

Über die Kondensation von *p*-Toluylaldehyd mit 2,3-Oxynaphtoesäuremethylester

von

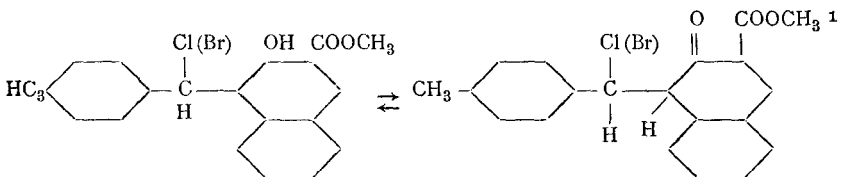
Marius Rebek.

Aus dem II. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

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

Die Kondensation von Benzaldehyd mit 2,3-Oxynaphtoesäuremethylester durch Halogenwasserstoff (F. Friedl, Monatshefte für Chemie, 1910) führte zu einer Verbindung, die durch ein äußerst reaktionsfähiges Halogenatom ausgezeichnet war. Es bot ein Interesse, den Reaktionsverlauf zwischen dem erwähnten Ester und dem Benzaldehyd verwandten Aldehyden zu studieren und zu ermitteln, ob sich auch bei diesen jene Erscheinung im gleichen Maße bestätigt fände. So wurde mir von Prof. Dr. Guido Goldschmiedt die Aufgabe übertragen, Kondensationen mit *p*-Toluylaldehyd vorzunehmen. Es hatte keine Schwierigkeit, von diesem Aldehyd und dem 2,3-Oxynaphtoesäuremethylester aus zu der analogen Verbindung zu gelangen. Chlor-, respektive Bromwasserstoff ließen die beiden Komponenten unter Bildung des Produktes



zusammentreten.

¹ Die Kondensationsprodukte, wie auch die Derivate, mit Ausnahme des Acetoxyproduktes, reagieren tautomer; beide Formen sind, wie die gelbe Farbe und die Eisenchloridreaktion beweisen, zugleich vorhanden.

Die Chlorverbindung zeigte gegenüber der aus Benzaldehyd erhaltenen eine nur wenig größere Labilität des Halogens, die jedoch von der Bromverbindung bedeutend übertroffen wird. Im übrigen lagen die Verhältnisse durchaus ähnlich; auch hier gelang es, das Halogen gegen Hydroxyl-, Alkohol- und Phenolreste, wie auch gegen Amine, Imide zu ersetzen. Zu bemerken wäre, daß die letzteren fast momentan und quantitativ in Reaktion treten, während bei den Alkoholen und Phenolen die Einwirkungszeit viel länger bemessen werden muß. Der Grund hierfür liegt wohl in dem Umstande, daß sich im ersteren Falle das Halogenwasserstoffsalz des Amins aus der Lösung ausscheidet und den Reaktionsverlauf in keiner Weise mehr beeinflussen kann. Die Einwirkung der Alkohole und Phenole läßt hingegen freie Halogenwasserstoffsäure entstehen, die, da sie in Lösung verbleibt und nur langsam während des Kochens durch den Kühler entweichen kann, das Gleichgewicht im ungünstigen Sinne beeinflusst. Eine Ausnahme bildet das Wasser, das sich in Acetonlösung schon in der Kälte mit dem Halogen des Kondensationsproduktes zum entsprechenden Carbinol umsetzt. Von den Alkoholen erwies sich als der aktivste der Methylalkohol.

Erwähnenswert ist noch der Umstand, daß bei Ausführung der Methoxylbestimmungen in den Muttersubstanzen, wie auch in den Derivaten Zusatz von Phenol (F. Weishut, Monatshefte für Chemie, 1912, 33) notwendig war, damit die Abspaltung von Jodmethyl quantitativ erfolgen konnte.

2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester.

Die 2, 3-Oxynaphtoesäure wurde, wie üblich, mit Methylalkohol und Salzsäure verestert; die Operation liefert ausgezeichnete Ausbeuten. Nach zweimaliger Krystallisation aus Methylalkohol war der Ester rein und zeigte den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 72°.

Eine Methoxylbestimmung ergab:

0·2528 g Ester gaben 0·2925 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_7O_2(OCH_3)$
OCH_3	15·28	15·35

Es gelang, aus den Mutterlaugen durch langsame Krystallisation schöne Krystalle zu erhalten.

Die krystallographische Untersuchung hatte Herr Hofrat Prof. v. Lang zu übernehmen die Freundlichkeit, wofür ihm auch an dieser Stelle gedankt sei.

»Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 1 \cdot 09137 : 0 \cdot 8616.$$

Formen: 100, 111.

	Ber.	Beob.
100.111 =	57° 56'	×57° 48'
111.111	64 8	64 8
111.111	71 10	×71 10
111.111	76 4	76 20

Die Krystalle, rotbraun gefärbt, kommen in Oktaedern vor, die bedeutende Größe erreichen können. Die Fläche 100 tritt nur spurenweise auf, dagegen ist sie eine ausgezeichnete Spaltungsfläche und ist senkrecht zur ersten Mittellinie. Die Achsenpunkte liegen am Rande des Gesichtsfeldes, der optische Charakter ist negativ und die Doppelbrechung sehr stark. Die Ebene der optischen Achsen halbiert den stumpfen Winkel der Spaltungsstücke, so daß das Schema der optischen Orientierung abc wird.«

2, 3-Oxynaphtoesäureäthylester.

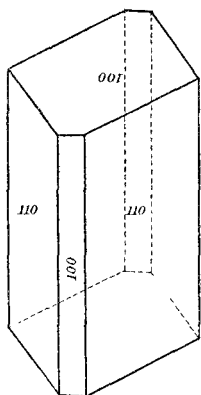
Nach derselben Methode wurde auch der Äthylester dargestellt. Er schmolz konstant bei 80 bis 81° (Rosenberg 85°, Berl. Ber., 25, 3635) und konnte ebenfalls in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden, deren Untersuchung gleichfalls von Herrn Hofrat v. Lang durchgeführt worden ist.

»Krystallsystem: monoklinisch.

$$a : b = 1 \cdot 3074 : 1,$$

$$ac = 113^\circ 36'.$$

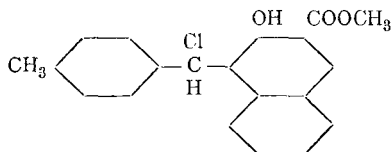
Formen: 100, 001, 110, 210.



	Ber.	Beob.
100.110	= 50° 9'	×50° 9'
110.110	79 42	79 45
100.210	30 55	30 25
210.210	61 50	—
210.110	19 14	19° 50
100.001	66 27	66 28
110.001	75 10	×75 10
210.001	69 49	—

Wegen Mangel genügender Formen konnten die Elemente nicht vollständig bestimmt werden. Die Form 210 kommt nur in einzelnen Flächen sehr untergeordnet vor.*

1-Chlor-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Dieser Körper wurde durch Kondensation von *p*-Toluyaldehyd und 2,3-Oxynaphtoesäuremethylester mit Chlorwasserstoffgas gewonnen. Zu diesem Zwecke wurde der Ester in der zirka dreifachen molaren Menge Aldehyds unter schwachem Erwärmen gelöst und in die durch eine Kältemischung gut gekühlte Lösung unter Feuchtigkeitsabschluß trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach etwa 1¼-stündigem Einleiten war die Flüssigkeit tiefbraun gefärbt; die Wägung des Reaktionsgefäßes ergab eine Gewichtszunahme, die der dreifachen molaren Menge Salzsäure entsprechen würde. Darauf wurde das Einleiten unterbrochen und das Gefäß gut

verschlossen im Eisschranke deponiert. Nach 48stündigem Stehen war der größte Teil auskrystallisiert. Es empfiehlt sich jedoch, noch längere Zeit stehen zu lassen, da erfahrungsgemäß dadurch die Ausbeuten noch besser werden.

