniumchlorid.



Wenn man das Kondensationsprodukt direkt in Pyridin löst und sodann einige Zeit kocht, so spaltet sich dasselbe in seine Bestandteile, was sich an dem auftretenden Benzaldehydgeruch verrät, auch kann Oxynaphtoesäure wiedergewonnen werden. Hingegen fällt Pyridin aus benzolischer Lösung bei dem ersten Zusatz sofort eine gelbe Substanz aus, welche auch beim nachherigen Kochen fast ungelöst bleibt. Sie ist amorph

und zersetzt sich bei 162 bis 163°. Sie löst sich in kaltem Wasser ziemlich leicht zu einer hellgelben Flüssigkeit auf. Beim Erhitzen dieser Lösung wird die Farbe intensiver, es tritt eine Trübung durch Ausscheidung einer gelben Verbindung ein und gleichzeitig macht sich Pyridingeruch bemerkbar. Mit Eisenchlorid tritt eine grüne Färbung auf, die bald dunkler wird, mit konzentrierter Schwefelsäure nur schwach rote, die übrigen Agenzien wirken nicht.

- I. 0·2046 g Substanz lieferten 6·8 cm^3 Stickstoff bei 18° und 736 mm.
 II. 0·1972 g Substanz lieferten 0·1118 g AgJ.
 III. 0·1932 g Substanz lieferten 0·0704 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{23}H_{17}O_2NCl(OCH_3)$
	I	II	III	
N	3·77	—	—	3·45
OCH ₃	—	7·49	—	7·65
Cl	—	—	9·01	8·74

Um aus dieser Verbindung eine Base zu erhalten, wurde die Substanz in kaltem Wasser aufgelöst und in die Lösung eine entsprechende Quantität frisch gefällten Silberoxyds eingetragen. Nach einigem Stehen wurde filtriert und das Filtrat mehrmals mit Äther ausgezogen. Nach Abdunstung des Äthers krystallisierte eine Substanz aus, die vollkommen halogen- und stickstofffrei war und sich mit dem von Friedl dargestellten 1-Hydroxybenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 als identisch erwies: ihr Schmelzpunkt 174 bis 175°, Mischschmelzpunkt mit der Hydroxyverbindung 174 bis 175°. Mit Wasser allein kann dieselbe Verbindung auch erhalten werden, doch erfolgt hier die Spaltung des Pyridiniumsalzes nicht so rasch, wie bei Anwendung von Silberoxyd. Die anfangs klare, wässrige Lösung des Salzes trübt sich bald und zum Schluß fällt die unlösliche Hydroxyverbindung zu Boden. Dieser Vorgang ist denjenigen analog, welche die früher erwähnten Di- und Triphenylmethylpyridinium-bromid, beziehungsweise chlorid¹ aufweisen. Diese Verbindungen zerfallen nämlich

¹ L. c.

unter der Einwirkung von Wasser in entsprechende Carbinole, Pyridin und Halogenwasserstoff.

Versetzt man die wässrige Lösung des Pyridiniumsalzes mit Kalilauge, so tritt Pyridingeruch und starke Trübung durch eine gelbe Suspension in der Lösung auf. Auf Zusatz einer Säure wird daraus ein rotgelber Körper gefällt. Zieht man die alkalische Lösung mit Äther aus, so geht die durch Kali gefällte Substanz nach andauerndem Schütteln in die ätherische Schicht über, wobei dieselbe eine rotgelbe Farbe annimmt. Dieser Übergang in ätherische Lösung aus dem wässrigen erfolgt hingegen momentan, sobald man eine genügende Menge Säure zusetzt; die wässrige Schicht wird farblos, die rotgelbe ätherische wird gelb. Dieselbe Farbenänderung wird beobachtet, wenn man die ätherische Schicht von der alkalischen Flüssigkeit abhebt und mit Säure versetzt. Diese Erscheinung läßt schließen, daß hier zwei verschiedene Verbindungen entstehen, je nachdem man in alkalischer oder in mit Säure neutralisierter Lösung arbeitet. Die dahin gerichteten Versuche zeigten aber, daß in beiden Fällen die Reaktionen gleiche Substanzen liefern. Es entstehen nämlich die Hydroxyverbindung und daneben in kleiner Menge ein anderer Körper, welcher, wie die Analysen und Molekulargewichtsbestimmung ergaben, sich als das oben beschriebene α, β -Diphenyl- α, β -di-2-oxynaphtoesäuremethylester-3-äthan erwies.

Dieser Körper ist hellgelb gefärbt, aus Benzol umkrystallisiert zeigt er den konstanten Schmelzpunkt 227° . Mischschmelzpunkt 227 bis 228° der beiden Substanzen weist auch auf ihre Identität hin, welche außerdem durch das gleiche Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure, Eisenchlorid usw. unterstützt wird.

