

Über die Kondensation von Anisaldehyd mit 2,3-Oxynaphtoesäuremethylester

von

Fritz Weishut.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

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

Das Halogenatom in dem Kondensationsprodukt aus 2,3-Oxynaphtoesäuremethylester und Benzaldehyd, das Friedl¹ in einer unter Leitung Goldschmiedts ausgeführten Untersuchung dargestellt hat, zeigt die interessante Eigenschaft, sich außergewöhnlich leicht durch andere Gruppen ersetzen zu lassen.

Wie zuerst Goldschmiedt und Hertzka² beim *p*-Methoxychlorbenzyldibenzylketon gezeigt haben, findet nun bei Ersatz eines Wasserstoffes des Benzolkerns durch die Methoxylgruppe³ eine Auflockerung des Halogens an dem zum Benzolkern α -ständigen Kohlenstoff statt; es wurde mir daher von

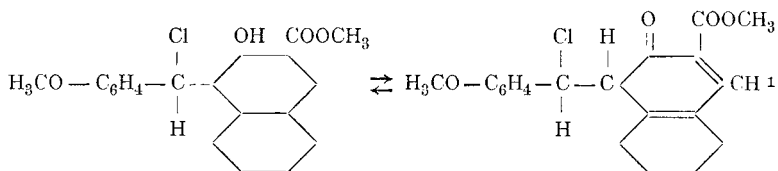
¹ Monatshefte für Chemie, 31, 920 (1910).

² Ebenda, 26, 237 (1905).

³ Eine Zusammenstellung der Literatur über ähnliche Wirkungen der Methoxylgruppe findet sich in der Dissertation von Lutz, Elsässische Buchdruckerei, Straßburg (1909). Vgl. außerdem Stobbe, Annalen, 370, 125 (1909), Fabinyi und Széki, Berl. Ber., 43, 2683 (1910), Széki, Berl. Ber., 44, 1476 (1911), Staudinger und Kon, Annalen, 384, 626 (1911), Staudinger, Clar und Czuko, Berl. Ber., 44, 1476 (1911), H. Kauffmann und Kieser, Berl. Ber., 45, 2333 (1912), Wieland und Lecher, Berl. Ber., 45, 2600 (1912).

Herrn Prof. Goldschmiedt die Aufgabe gestellt, das Kondensationsprodukt des 2, 3-Oxynaphtoesäureesters mit Anisaldehyd darzustellen und zu untersuchen, ob auch in diesem Falle durch Einführung der Methoxygruppe die Beweglichkeit des Halogens erhöht wird.

1-Chloranisyl-2-Oxynaphtoesäureester-3



In eine Lösung von 20 g 2,3-Oxynaphtoesäuremethylester in 30 g Anisaldehyd und 30 g Äther wurde unter Eiskühlung trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet; hierbei färbt sich die Lösung dunkelrot und ein Teil des Esters fällt, wie aus dem Schmelzpunkt einer Probe hervorgeht, wieder aus; die rote Färbung gibt auch der Aldehyd allein mit Chlorwasserstoff; das reine Kondensationsprodukt wird weder in Lösung noch in festem Zustand bei 0° von Chlorwasserstoff gefärbt. Das gut verschlossene Kondensationsgefäß (ein dickwandiger Absaugkolben) wurde 2 bis 3 Tage im Eiskasten stehen gelassen, das dann abgesetzene Kondensationsprodukt abgesaugt und um es von der anhaftenden Mutterlauge zu reinigen, entweder gut auf Ton abgepreßt oder mit absolutem Äther ausgekocht. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Mutterlauge kann man noch einige Gramm Kondensationsprodukt gewinnen. Durch Krystallisation aus Benzol erhält man eine gelbe Substanz, die bei 171 bis 173° schmilzt,² sich unmittelbar nach dem Schmelzen dunkel färbt und etwa von 185° an sich unter deutlicher Gasentwicklung zersetzt. Unter dem Mikroskop sieht man längliche Prismen mit aufgesetzten

¹ Wie die Eisenchloridreaktionen zeigen, ist wenigstens in Lösung ein Gleichgewicht zwischen der Keto- und Enolform wie bei diesem, so auch bei den im Folgenden zu beschreibenden Derivaten anzunehmen. Doch ist nur bei obiger Substanz auch die Ketoform ausdrücklich durch eine Formel angedeutet.

² Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Pyramiden. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, ziemlich leicht in Aceton und Essigester, schwer löslich in Äther und Ligroin. Ausbeute an reinem Produkt 40 bis 60%, der Theorie.

- I. 0·1407 g Substanz gaben 0·3451 g Kohlendioxyd und 0·0558 g Wasser.
 II. 0·5040 g Substanz gaben 0·1977 g Chlorsilber.
 III. 0·2849 g Substanz gaben 0·3720 g Jodsilber.¹

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{18}H_{11}O_2Cl(OCH_3)_2$
C	66·89	—	—	67·30
H	4·44	—	—	4·80
Cl	—	9·69	—	9·94
OCH_3	—	—	17·25	17·40

Konzentrierte Schwefelsäure wird durch die Substanz intensiv blau gefärbt; die Reaktion ist außerordentlich empfindlich, scheinbar schon ganz reine Glasgefäße verraten hierdurch die geringste Spur noch anhaftender Substanz. Auf Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung und die Lösung trübt sich; auch Eisessig und ebenso Alkohol entfärben die Flüssigkeit. Versetzt man die Substanz mit nur wenig Schwefelsäure, so riecht man deutlich Chlorwasserstoff und nach kurzer Zeit kann man durch Abpressen auf Ton einen indigofarbigem Stoff erhalten.

Beim Zusatz von ein wenig in konzentrierter Schwefelsäure gelöster konzentrierter Salpetersäure zur blauen Schwefelsäurelösung geht die Farbe über Rot in Smaragdgrün über. Konzentrierte Salpetersäure allein wird durch das Kondensationsprodukt hellblau gefärbt.

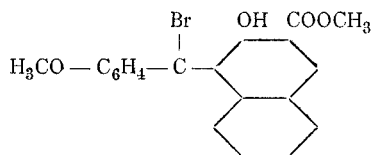
Auch eine zehnpromtente Lösung von Schwefelsäure in Eisessig wird blau gefärbt, in der Kälte nur schwach, schon bei gelindem Erwärmen intensiv; beim Abkühlen erhält man dann eine rotgelbe, grün fluoreszierende Lösung.

Außer der Halochromie mit Schwefelsäure deuten noch andere Farbenreaktionen auf das Vorhandensein einer

¹ Alle Methoxylbestimmungen wurden mit Phenolzusatz ausgeführt. Vgl. Monatshefte für Chemie, 33, 1165 (1912).

Carboniumvalenz hin, so färbt 70% Perchlorsäure intensiv violett, eine benzolische Lösung der Substanz wird durch wasserfreies Zinntetrachlorid blau gefärbt; geschmolzenes Phenol färbt hellblau.¹ Eine Benzollösung der Substanz färbt Silbersulfat² beim Erwärmen schön rotviolett an. Beim Abkühlen verschwindet die Farbe und erscheint beim Erwärmen wieder, bei Anwendung eines Überschusses an Silbersulfat und in verdünnter Lösung verblaßt das angefärbte Salz oft schon nach wenigen Minuten; diesen Versuch kann man mit derselben Lösung sehr oft wiederholen. Die Farbenreaktionen mit Silbersulfat und mit Phenol treten nur bei den beiden halogenhaltigen Kondensationsprodukten auf. Eisenchlorid färbt die alkoholische (wegen der außerordentlichen Reaktionsfähigkeit des Halogens kalt und frisch hergestellte) Lösung der Substanz schwach grün, bei längerem Stehen allmählich intensiver, beim Erwärmen verschwindet die Färbung und kehrt beim Abkühlen wieder zurück. Beim Verdünnen mit Wasser entfärbt und trübt sich die Lösung.