Der Körper wurde durch Krystallisation aus trockenem Benzol oder noch besser aus trockenem Ligroin gereinigt, bis Konstanz des Schmelzpunktes eintrat: 143 bis 145°. Er bildet mikroskopische, langgestreckte, flache Tafeln von hellgelber Farbe.

- I. 0·1619 g Substanz gaben 0·4166 g CO₂ und 0·0781 g H₂O.
 II. 0·1603 g Substanz gaben 0·4130 g CO₂ und 0·0782 g H₂O.
 III. 0·2523 g Substanz gaben 0·1039 g AgCl.
 IV. 0·1718 g Substanz gaben 0·1263 g AgJ.

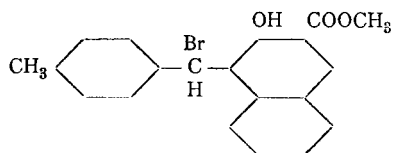
In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C_{19}H_{14}O_2Cl(OCH_3)$
C	70·18	70·27	—	—	70·47
H	5·39	5·45	—	—	5·03
Cl	—	—	10·18	—	10·41
OCH ₃	—	—	—	9·47	9·11

Farbenreaktionen: Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt unter Lösung intensive Blauviolett färbung (in der Durchsicht rotviolett) auf, die beim Verdünnen verschwindet, wobei sich ein weißlicher Niederschlag abscheidet. Zusatz von einem Tropfen konzentrierter Salpetersäure zur Lösung in Schwefelsäure färbt diese prachtvoll smaragdgrün. Schwefelsäurehaltiger Eisessig (10% H₂SO₄ konzentriert) färbt in der Kälte nicht, in der Wärme rot-gelb fluoreszierend; die Färbung geht beim Erkalten zurück und erscheint beim Erwärmen wieder. Perchlorsäure bewirkt Violett färbung, Zinntetrachlorid schwache Blaufärbung; Eisenchlorid endlich läßt einen grünen Ton entstehen.

1-Brom-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.

Ganz analog erfolgte die Darstellung der Verbindung



Als Kondensationsmittel diente hier Bromwasserstoff. Hierbei machte sich seine größere kondensierende Wirkung gegenüber dem Chlorwasserstoff bemerkbar: der Inhalt des Gefäßes erstarrte schon nach zirka halbstündigem Einleiten zu einer festen Krystallmasse. Die Ausbeuten waren sehr gute. Nach Umkrystallisieren aus trockenem Benzol konnte das Produkt rein erhalten werden; es besteht aus glitzernden, flachen, langgestreckten, gelblichen Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 157 bis 159°. Es ist in Benzol, Aceton und Alkohol gut, weniger in Äther und heißem Ligroin, in Petroläther und in Wasser fast gar nicht löslich.

I. 0·1480 g Substanz gaben 0·3400 g CO₂ und 0·0613 g H₂O.

II. 0·2331 g Substanz gaben 0·1136 g AgBr.

III. 0·1943 g Substanz gaben 0·1204 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	<u>C₁₉H₁₄O₂Br(OCH₃)</u>
C	62·65	—	—	62·32
H	4·63	—	—	4·45
Br	—	20·74	—	20·76
OCH ₃	—	—	8·18	8·05

Farbenreaktionen: Mit konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure dieselben Reaktionen wie beim Chlorkondensationsprodukte.

Eisessig-Schwefelsäure färbt in der Kälte gar nicht, in der Wärme rosarot; nach dem Erkalten tritt Gelbfärbung auf, beim neuerlichen Erhitzen gelb-rote Fluoreszenz. Perchlorsäure färbt violett, Zinntetrachlorid schwach blauviolett, die Eisenchloridreaktion ist grün (schwächer als beim Chlorprodukt).

Da bei den eben beschriebenen Kondensationen große Mengen des teureren Toluylaldehyds lediglich zu Lösungszwecken verwendet werden, ließ ich es an Versuchen nicht fehlen, den Aldehyd besser auszubeuten. Esteraufschlammungen in Toluylaldehyd ergaben nicht wesentlich günstigere Resultate; dabei wurden 40 g Ester in zirka der doppelten molaren Menge Aldehyds suspendiert und mit Salzsäuregas behandelt. Die Ausbeute an Chlorprodukt stellte sich hierbei auf zirka 75% der Theorie. Dagegen erfolgte die Kondensation von molaren Mengen Aldehyd und Ester in trockener ätherischer Lösung mit Bromwasserstoff sehr glatt und mit fast quantitativen Ausbeuten. Das Produkt fiel schon nach kurzer Zeit in guter Form aus. Auch die Kondensation in Ligroin ergab gute Resultate.

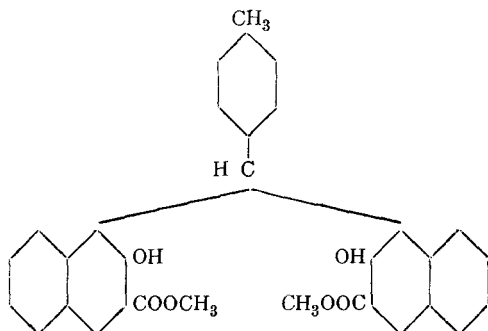
Versuche, auf dieselbe Art zum Chlorprodukt zu gelangen, führten nicht zu dem gewünschten Ziele. Die Lösung färbte sich zwar braun, doch erfolgte geraume Zeit hindurch keine Krystallisation. Nach mehrtägigem Stehen fiel endlich eine krystallisierte Substanz aus, die sich als chlorfrei erwies und sehr hoch schmolz: 210°. Sie wurde einmal aus Chloroform und Alkohol, hierauf aus Benzol umkrystallisiert und zur Orientierung sofort eine Methoxylbestimmung ausgeführt:

0·1617 g Substanz gaben 0·1472 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{31}H_{23}O_5(CH_3)$
OCH ₃	12·13	12·25

Dieser Wert stimmt gut auf einen Körper, der die Vereinigung zweier Estermoleküle mit einem Xylylenrest darstellt:



Es wäre also ein 1-*p*-Xylyliden-bis-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3 oder Bis-2-Oxy-3-Carbomethoxynaphtyl-*p*-Tolylmethan.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß er seine Entstehung einer sekundären Reaktion verdankt. Wenn man nämlich annimmt, daß sich primär Chlorkondensationsprodukt bildet und dieses in der Folge mit der sauren Methylengruppe des unkondensierten Esters reagiert, wobei Chlorwasserstoff austritt, so erscheint das Vorhandensein dieses Produktes in der Kondensationsmasse leicht erklärlich. Hierzu kommt, daß das Chlorprodukt in Äther ziemlich löslich ist, während obige Verbindung fast gar nicht davon aufgenommen wird.