- I. 0.1930 g Substanz gaben 0.5534 g CO_2 und $0.0916\text{ g H}_2\text{O}$.
 II. 0.1982 g Substanz gaben 0.5674 g CO_2 und $0.0928\text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_6$
	I	II	
C	78.20	78.06	78.32
H	5.31	5.24	5.19

12·2892 g Benzol zeigten Siedepunktserhöhung:

I. 0·055° durch 0·1552 g Substanz.

II. 0·090° durch 0·2656 g Substanz.

	Gefunden		
	I	II	Berechnet
Molekulargewicht. . .	597·0	624·4	582·2

1-Benzyl-2-oxynaphtoesäure-3-methylesterchinoliniumchlorid.

Diese Verbindung dürfte entstehen nach dem Zufügen des Chinolins zu der benzolischen Lösung des Kondensationsproduktes und darauffolgendem einstündigen Kochen. Sie konnte jedoch nicht durch Analyse identifiziert werden, weil sie eine klebrige Masse darstellt, deren Reinigung mir nicht gelang. Die Substanz ist schwach gelb gefärbt, chlor- und stickstoffhaltig, löst sich leicht in kaltem Wasser. Aus dieser Lösung kann man auf Zusatz von frisch gefälltem Silberoxyd das Hydroxyderivat des Kondensationsproduktes vom Schmelzpunkt 174 bis 175° erhalten. Es vollzieht sich also die Spaltung in analoger Weise wie bei dem Pyridiniumsalz. Auch die Einwirkung von Kalilauge zeigt dieselben Begleiterscheinungen und führt zu denselben Substanzen wie bei Pyridiniumsalz. Die Farbenreaktionen des Salzes sind den des obigen gleich.

Die Versuche, durch die doppelte Umsetzung mit Kaliumjodid und Mercuricyanid Jod, beziehungsweise die Cyangruppe an Stelle des Chlors in das Molekül des Kondensationsproduktes einzuführen, waren ohne Erfolg. Ferner gelang es nicht, die Reaktionsprodukte mit Resorcin, Phthalimidkalium, Menthol zu erhalten, da sie sich nicht rein isolieren ließen. Es wurde auch versucht, ein Molekül Benzaldehyd mit zwei Estermolekülen zu kondensieren. Dieses Produkt, welches dem von M. Rebe¹ aus Toluylaldehyd und Oxynaphtoesäure dargestellten ganz analog wäre, wurde trotz mannigfach modifizierter Versuche nicht erhalten. Einerlei, ob man äquimolekulare Mengen oder 1 Mol Aldehyd auf 2 Mole Ester in absolutem Äther auflöst und

¹ Siehe dessen Abhandlung in diesem Hefte.

Salzsäuregas einleitet, nach 21-tägigem Stehen des Reaktionsgemisches im gut verschlossenen Gefäß entsteht stets das gewöhnliche Kondensationsprodukt. Im ersten Falle ist die Ausbeute daran fast quantitativ. Die ätherische Lösung wurde durch das Salzsäuregas während des Einleitens desselben nur wenig dunkler gefärbt. Erst nach etwa einwöchentlichem Stehen wurde sie allmählich dunkel, schließlich fast schwarz und schied langsam die Krystalle des Kondensationsproduktes aus. Diese Trägheit der Reaktion veranlaßte vielleicht Friedl zu der Meinung, daß die Kondensation nur in Benzaldehydlösung erfolge.¹ Es ist noch hinzuzufügen, daß das Chlor-kondensationsprodukt durch Stannichlorid rotviolett und durch Perchlorsäure rot gefärbt wird; setzt man zu seiner benzolischen Lösung etwas festes Ag_2SO_4 , so tritt Rotfärbung auf.

Es sei noch bemerkt, daß der Austausch des Halogens im Kondensationsprodukt gegen Hydroxyl viel rascher und mit viel besserer Ausbeute vor sich geht, wenn man trockenes Aceton als Lösungsmittel verwendet, wohl nur, weil dann in homogenem System gearbeitet wird. Man löst das Chlorprodukt heiß in Aceton auf und versetzt diese Lösung mit einem Überschuß der äquimolekularen Menge Wassers. Nach einigem Kochen kann man die Substanz entweder durch Einengen der Lösung und nachherige Krystallisation oder durch Füllen mit Wasser gewinnen. Ausbeute über 95% der Theorie.

Leitet man in eine benzolische Lösung dieser Substanz trockenes Salzsäuregas ein, so wandelt sie sich fast quantitativ in das chlorhaltige Kondensationsprodukt um.

Versuche, die Hydroxylverbindung mit HCl oder KOH zu verseifen, blieben ohne Erfolg: Es tritt die Spaltung des Produktes in Aldehyd und Oxynaphtoesäure ein. Sie läßt sich auch nicht zu einem Keton oxydieren. Oxydiert man mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung unter gleichzeitigem Einleiten von CO_2 , so geht der Oxydationsprozeß bis zur Zersetzung der Substanz vor sich.

¹ L. c., p. 920.