1-Bromanisyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3



würde dem chlorhaltigen Produkt analog dargestellt; nur wurde, um das hier noch schneller eintretende Verstopfen des Einleitungsrohres zu vermeiden, die doppelte bis dreifache Menge Äther zugesetzt und zum Einleiten des Bromwasserstoffs eine Vorrichtung angewandt, die gestattete, ohne Öffnen des Apparates die das Einleitungsrohr verstopfende Substanz durchzustößen. Beim Umkrystallisieren aus absolutem Benzol erhält man eine Substanz vom gleichen Aussehen wie der chlorhaltige Stoff; verwendet man statt Benzol absoluten Schwefelkohlenstoff,

¹ Trianisylcarbinol wird durch Phenol blau gefärbt. v. Baeyer, Berl. Ber., 42, 2627 (1909).

² Substanzen der Triphenylmethylchloridreihe färben Silbersulfat an. Gomberg, Berl. Ber., 40, 1849 (1907).

so fallen viel stärker gelb gefärbte, mikrokristallinische, längliche Prismen aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 162 bis 164°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind wie die beim chlorhaltigen Analogon angegeben. Auch die Farbenreaktionen sind vollkommen gleich, nur färbt 10% Schwefelsäure in Eisessig in der Kälte nicht hellblau, sondern rosenrot. Ausbeute 30 bis 50% der Theorie.

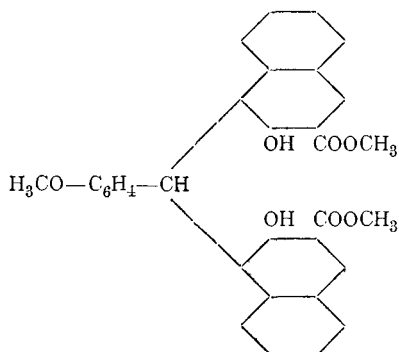
I. 0·3014 g Substanz gaben 0·1350 g Bromsilber.

II. 0·1639 g Substanz gaben 0·1947 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{11}O_2Br(OCH_3)_2$
	I.	II.	
Br	19·06	—	19·93
OCH ₃	—	15·70	15·47

1-Anisal-di-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Diese Substanz wurde bei einem Versuche einer Kondensation in methylalkoholischer Lösung (3 g Oxynaphtoesäuremethylester, 3 g Anisaldehyd, 35 g absoluter Methylalkohol) mit Bromwasserstoff als Nebenprodukt erhalten; von den übrigen Reaktionsprodukten ließ sie sich durch einmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Schwefelkohlenstoff trennen. Krystallisiert man dann aus einem Gemenge von Benzol und Methylalkohol um, so erhält man eine hellgelbe, mikrokristallinische Substanz vom Schmelzpunkt 213 bis 215°, die sich in Benzol

leicht, in Äther, Ligroin und Methylalkohol schwer löst. Eine zehnprozentige Lösung von konzentrierter Schwefelsäure in Eisessig färbt erst bei Siedehitze blau, 70prozentige Perchlorsäure erst beim Erwärmen. Gegen die übrigen färbenden Reagenzien verhält sich der Stoff mit Ausnahme der sehr schwachen Eisenchloridreaktion wie das chlorhaltige Kondensationsprodukt; die Färbung mit konzentrierter Salpetersäure ist kaum wahrnehmbar. Ausbeute 0·3 g.