Der Xylylidenbisoxynaphtoesäuremethylester wurde wiederholt aus Chloroform und Alkohol umkrystallisiert, wobei er in schönen Prismen, die Krystallchloroform enthielten, ausfiel. Dieses konnte durch die Carbylaminreaktion nachgewiesen werden. Der Schmelzpunkt, der sehr von der Art des Erhitzens abhängig ist, wurde zu 218 bis 222° (unter Dunkelfärbung) bestimmt. Am besten überzeugt man sich von der Reinheit durch vergleichende gleichzeitige Beobachtung der Schmelzpunkte zweier aufeinanderfolgenden Fraktionen.

Der Körper ging in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Toluol leicht, in Alkohol, Äther und Petroläther schwer in Lösung. Das Krystallchloroform wurde quantitativ ermittelt; es ergaben sich 10·57% Chloroform, entsprechend $\frac{1}{2}$ Mol, auf 1 Mol Substanz.

I. 0·1664 g lufttrockener Substanz gaben 0·4168 g CO₂ und 0·0710 g H₂O.

II. 0·1599 g lufttrockener Substanz gaben 0·4014 g CO₂ und 0·0694 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{32}H_{26}O_6 + \frac{1}{2}$ Mol CHCl ₃
C	68·32	68·46	68·92
H	4·77	4·85	4·72

2·3746 g lufttrockener Substanz nahmen bei 110° um 0·2684 g ab.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{32}H_{26}O_6 + \frac{1}{2}$ Mol CHCl ₃
CHCl ₃	10·57	10·55

Die bei 100° getrocknete Substanz lieferte folgende Ergebnisse:

- I. 0·1641 g Substanz gaben 0·4532 g CO₂ und 0·0782 g H₂O.
 II. 0·1761 g Substanz gaben 0·4893 g CO₂ und 0·0852 g H₂O.
 III. 0·2333 g Substanz gaben 0·2089 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	C ₃₁ H ₂₃ O ₅ (OCH ₃)
C	75·32	75·78	—	75·86
H	5·33	5·41	—	5·17
OCH ₃	—	—	11·83	12·25

Farbenreaktionen: Mit konzentrierter Schwefelsäure blauviolette, durch einen Tropfen konzentrierter Salpetersäure ins Rot umschlagende Färbung, die nach einiger Zeit in Braun übergeht. Eisessig-Schwefelsäure erzeugt in der Kälte keine Färbung, in der Wärme einen orangeroten, beim Erkalten gelb werdenden und durch neuerliches Erhitzen wieder orange erscheinenden Ton. Perchlorsäure färbt in der Kälte nicht, sondern erst beim Erwärmen violett, Zinntetrachlorid erst nach einiger Zeit schwach bläulich. Die Eisenchloridreaktion tritt mit Alkohol nicht ein, wohl infolge der sehr geringen Löslichkeit der Substanz in dieser Flüssigkeit; doch wurde sie nach einigen Sekunden erhalten, wenn dem Alkohol Aceton zugegeben wurde.

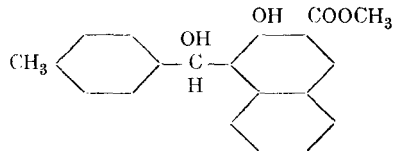
Einwirkung von Wasser auf die Halogenprodukte.

Die Reaktion mit Wasser läßt a priori zwei Möglichkeiten zu: einmal kann das Hydroxylderivat, ein sekundäres Carbinol, entstehen, dann kann aber auch die Vereinigung zweier Molekeln dieses Produktes unter Austritt von 1 Molekel Wasser stattfinden; im letzteren Falle würde ein Äther entstehen. Das Studium dieser Umsetzungen hat gezeigt, daß man je nach den Versuchsbedingungen entweder das Carbinol oder den Äther erhält, oder auch beide zusammen. Zu erwähnen wäre ferner, daß das Hydroxyloprodukt sehr leicht in den Äther übergeht und daß schon die geringe Menge Salzsäure, die bei der Umsetzung

entsteht, zu genügen scheint, um dasselbe teilweise in den Äther zu verwandeln. Stundenlanges Kochen von Chlorkondensationsprodukt mit mäßig konzentrierter Salzsäure lieferte lediglich den Äther. Bei der Reinigung des Carbinols müssen demnach bei Anwesenheit von Salzsäure auch Alkohole ausgeschlossen werden, da sich sonst leicht die betreffenden ätherartigen Körper bilden. So wurde in einer Fraktion eine beträchtliche Menge Äthoxyderivat gefunden, das sein Entstehen wohl nur dem als Lösungsmittel verwendeten Äthylalkohol verdankt.

Es wurde auch der Versuch unternommen, durch Einwirkung molarer Mengen Bromprodukt auf Hydroxyprodukt in trockenem Benzol zum Äther zu gelangen. Es zeigte sich, daß hierbei wohl Äther entsteht, die Produkte jedoch in der Hauptsache trotz fünfständigen Kochens größtenteils unverändert bleiben.

1-Hydroxy-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Dieses Carbinol wird am einfachsten aus dem Bromprodukt und Wasser in der Kälte gewonnen. Die Reaktion verläuft fast momentan. Zu diesem Zwecke löst man dieses in alkoholfreiem Aceton auf, kühlt auf Zimmertemperatur ab, läßt darauf Wasser zufließen, bis die anfangs eintretende Braunfärbung nicht mehr erscheint. Gutes Durchschütteln befördert die Umsetzung. Hierauf wird Wasser im Überschusse zugesetzt, damit das entstandene Reaktionsprodukt möglichst bald auskristallisiert, denn langes Stehenlassen mit der Salzsäure ist nicht günstig. Als Reinigungsmittel benützt man am besten Aceton. Doch kann, bei Abwesenheit von Salzsäure, auch Alkohol verwendet werden. Es wurde ein gelblich gefärbter Körper erhalten, der bei 155° bis 158° schmolz, in Aceton, Benzol, Chloroform leicht, in Alkohol dagegen ziemlich schwer löslich ist. Aus dem erstgenannten Lösungsmittel wird er in schönen, unter dem Mikro-

skop als rhombische Blättchen erkennbaren, glitzernden Kriställchen erhalten.

0·1599 g Substanz gaben 0·4366 g CO₂ und 0·0836 g H₂O.

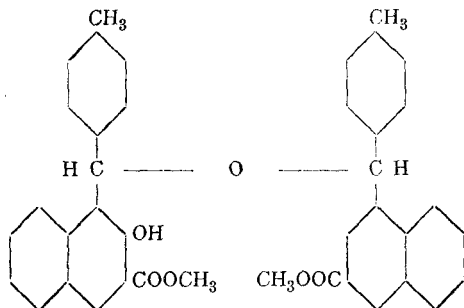
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₀ H ₁₈ O ₄
C	74·47	74·74
H	5·85	5·65

Farbenreaktionen: Konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure geben dieselben Reaktionen wie das Chlorkondensationsprodukt. Eisessig-Schwefelsäure färbt in der Kälte gar nicht, in der Wärme rosa; nach dem Erkalten verschwindet die Färbung, doch tritt sie bei neuerlichem Erwärmen wieder auf. Perchlorsäure gibt violette Reaktion, Zinntetrachlorid eine rotviolette. Die Eisenchloridreaktion ist grün.

Der 1-Chlorbenzyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3 liefert beim Kochen mit Wasser (F. Friedl, Monatshefte für Chemie, 1910) das Carbinol; die analoge Tolylderivat ergab ein Präparat, das zum überwiegenden Teile Äther enthielt. Auch Kochen der Halogenprodukte in Aceton nach Zusatz von Wasser lieferte zum großen Teile den

1-*p*-Xylyliden-2-Oxynaphtoesäure-3-Methylester-äther.



Die Darstellung dieses Produktes stellt sich am einfachsten, wenn man Halogenkondensationsprodukt mit mäßig konzentrierter Salzsäure längere Zeit (4 Stunden) kocht. Verseifung des Esters ist dabei nicht zu befürchten. Man erhält auf diese

Art eine gelbe Substanz, die unter dem Mikroskop bei starker Vergrößerung Blättchen erkennen läßt, die häufig abgerundete Ecken zeigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 216·5 bis 219°, wenn der Körper aus Benzol gereinigt wird. Mit Alkohol ausgekocht, schmilzt er noch um einige Grade höher. Die Löslichkeit ist in Äthylalkohol und Äther sehr gering, größer in Chloroform und Benzol; durch Alkohol oder Petroläther ist die Substanz aus diesen Lösungen ausfällbar.

I. 0·1723 g Substanz gaben 0·4846 g CO₂ und 0·0856 g H₂O.

II. 0·1809 g Substanz gaben 0·5106 g CO₂ und 0·0915 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₄₀ H ₃₄ O ₇
C	76·70	76·98	76·65
H	5·55	5·66	5·47

Zu erwähnen wäre noch, daß der Äther auch durch direktes Schmelzen des Hydroxylproduktes erhalten werden kann. Eine geringe Menge Carbinol wurde in einem Glühröhrchen geschmolzen; bei etwa 160° trat Gasentwicklung ein, die einige Zeit fort dauerte. An den kälteren Teilen des Glühröhrchens bildete sich ein Beschlag von Wassertröpfchen. Nachdem die Temperatur durch einige Zeit auf zirka 160 bis 200° erhalten worden war, trat Festwerden der Masse ein. Das Reaktionsprodukt wurde mit Alkohol ausgekocht und durch den Schmelzpunkt des in Alkohol unlöslichen und den Mischschmelzpunkt mit dem auf anderen Wegen hergestellten Äther der Nachweis geführt, daß es sich tatsächlich um diesen handle.

Farbenreaktionen: Konzentrierte Schwefelsäure gibt dieselbe Reaktion wie das Chlorkondensationsprodukt, nur tritt die Färbung nicht sofort in aller Intensität auf, sondern wird zusehends stärker. Zusatz von konzentrierter Salpetersäure bewirkt den Umschlag in Smaragdgrün. Eisessig-Schwefelsäure erzeugt dieselben Färbungen wie mit dem Hydroxylprodukt. Die Perchlorsäurereaktion ist violett, Zinntetrachlorid gibt rotviolette Farbe. Mit Eisenchlorid konnte zuerst keine Reaktion erhalten werden, erst nach Zusatz von etwas Aceton zum Alkohol erschien ein grünlicher Stich.

Bestimmung der Umsetzungsgeschwindigkeit des Chlor-, respektive Bromkondensationsproduktes mit Wasser.

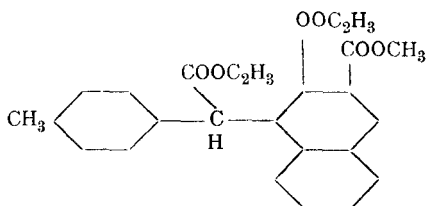
Um die Labilität der beiden Halogene zu vergleichen, wurden molare Mengen in Benzol aufgelöst und mit Wasser bei Zimmertemperatur in Reaktion gebracht. Die Menge der abgespaltenen Säure wurde von Zeit zu Zeit durch Titration ermittelt.

0·6812 g 1-Chlor-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3 und 0·7702 g 1-Brom-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3 lösten sich in je 250 cm³ Benzol bei Zimmertemperatur glatt auf; die Normalität der Lösungen war $\frac{1}{125}$. Diesen Lösungen fügte ich je 100 cm³ destilliertes und ausgekochtes Wasser zu und schüttelte in gut verschlossenen Flaschen auf der Maschine. In gewissen Zeitabständen pipettierte ich je 5 cm³ von der Wasserphase heraus und ermittelte den Gehalt an Säure mittels $\frac{1}{100}$ norm. KOH. Als Indikator diente hierbei Phenolphthalein.

Diese Bestimmungen beanspruchen zwar keinen hohen Grad von Genauigkeit, doch geben sie immerhin ein richtiges Bild der Reaktionsgeschwindigkeit.

Zeit	Kubikzentimeter verbraucher KOH		In Prozenten HCl, respektive BrH		Temp.
	Cl-Produkt	Br-Produkt	Cl-Produkt	Br-Produkt	
15 Minuten	0·35	1·67	3·5	16·7	19°
30 »	0·40	2·71	4·4	26·6	19
1 St. 30 Min.	0·94	5·56	8·8	52·2	20
2 » 30 »	1·22	7·15	11·2	65·8	20
3 » 30 »	1·55	8·02	13·9	72·8	20
4 » 30 »	1·78	8·45	15·5	76·2	20
5 » 30 »	1·80	8·62	15·7	77·1	21

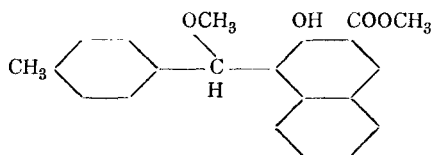
1-Acetoxy-*p*-Xylyl-2-Acetoxy-naphtoesäuremethylester-3.



Da sowohl die Oxynaphtoesäure als auch die Kondensationsprodukte und ihre Derivate gelb gefärbt sind und der Grund dazu wohl in der Tautomerie der Hydroxylgruppe am Kerne zu suchen ist, wurde der Versuch unternommen, durch Acetylierung zu einem weißen Körper zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurden 3 g Chlorkondensationsprodukt in Essigsäureanhydrid aufgelöst und die berechnete Menge geschmolzenes Natriumacetat hinzugefügt. Es schied sich sofort Chlornatrium aus, doch wurde die Lösung noch 2 Stunden im Kochen erhalten. Schon nach einer Viertelstunde war sie völlig farblos. Nach Zersetzung des Überschusses von Essigsäureanhydrid konnte ein weißer, amorph aussehender Körper erhalten werden, der in Benzol und Alkohol sehr leicht, in Wasser und Petroläther fast gar nicht löslich war. Scharfes Schmelzen konnte nicht beobachtet werden.

Ich versuchte das Produkt aus Benzol und Petroläther zu reinigen; es wurde jedoch stets harzartig erhalten. Aus den erwähnten Lösungsmitteln, wie auch aus Alkohol und Wasser fällt es als blendend weißes Pulver, das sich dann zu einer klebrigen Masse zusammenballt. Da die Reinigung nicht gelang, mußte auf eine Analyse verzichtet werden; es liegen hier demnach analoge Verhältnisse vor, wie sie Friedl bei dem 1-Chlorbenzyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3 festgestellt hat.