I. 8·825 mg Substanz gaben 23·750 mg Kohlendioxyd und 3·980 mg Wasser.¹

II. 0·0974 g Substanz gaben 0·1287 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

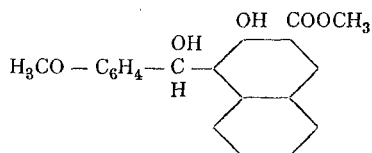
	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{29}H_{17}O_4(OCH_3)_3$
C	73·40	---	73·53
H	5·05	---	5·02
OCH ₃	—	17·46	17·82

Die halogenhaltigen Kondensationsprodukte setzen sich sehr leicht mit Wasser, Methylalkohol und Aminen um, bei vollständiger Lösung der reagierenden Stoffe schon in der Kälte. Beim Versetzen einer Acetonlösung des chlorhaltigen Kondensationsproduktes mit Silbernitratlösung fällt sofort Chlorsilber aus. Die Umsetzung hat vollständig das Aussehen einer Ionenreaktion. Beim Umsatz mit Wasser und Aminen machen rote unbeständige Färbungen die Bildung von Zwischenprodukten wahrscheinlich.

Bei der Einwirkung von Wasser auf das halogenhaltige Kondensationsprodukt entstehen je nach den Versuchsbedingungen zwei verschiedene Substanzen. Arbeitet man in der Kälte und fällt die Acetonlösung sofort mit Wasser, so wird Halogen einfach gegen Hydroxyl ausgetauscht; in der Wärme dagegen reagiert ein Molekül Wasser mit 2 Molekülen Kondensationsprodukt und es entsteht ein Äther.

¹ Herr Drechsler hatte die besondere Liebeshwürdigkeit obige Mikroanalyse nach Pregl auszuführen.

1-Hydroxyanisyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Eine Lösung von 2 g chlorhaltigem Kondensationsprodukt in methylalkoholfreiem Aceton wurde mit Wasser versetzt, bis keine starke Rotfärbung mehr eintrat, dann in Wasser gegossen und eine geringe Menge einer klebrigen Substanz, die sich zuerst abscheidet, aus der Flüssigkeit entfernt. Die milchig getrübbte Lösung wurde dann einen Tag stehen gelassen, die dann abgeschiedenen hellgelben Krystalle (unter der Lupe längliche Blättchen) ändern beim Umkrystallisieren aus Aceton und Wasser ihren Schmelzpunkt (129 bis 130°) nicht mehr. Die Ausbeute beträgt 0·4 g. Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und heißem Essigester, schwer löslich in Äther und Ligroin. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung intensiv grün; beim Verdünnen mit Wasser tritt Trübung und Entfärbung ein. Die übrigen Farbenreaktionen (mit Ausnahme der durch Phenol und Silbersulfat verursachten) entsprechen vollständig den beim chlorhaltigen Ausgangsmaterial beschriebenen.

0·1365 g Substanz gaben 0·3552 g Kohlensäure und 0·0642 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₀ H ₁₈ O ₅
C	70·97	70·98
H	5·26	5·36

Die Geschwindigkeit der Umsetzung mit Wasser wurde gemessen. Zu diesem Zwecke wurden je 250 cm³ ¹/₁₂₅ normaler Benzollösung¹ des Chlorbenzyl (I), Chloranisyl- (II) und Bromanisylloxynaphtoesäuremethylester (III) in ausgedämpften Stöpsel- flaschen aus Jenenserglas mit je 100 cm³ kohlensäurefreiem, destilliertem Wasser nebeneinander auf der Maschine geschüttelt

¹ In homogenem Systeme verläuft die Reaktion mit so großer Geschwindigkeit, daß sie nicht messend verfolgt werden kann.

und nach den angegebenen Zeiten aus der wässrigen Schichte je 5 cm^3 herauspipettiert und mit $\frac{1}{100}$ normaler, kohlendensäurefreier Kalilauge titriert. Außentemperatur $19\cdot5$ bis $20\cdot5^\circ$.