Farbenreaktionen: Mit konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure dieselben Reaktionen wie mit dem Chlorprodukt. Mit Eisessig-Schwefelsäure erschien in der Wärme eine weinrote, beim Erkalten ins Gelbe übergehende Färbung, die grüngelb fluoreszierte und in der Wärme wieder weinrot wurde. Perchlorsäure gibt violette, Zinntetrachlorid eine tief blau-rote Reaktion. Die Eisenchloridreaktion blieb selbstverständlich aus.

1-Methoxy-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.

Wird Halogenkondensationsprodukt mit Methylalkohol gekocht oder in benzolischer Lösung mit demselben in Reaktion gebracht, so kann leicht ein chlorfreier Körper erhalten werden, der in Benzol, Toluol, Chloroform leicht, in Methylalkohol und Äther schwer löslich ist. Wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol und Methylalkohol ergab den Schmelzpunkt 178° bis $180\cdot5^{\circ}$. Mikroskopische, derbe, schiefe Prismen.

I. $0\cdot1639$ g Substanz gaben $0\cdot4526$ g CO_2 und $0\cdot0905$ g H_2O .

II. $0\cdot2834$ g Substanz gaben $0\cdot3950$ g AgJ.

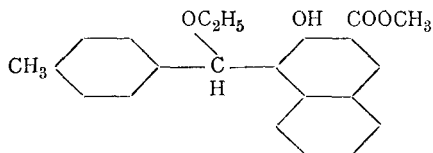
III. $0\cdot2276$ g Substanz gaben $0\cdot3175$ g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_3(\text{OCH}_3)$
	I	II	III	
C	75·31	—	—	74·96
H	6·17	—	—	5·99
OCH_3	—	18·41	18·43	18·45

Farbenreaktionen: Die Schwefelsäurereaktion gleicht vollkommen der mit dem Chlorkondensationsprodukt; Zusatz von einem Tropfen konzentrierter Salpetersäure färbt auch hier smaragdgrün. Eisessig-Schwefelsäure ruft in der Wärme eine rosarote Färbung hervor, die beim Erkalten fast farblos wird; neuerliches Erhitzen läßt den Ton wieder erscheinen; dabei zeigt sich schwache Fluoreszenz. In Perchlorsäure tritt Lösung unter Violettfärbung ein, Zinntetrachlorid löst nicht, doch färbt sich die Substanz darin dunkel. Die Eisenchloridreaktion ist grün.

1-Äthoxy-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



4 g Chlorprodukt wurden in wasserfreiem Benzol gelöst, mit der doppelt molaren Menge absoluten Äthylalkohols versetzt und durch 9 Stunden im Kochen erhalten. Beim Zusatz von Alkohol trat Braunfärbung ein. Nach mehrtägigem Stehen krystallisierte ein Produkt aus, das sich als chlorfrei erwies und in Aceton, Chloroform, Benzol sehr leicht, weniger in Alkohol, Petroläther, Äther löslich war. Die Reinigung erfolgte durch Krystallisation aus Äthylalkohol. Konstanz des Schmelzpunktes trat bei $95\cdot5^\circ$ bis $97\cdot5^\circ$ ein. Mikroskopische, derbe Prismen. Direktes Kochen mit Äthylalkohol führt noch rascher zum Ziele.

I. $0\cdot1597$ g Substanz gaben $0\cdot4400$ g CO_2 und $0\cdot0913$ g H_2O .

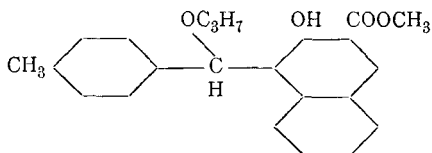
II. $0\cdot2863$ g Substanz gaben $0\cdot3826$ g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_2(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)$
	I	II	
C	75·14	—	75·39
H	6·39	—	6·33
$\text{OCH}_3 + \text{OC}_2\text{H}_5$...	—	21·64	21·72

Farbenreaktionen: Sämtliche Reaktionen wie beim vorangehenden Produkt, im Zinntetrachlorid färbt sich die Substanz blau.

1-Oxypropyl-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Auch dieser Äther konnte leicht auf analoge Art wie seine niederen Homologen erhalten werden. Das Doppelte der berechneten Menge Propylalkohol entchlorte 3 g Chlorprodukt in

wasserfreier benzolischer Lösung nach $3\frac{1}{2}$ stündigem Kochen. Das Reaktionsgemisch wurde der freien Verdunstung überlassen und das ausgefallene Produkt aus Äther umkrystallisiert; dabei blieb ein geringer Teil ungelöst; dieser zeigte einen hohen Schmelzpunkt und stellte wohl das hochschmelzende Reaktionsprodukt mit Wasser dar, welches sich aus geringen Wasser Spuren im Propylalkohol gebildet haben dürfte.

Der Schmelzpunkt des ätherlöslichen Teiles ergab sich nach mehrfachem Krystallisieren zu $105\cdot5$ bis $108\cdot5^\circ$. Die Löslichkeit ist in Benzol, Äther, Chloroform und Aceton groß, geringer in Alkohol und klein in Petroläther. Die gelbliche, mikroskopische Substanz besteht aus Prismen.

$0\cdot1598$ g Substanz gaben $0\cdot4730$ g CO_2 und $0\cdot0959$ g H_2O .

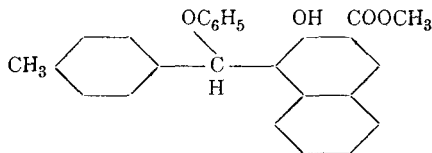
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_4$
C	75·77	75·40
H	6·71	6·89

Farbenreaktionen: Zinntetrachlorid gibt violetten Ton, wobei die Substanz noch viel dunkler gefärbt wird; sonst sind alle Reaktionen wie beim Methoxyderivat.

Ebenso wie die Alkohole reagieren auch die Phenole leicht mit ihrer Hydroxylgruppe auf das Halogen des Kondensationsproduktes. Es wurden die Äther des Phenols, *p*-Kresols und des Thymols hergestellt.

1-Oxyphenyl-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Bei der Darstellung dieses Produktes ist großes Gewicht auf einen möglichst geringen Überschuß an Phenol zu legen, da ein solcher Schmierer entstehen läßt. So erhielt ich bei Verwendung von einigen Zehntelgramm Überschuß auf zirka 3 g Chlorkondensationsprodukt harzige Massen, welche stark

nach Phenol rochen. Endlich führte eine Umsetzung von 3 g Chlorverbindung in trocken benzolischer Lösung mit genau berechneter Menge Phenol (zirka 0.04 g Überschuß) zu einer krystallinischen Substanz. Nach elfstündigem Kochen wurde die Lösung der freien Verdunstung überlassen; die Abscheidung des Äthers wurde durch Ligroinzusatz bewirkt. Er erwies sich als chlorfrei und schmolz bei 169 bis 172°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol und Ligroin konnte der Schmelzpunkt konstant bei 175 bis 176° erhalten werden. Das Produkt war in Benzol, Chloroform und Aceton leicht, in Wasser und Petroläther sehr schwer löslich. Es bildet ganz schwach gelblich gefärbte mikroskopische Prismen.

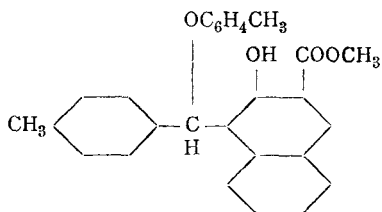
0.2536 g Substanz gaben 0.1521 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{19}O_3(OCH_3)$
OCH ₃	7.92	7.79

Farbenreaktionen: Konzentrierte Schwefelsäure färbt rot bis braunrot, Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure läßt die Färbung über Gelbgrün in Gelbbraun übergehen. Erhitzen der braunroten Lösung in Schwefelsäure läßt grün-braun fluoreszieren. Eisessig-Schwefelsäure gibt in der Wärme zuerst leichte Rosafärbung, die bald braun wird. Perchlorsäure ruft eine schwach violette Farbe hervor, die später braun wird, Zinntetrachlorid eine rotviolette, die nach einiger Zeit verblaßt und in Blau übergeht. Mit Eisenchlorid tritt Grünfärbung ein.

1-*p*-Oxykresyl-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Die Reaktion mit diesem Phenol verlief durchaus glatt: 4 g halogenhaltiges Kondensationsprodukt setzten sich mit der

molaren Menge *p*-Kresol in trockenem Benzol nach achtstündigem Kochen leicht um. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Benzols trat bald Ausscheidung des Kresoläthers ein. Die Ausbeute betrug 3·5 g Rohprodukt. Nach mehrfacher Krystallisation aus Benzol und Petroläther schmolz das kaum gelblich gefärbte Produkt konstant bei 165·5 bis 167°. Unter dem Mikroskop zeigten sich aus Benzol und Petroläther rechteckige Platten, aus Benzol und Alkohol rechteckige Blättchen, die häufig sternartig gruppiert waren. Sie waren in Alkohol und Äther ziemlich schwer, in Chloroform, Aceton, Benzol leicht löslich.

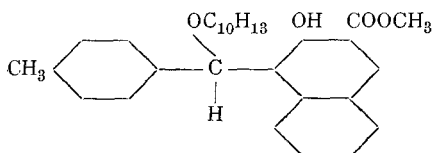
- I. 0·1833 g Substanz gaben 0·5263 g CO₂ und 0·0953 g H₂O.
 II. 0·2947 g Substanz gaben 0·1616 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₂₆ H ₂₁ O ₃ (OCH ₃)
	I	II	
C	78·31	—	78·61
H	5·81	—	5·87
OCH ₃	—	7·24	7·52

Farbenreaktionen: Die Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure gibt dieselbe blauviolette Färbung wie die Halogenkondensationsprodukte, Zusatz von Salpetersäure läßt die Färbung über Rot in Smaragdgrün übergehen. Eisessig-Schwefelsäure färbt in der Hitze gelbbraun; der Ton erhält sich nach dem Erkalten. Perchlorsäure färbt violett (schwächer als beim Chlorkondensationsprodukte), doch wird die Färbung mit der Zeit stärker. Zinntetrachlorid gibt zuerst rotviolette Färbung, die jedoch nach einigen Sekunden schwächer wird und in Blau übergeht. Die Eisenchloridreaktion ist positiv, tritt jedoch erst nach einigen Sekunden ein und wird zusehends stärker.

1-Oxycymyl-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Auch die Umsetzung mit Thymol ging glatt von statten: 1·3 g Thymol (molare Menge) ersetzen nach mehrstündigem

Kochen in Benzol das Halogen in 3 g Chlorprodukt. Die eingegte Lösung wurde mit Petroläther versetzt und das Ausgeschiedene (3 g) abgesaugt; es erwies sich zwar als chlorfrei, doch wies der unscharfe Schmelzpunkt auf Verunreinigungen hin. Bei der Reinigung gelangte Benzol und Petroläther zur Verwendung; der Schmelzpunkt wurde dann konstant bei 188 bis 189° beobachtet. Der Thymoläther ist in Chloroform, Äther, Benzol leicht, in Äthylalkohol, Tetrachlorkohlenstoff schwer, nicht in Wasser löslich. Die Substanz ist sehr wenig gefärbt und stellt unter dem Mikroskop derbe Nadeln dar.

I. 0·1564 g Substanz gaben 0·4531 g CO₂ und 0·0942 g H₂O.

II. 0·2434 g Substanz gaben 0·1192 g AgJ.

In 100 Teilen:

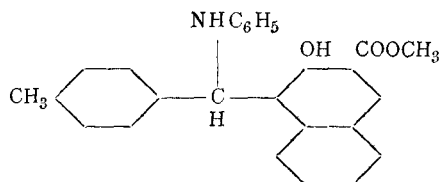
	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{29}H_{37}O_3(OCH_3)$
C	79·01	—	79·26
H	6·74	—	6·65
OCH ₃	—	6·47	6·84

Farbenreaktionen: Mit konzentrierter Schwefelsäure Blauviolett färbung, die auf Zusatz von konzentrierter Salpetersäure über Rot ins Grün übergeht. Eisessig-Schwefelsäure läßt in der Hitze eine braune Farbe entstehen, die beim Erkalten etwas blasser wird, durch neuerliches Erhitzen wieder stärker hervortritt. Perchlorsäure gibt in der Kälte keine Reaktion, beim Erwärmen färbt sie zuerst rötlich, dann braunrot; Zinntetrachlorid färbt sehr schwach gelb, dann grünlich, wobei die Substanz grün-blau gefärbt erscheint. Die Eisenchloridreaktion tritt wie beim Kresoläther erst nach einigen Sekunden ein und wird allmählich stärker.

Noch rascher als die Hydroxylgruppe reagieren in der Regel die Amine. Hier wurden durchwegs doppelt molare Mengen dem Kondensationsprodukte zugeführt, da ja eine Molekel der einzuführenden Substanz vom Halogenwasserstoff unter Salzbildung aus der Lösung ausgeschieden wird. Durch Wägung dieses Salzes konnte ein Schluß auf den quantitativen Verlauf der Umsetzung gezogen werden.

Erwähnenswert ist noch der Umstand, daß die Aminostitutionsprodukte sämtlich gegen hydroxylhaltige Lösungsmittel empfindlich sind, woraus sich die Notwendigkeit ergibt, bei der Reinigung dieser Körper Alkohole und hydroxylhaltige Flüssigkeiten zu vermeiden.

1-Anilido-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Die Reaktion von frisch destilliertem Anilin (doppelte molare Menge) mit Chlor- oder Bromkondensationsprodukt ging glatt vor sich. Es empfiehlt sich, das ausgeschiedene Anilinchlorhydrat mit Benzol gut auszukochen, da infolge der geringen Löslichkeit des Reaktionsproduktes in Benzol erhebliche Mengen davon mitgerissen werden. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus trockenem Benzol wurde der Schmelzpunkt zu 210° bis 211.5° bestimmt, doch fällt er leicht unter diese Temperatur. Das sehr hellgelb gefärbte Produkt ist in Alkohol, Äther, Essigäther, Ligroin fast gar nicht löslich, dagegen gut in Benzol, noch besser in Chloroform.