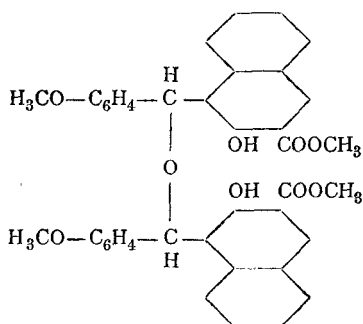
Die Zahlen der nachstehenden Tabelle können auf einen hohen Grad von Genauigkeit nicht Anspruch machen, weil die Versuche wegen der großen Schwerlöslichkeit der untersuchten Substanzen in den geeigneten Lösungsmitteln nur in sehr verdünnter Lösung zur Anwendung kommen konnten und weil sie auch nicht bei konstanter Temperatur ausgeführt worden sind. Sie zeigen aber doch den enormen Einfluß, welchen die Methoxygruppe in Parastellung einerseits, dann aber auch die Natur des Halogens auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben.

Minuten	I	II	III	I	II	III
	Kubikzentimeter $\frac{1}{100}$ normaler KOH			Prozent umgesetzten Halogens		
5	0·19	4·8	9·3	1·9	48·0	93·0
10	0·19	6·3	9·9	1·9	62·2	98·7
15	0·27	7·2	—	2·6	70·3	—
30	0·35	8·3	10·0	3·3	79·7	99·6
45	0·40	8·5	10·0	3·7	81·3	99·8
180	0·95	9·0	10·05	7·8	85·5	99·9

Bei diesen Schüttelversuchen ändern die anfangs gelben Benzolschichten ihre Farbe, und zwar bei I in Orange, bei II erst in Orange, dann in ein immer intensiver werdendes Dunkelrot, das beim Stehenlassen langsam verblaßt, ohne daß in der wässrigen Schichte der Salzsäuregehalt steigt, bei III sofort in Rot, das viel schneller als bei II wieder verschwindet. Die rote Färbung bei II verschwindet sofort beim Zusatz von Methyl-, Äthylalkohol oder Eisessig; beim Schütteln der roten Lösung mit Salzsäure verschwindet die Färbung vollständig, wie der Schmelzpunkt der durch Verdunsten des Benzols erhaltenen Substanz zeigt, unter Rückbildung des chlorhaltigen Produktes. Die so entfärbte Benzolschicht färbt sich beim Schütteln mit Wasser oder Kalilauge wieder rot, mit Ammoniak

tritt bei vorsichtigem Zusatz dieselbe Erscheinung auf; beim Hinzufügen eines Überschusses an Ammoniak entfärbt sich die Benzolschicht wieder.

Di-1-Anisyl-di-2-Oxynaphtoe-3-säuremethylester-äther.



2 g chlorhaltiges Kondensationsprodukt wurden mit einem Gemenge von 40 cm^3 absolutem Aceton und 2 cm^3 Wasser $3\frac{1}{2}$ Stunden gekocht, das beim Einengen der Lösung ausfallende Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und die nunmehr halogenfreie Substanz aus Benzol umkrystallisiert. Hierbei erhält man derbe, gelbe, mikrokristallinische Prismen, die Krystallbenzol enthalten, deren glänzende Flächen aber infolge Verwitterung schnell matt werden. Der Schmelzpunkt wird durch den Gehalt der Substanz an Lösungsmittel stark beeinflusst, bei noch nicht verwitterten Krystallen beobachtet man sogar oft zwei Schmelzpunkte. So begann eine durch Umkrystallisieren aus einem Gemenge von Benzol und Ligroin erhaltene Probe bei 110° zu sintern, bei 118° war alles geschmolzen, bei 140° wieder alles fest; endgültiger Schmelzpunkt ist ebenso wie bei einer im Vakuum bei 70° getrockneten Probe 202 bis 204° . Die Substanz löst sich leicht in Chloroform, Benzol, heißem Essigester und Aceton, ist dagegen in Lygroin, Äther, Methyl- und Äthylalkohol schwer löslich. Ausbeute an reinem Produkt 0.6 g. Die Farbenreaktionen ent-

I. 11.51 mg Substanz gaben 30.59 mg Kohlendioxyd und 5.33 mg Wasser.¹

II. 0.1797 g Substanz gaben 0.2495 g Jodsilber.

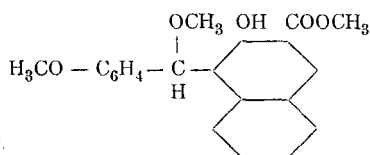
¹ Auch diese Mikroanalyse wurde von Herrn Drechsler ausgeführt.

sprechen vollständig den beim chlorhaltigen Kondensationsprodukt beschriebenen; nur die Eisenchloridreaktion ist bedeutend schwächer. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{36}H_{22}O_5(OCH_3)_4$
C	72·48	—	72·92
H	5·18	—	5·20
OCH ₃	—	18·35	18·85

1-Oxymethylanisyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.

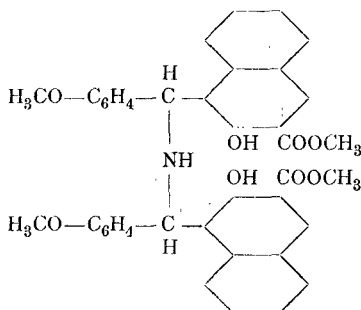


Zur Darstellung dieser Substanz wurde 1 g chlorhaltiges Kondensationsprodukt mit 25 g Methylalkohol 2 Stunden gekocht und nach dem Erkalten das umgesetzte Produkt abgesaugt. Aus einem Gemenge von Benzol und Methylalkohol umkrystallisiert, bildet die in beinahe quantitativer Ausbeute erhaltene Substanz hellgelbe glitzernde Krystalle, die unter dem Mikroskop die Form von schön ausgebildeten Taleln zeigen. Die Substanz schmilzt bei 176 bis 177°, löst sich leicht in Chloroform, Benzol, heißem Essigester, schwer in Aceton, Ligroin, Äthylalkohol. Farbenreaktionen wie beim chlorhaltigen Ausgangsmaterial.

0·0984 g Substanz gaben 0·1949 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{18}H_{11}O_2(OCH_3)_3$
OCH ₃	26·17	26·43

Di-1-Anisyl-2-Oxynaphtoe-3-säuremethylester-imin.

Eine Lösung von 4 g chlorhaltigem Kondensationsprodukt in 300 cm^3 absolutem Benzol wurde zu 500 cm^3 mit trockenem Ammoniak gesättigtem Benzol zugesetzt, in die vereinigten Lösungen noch Ammoniak eingeleitet und von dem ausgeschiedenen Chlorammonium abgesaugt. In die stark eingeeengte Lösung wurde trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, das so erhaltene salzsaure Salz mehrmals in Chlorform gelöst und mit Ligroin ausgefällt. Die durch gelindes Erwärmen mit schwach ammoniakalischem Wasser in Freiheit gesetzte Base wurde zur Reinigung mehrmals aus einer Chloroformlösung mit Methylalkohol gefällt. Man erhält so eine gelb gefärbte Substanz vom Schmelzpunkt 145 bis 148°, die unter dem Mikroskop gerade noch krystallinische Struktur erkennen läßt. Wie die Stickstoffbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz zeigt, ist ein Imin entstanden, trotzdem von Anfang an bei der Reaktion Ammoniak im Überschuß war.

- I. 0·1961 g Substanz gaben 3·8 cm^3 trockenen Stickstoff ($t = 20^\circ$, $p = 750$ mm).
 II. 0·1069 g Substanz gaben 0·1495 g Jodsilber.