I. 0.2988 g Substanz gaben 0.1690 g AgJ.

II. 0.1978 g Substanz gaben 6.5 cm^3 N bei 16° und 753.7 mm Druck.

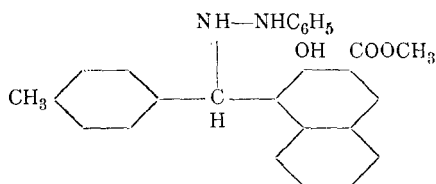
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}(\text{OCH}_3)$
	I	II	
OCH_3	7.47	—	7.81
N	—	3.86	3.53

Farbenreaktionen: Die blauviolette Färbung mit Schwefelsäure tritt in der ganzen Intensität erst nach einiger Zeit ein; Zusatz von Salpetersäure färbt smaragdgrün; diese Färbung scheint im Gegensatze zu den anderen mit Schwefelsäure-Salpetersäure beständig zu sein. Eisessig-Schwefelsäure gibt in der Wärme Rosafärbung, die beim Erkalten fast farblos wird, bei

neuerlichem Erhitzen wieder hervortritt (Fluoreszenz). Perchlorsäure läßt eine schwach violette Färbung nach einiger Zeit entstehen, die allmählich intensiver wird, Zinntetrachlorid gibt keine gefärbte Lösung, doch färbt es die Substanz schwach blau-grün. Die Eisenchloridreaktion ist grün.

**1-Phenylhydrazino-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethyl-
ester-3.**



Diese Verbindung konnte leicht durch Versetzen einer Auflösung von Kondensationsprodukt in trockenem Benzol mit der doppelt molaren Menge frisch destillierten Phenylhydrazins erhalten werden. Nach zweistündigem Kochen wurde die Lösung vom ausgeschiedenen salzsauren Phenylhydrazin befreit, zur Entfernung etwaigen überschüssigen Phenylhydrazins mit zirka 10prozentiger Essigsäure geschüttelt, im Scheidetrichter abgehoben und der freien Verdunstung überlassen. Es fiel ein chlorfreies Produkt aus, das in Äthylalkohol und Äther sehr wenig, in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol dagegen sehr leicht löslich war; es ist hell zitronengelb gefärbt und besteht aus sehr kleinen Krystallnadeln, die sich beim Erhitzen auf 140° unter Zersetzung verflüssigen. Im vorgewärmten Bade schmolz die Substanz bei ungefähr 157°.

7 g Chlorprodukt ergaben 2·8 g Phenylhydrazinchlorhydrat; hieraus folgen 0·7 g Chlor; die Theorie verlangt 0·72 g.

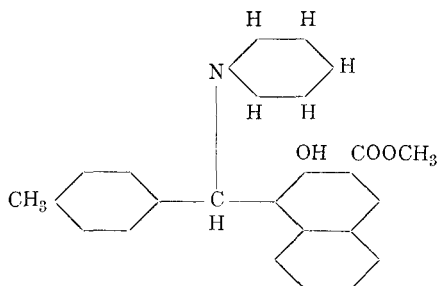
- I. 0·1670 g Substanz gaben 0·0960 g AgJ.
 II. 0·1937 g Substanz gaben 11·7 cm³ N bei 22° und 751·9 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₂₅ H ₂₁ O ₂ N ₂ (OCH ₃)
	I	II	
OCH ₃	7·59	—	7·52
N	—	6·91	6·79

Farbenreaktionen: Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine karminrote Färbung, welche in der Hitze braun wird; sie zeigt keine Fluoreszenz; Zusatz von Salpetersäure erzeugt Grünfärbung. Eisessig-Schwefelsäure färbt in der Kälte gelb, in der Wärme rot; der Ton ändert sich beim Erkalten nicht. Perchlorsäure gibt eine violette, Zinntetrachlorid erst nach einiger Zeit eine schwach blaue Reaktion; letzteres löst die Substanz fast gar nicht, doch färbt es sie tief dunkel. Eisenchlorid gibt eine grüne Reaktion.

1-Piperidino-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Der Austausch des Halogens gegen das Radikal dieser Base verläuft sehr leicht und führt sofort zu einem sehr reinen Produkte. Beim Zusatz des Piperidins zur trocken-benzolischen Lösung des Kondensationsproduktes trat besonders starke Braunrotfärbung auf, die schon nach kurzem Kochen verschwand. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Chlorhydrats und Einengen der Lösung krystallisierte nach Zugabe von etwas Alkohol das Reaktionsprodukt in schönen, seidenglänzenden, farblosen Nadeln, die in Chloroform, Benzol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff schon in der Kälte, in Äther, Alkohol, Ligroin in der Wärme leicht löslich, dagegen in Wasser unlöslich waren. Die Lösung in Chloroform, Alkohol, Benzol war gelb gefärbt und fluoreszierte stark, während in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin diese Erscheinung nicht eintrat; auch waren die entsprechenden Lösungen fast farblos. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes ergab sich zu 173 bis 174°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol stieg er auf 174 bis 175·5°. Nochmalige Reinigung aus demselben Lösungs-

mittel zeitigte eine Depression: 172 bis 173°. Durch Wechsel des Lösungsmittels (Ligroin oder Aceton) konnte konstantes Schmelzen bei 172 bis 173·5° beobachtet werden.

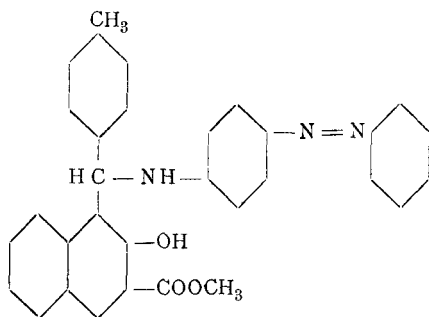
0·3277 g Substanz gaben 0·1987 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₄ H ₂₄ O ₂ N(OCH ₃)
OCH ₃	8·01	7·98

Farbenreaktionen: Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt eine schwach blauviolette Färbung auf, die in der Wärme rotgrün fluoresziert; Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure färbt gelbgrün. Eisessig-Schwefelsäure färbt weder in der Kälte noch in der Wärme, Perchlorsäure gibt in der Kälte eine violette Färbung, die beim Erwärmen in Braun übergeht, Zinntetrachlorid gibt keine Reaktion. Eisenchlorid färbt dunkelrotviolett.

**1-*p*-Amidoazobenzol-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethyl-
ester-3.**



Auch dieses Amin verhält sich wie die übrigen; das Derivat ist aber nicht gelb gefärbt, sondern orange. Auch scheint es große Neigung zu Salzbildung zu haben, denn schon Dämpfe von Salzsäure färben es karminrot. Die Synthese bietet keinerlei Schwierigkeiten und verläuft in benzolischer Lösung unter Dunkelbraunfärbung der Masse glatt. Nach dem Einengen der Filtrate konnte ein Körper erhalten werden, der in Benzol ziemlich, besser in Chloroform, dagegen schwer in Ligroin und Petroläther und gar nicht in Wasser löslich war. Die Lösung in Benzol

ist rot. Der Schmelzpunkt wurde zu 210 bis 210·5° bestimmt. Die sich ausscheidenden Kryställchen stellten unter dem Mikroskop kurze Prismen dar.