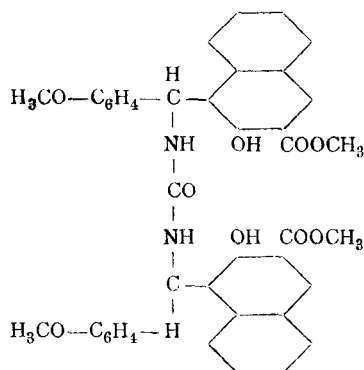
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{36}H_{23}O_4N(OCH_3)_4$
	I.	II.	
N	2·23	—	2·13
OCH ₃	—	18·48	18·88

Die Substanz wird durch konzentrierte Schwefelsäure nur schwach rotviolett gefärbt; ähnlich durch konzentrierte Salpeter-

säure, die zehnpromzentige Lösung von Schwefelsäure in Eisessig gibt erst beim Erwärmen eine rote, ebenso 70prozentige Perchlorsäure erst in der Wärme eine violette Färbung; auch Zinntetrachlorid färbt eine benzolische Lösung der Substanz nur schwach blaugrün. Eisenchlorid färbt den Stoff in alkoholischer Lösung stark grünviolett, die volle Intensität der Farbe tritt erst nach einigen Sekunden ein; auf Zusatz von Wasser wird die Lösung grünviolett fluoreszierend, eine Trübung tritt erst nach längerer Zeit auf.

Sym-Di-1-Anisyl-2-Oxynaphtoe-3-säuremethylester-carbamid.



Eine Lösung von 4 g chlorhaltigem Kondensationsprodukt und 1·5 g (etwa 2 Mol) Harnstoff in zirka 200 cm^3 über Chlorcalcium destilliertem Aceton wurde 5 Stunden gekocht, dann der größte Teil des Lösungsmittels abdestilliert und zuletzt im Vakuumexsikkator eingeeengt. Man erhält so eine teigige Masse, die bei mehrstündigem Durchkneten mit Methylalkohol fest wird. Dieses Rohprodukt wurde in einem Gemenge von Essigester und Benzol gelöst und im Vakuum stark eingeeengt. Nach fünfmaligem Wiederholen dieser Operation erhielt ich 0·4 g eines konstant bei 187 bis 189° schmelzenden, beinahe weißen, mikrokrystallinischen Pulvers, das in der Kälte in Chloroform, in der Hitze in Aceton und Benzol leicht, in Ligroin, Äther, Methyl- und Äthylalkohol, auch in der siedenden Flüssig-

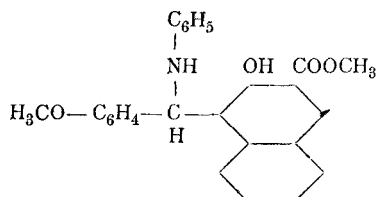
keit schwer löslich ist. Die Farbenreaktionen sind den beim Chloranisylloxynaphtoesäuremethylester beschriebenen sehr ähnlich, doch färbt Perchlorsäure zuerst rot, erst nach einiger Zeit violett und ist das Grün der Eisenchloridreaktion intensiver. Wie die Stickstoffbestimmung zeigt, haben 2 Moleküle Kondensationsprodukt mit einem Molekül Harnstoff reagiert.

0·1474 g Substanz gaben 5·1 cm³ trockenen Stickstoff ($t = 20^\circ$, $p = 752$ mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₄₁ H ₃₆ O ₉ N ₂
N	3·99	4·00

1-Anilinoanisyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Eine Lösung von 2 g bromhaltigem Kondensationsprodukt in absolutem Benzol wurde mit 2 g (etwa 3 Mol) Anilin versetzt und vom ausgeschiedenen salzsauren Anilin abfiltriert. Das aus der stark eingeeengten Lösung ausfallende Produkt wurde auf dem Saugfilter mit kaltem Methylalkohol und mit kaltem, angesäuertem Wasser gewaschen und die trockene Substanz aus Toluol umkrystallisiert. Hierbei erhielt ich 1·5 g eines mikrokristallinen Produktes von schwach grünlichgelber Farbe, das sich leicht in Benzol, Chloroform, Essigester, heißem Aceton, schwer in Äther, Ligroin und Methylalkohol löst. Farbenreaktionen entsprechen denen des chlorhaltigen Ausgangsmaterials. Schmelzpunkt 191 bis 192°.