I. 0·3101 g Substanz gaben 0·1392 g AgJ.

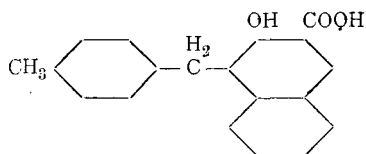
II. 0·1816 g Substanz gaben 14·2 cm³ N bei 20·5° und 747·5 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{31}H_{24}O_2N_3(OCH_3)$
OCH ₃	5·93	—	6·19
N	—	8·95	8·38

Farbenreaktionen: Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt tiefgrüne Färbung auf, die beim Verdünnen ins Rotorange übergeht (dabei scheidet sich kein Niederschlag aus). Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure zur konzentrierten Schwefelsäurelösung gibt eine tiefe Rotorangefärbung. Eisessig-Schwefelsäure läßt in der Kälte eine karminrote Farbe erscheinen; der Ton ist in der Wärme beständig. Perchlorsäure löst die Substanz unter Grünfärbung auf, Zinntetrachlorid löst nicht, doch färbt es die Substanz ziegelrot. Die Eisenchloridreaktion ergab Rotbraunfärbung.

p-Xylyl-2-Oxynaphtoesäure-3.



Die Verseifung des 1-Chlor-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylesters-3 verläuft, wie ja schon die Methoxylbestimmungen vermuten ließen, nicht quantitativ. Vollkommene Abspaltung des Methoxyls erfolgt bei Zusatz von Phenol, während ohne Anwendung dieses Mittels selbst bei so geringen Mengen, wie sie bei den Methoxylbestimmungen zur Anwendung gelangen, nur 30 bis 50% verseift werden. Zur Darstellung der halogenfreien Säure mußte jedoch vom Phenol als Lösungsmittel abgesehen werden, da ein Versuch lehrte, daß dabei die Molekel gespalten wird und Oxynaphtoesäure resultiert; nebenher konnte noch

die Bildung einer rotgefärbten Substanz beobachtet werden, welche nicht näher untersucht werden konnte.

Dagegen ergaben Verseifungen mit viel Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel gute Resultate. Dabei wurde wie folgt gearbeitet: 6 g Chlorkondensationsprodukt lösten sich in 20 cm^3 Essigsäureanhydrid in der Wärme auf; zu dieser Lösung wurde portionenweise Jodwasserstoffsäure durch den Kühler zufließen gelassen, und zwar konnten 20 cm^3 in kurzer Folge, weitere 25 cm^3 nach zirka einstündigem Erhitzen zugegeben werden. Zwischenunter setzte ich auch 10 cm^3 Wasser zu. Nach etwa dreistündigem Kochen wurde die Reaktionsmasse heiß ins Wasser gegossen, auf ungefähr 1000 cm^3 verdünnt und mit Natriumbisulfatlösung entfärbt. Das abgeschiedene Produkt wurde abgesaugt und gut gewaschen; nach dem Trocknen wurde es in Äther aufgelöst und in einem Scheidetrichter mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt; auf diese Art konnte das Verseifte vom Unverseiften getrennt werden. Es zeigte sich, daß von 6 g Chlorprodukt zirka 4 g in die Natriumcarbonatlösung übergegangen waren. Aus dieser Lösung wurde die Säure mittels Salzsäure ausgefällt, sorgfältig gewaschen, getrocknet und hierauf aus Toluol umkrystallisiert. Nach dreimaliger Krystallisation schmolz sie bei 249 bis 250° unter Zersetzung; sie war intensiver gelb als alle übrigen Derivate mit Ausnahme des Aminoazosubstitutionsproduktes und zeigte eine gute Löslichkeit in Alkohol, Äther, Chloroform, eine geringere in Benzol und Toluol; Wasser löste fast gar nicht. Mit Barium-, Kupfer-, Silber- und Bleisalzen konnten schwerlösliche Niederschläge erhalten werden.

0·1533 g Substanz gaben 0·04408 g CO_2 und 0·0781 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{16}O_3$
C	78·42	78·05
H	5·70	5·52

Farbenreaktionen: Konzentrierte Schwefelsäure löst unter Gelbfärbung, Zusatz von konzentrierter Salpetersäure ändert dieselbe nicht; Eisessig-Schwefelsäure färbt in der Kälte unter

Auflösung gelb, die Farbe verblaßt beim Erwärmen. Perchlorsäure gibt eine schwach gelbe Reaktion, Zinntetrachlorid eine ebensolche. Die Eisenchloridreaktion ist blau.

Silbersalz.

Dieses Salz wurde durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Silbernitrat erhalten; es ist rein weiß, färbt sich jedoch im feuchten Zustand im Lichte violett und zeigt unter dem Mikroskop eine undeutlich kristallinische Struktur. Beim Erhitzen zersetzte es sich bei zirka 210°.

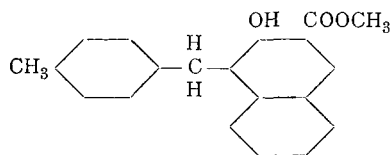
0·2175 g Substanz gaben 0·0581 g Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₉ H ₁₅ O ₃ Ag
Ag	26·71	27·04

Neben der eben beschriebenen Säure konnte in dem Verseifungsprodukte noch eine zweite Substanz gefunden werden, die beim Ausschütteln mit Natriumcarbonat in der ätherischen Lösung verblieb. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels resultierte ein gelb gefärbter Körper, der unter dem Mikroskop Nadeln zeigte. Er wurde aus Benzol und Methylalkohol umkristallisiert und schmolz bei 137 bis 138°. Es lag nahe, anzunehmen, daß es der unverseifte, chlorfreie Ester ist:

p-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Er zeigte gute Löslichkeit in Äther, Benzol, Toluol, geringere in Äthylalkohol und noch geringere in Methylalkohol. Seine Farbe war weniger intensiv als die der entsprechenden Säure.

I. 5·57 mg Substanz gaben 16·04 mg CO₂ und 2·845 mg H₂O.¹

II. 3·87 mg Substanz gaben 11·11 mg CO₂ und 2·205 mg H₂O.

¹ Die Ausführung dieser Mikroanalysen nach Pregl verdanke ich Herrn K. Drechsler.

In 100 Teilen:	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{18}O_3$
	I	II	
C	78·54	78·30	78·38
H	5·72	6·37	5·94

Zum Vergleiche wurde der Ester aus dem Silbersalz der *p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäure-3 mittels Jodmethyls dargestellt. Das Salz wurde in Benzol aufgeschlämmt, Jodmethyl zugegeben und unter oftmaligem Umschütteln längere Zeit stehen gelassen. Aus der Benzollösung krystallisierte ein schwach gelb gefärbter Körper, der dieselbe Löslichkeit zeigte wie die vorstehend beschriebene Substanz und auch bei derselben Temperatur schmolz; ein Mischschmelzpunkt ergab keine Depression.

Farbenreaktionen: Konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure geben dieselben Reaktionen wie mit der Xylyloxy-naphtoesäure. Eisessig-Schwefelsäure färbt in der Kälte nicht, in der Wärme unter Auflösung schwach gelb. Perchlorsäure gibt in der Wärme braune Lösung, Zinntetrachlorid eine gelbe. Eisenchlorid gibt eine grüne Färbung.

Zum Schluß erübrigt mir noch die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Prof. Dr. Guido Goldschmiedt für die stets liebenswürdige Weise, in der er mich bei der Ausführung der Arbeit unterstützte, meinen wärmsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.