0·1788 g Substanz gaben 0·2028 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₄ H ₁₇ O ₂ N(OCH ₃) ₂
OCH ₃	14·99	15·02

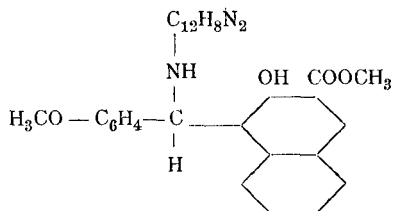
Um den salzsauren 1-Anilinoanisyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester darzustellen, wurde 1 g der eben beschriebenen Substanz in Chloroform gelöst und trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Durch Einengen der Lösung erhält man ein weißes, mikrokristallinisches Pulver, das unter starker Zersetzung bei 155° schmilzt.

0·3190 g Substanz gaben 0·1079 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{24}O_4NCl$
Cl.....	8·36	7·88

1-*p*-Aminoazobenzolanisyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.

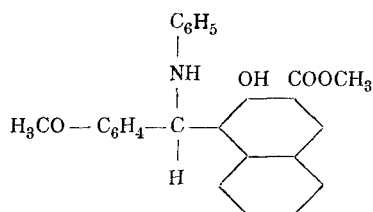


3 g chlorhaltiges Kondensationsprodukt wurden in zirka 80 cm^3 absolutem Benzol gelöst, mit 3·3 g (genau 2 Mole) *p*-Aminoazobenzol versetzt und 5 Stunden gekocht; die durch Filtration vom salzsauren Aminoazobenzol getrennte, dunkel gefärbte Lösung wurde eingeengt und das so erhaltene Rohprodukt bis zur Erzielung eines konstanten Schmelzpunktes (194 bis 195°) aus einem Gemenge von Benzol und Lygroin umkristallisiert. Die orange gefärbte Substanz, kleine mikrokristallinische Nadeln, löst sich schon in der Kälte leicht in Chloroform, in der Hitze leicht in Essigester, Aceton, Benzol, schwer in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, Ligroin. Ausbeute: 2·5 g. Der Stoff gibt mit Schwefelsäure eine violette, mit Eisenchloridlösung eine braunrote Färbung.

0·1491 g bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneter Substanz gaben 10·6 cm^3 trockenen Stickstoff ($t = 15^\circ$, $p = 750$ mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{32}H_{27}O_4N_3$
N	8·31	8·13

1-Benzylaminoanisyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.

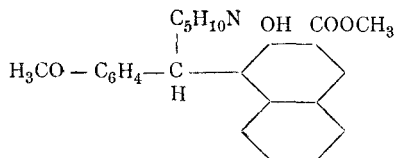
4 g chlorhaltiges Kondensationsprodukt wurden in zirka 60 cm^3 heißem, wasserfreiem Benzol gelöst und mit 3 g (etwa $2\frac{1}{2}$ Mole) Benzylamin versetzt. Zur Vollendung der Reaktion wurde kurz gekocht, vom salzsauren Benzylamin abgesaugt und das Filtrat im Vakuumexsikkator über Paraffin eingeeengt. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in heißem Benzol gelöst und die Lösung unter Zusatz von etwas Ligroin im Vakuum eingeeengt. Die durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operation erhaltene mikrokristallinische Substanz war schwach hellgelb gefärbt und schmolz konstant bei 107 bis 108°. Sie ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwer löslich in Äther, Ligroin, Methylalkohol. Schwefelsäure färbt erst bei gelindem Erwärmen blau, auf Zusatz von etwas konzentrierter Salpetersäure schlägt die Farbe über Violett und Rot in Gelb um, eine zehnpromzentige Lösung von Schwefelsäure in Eisessig färbt erst beim Kochen schwach blau, Perchlorsäure erst in der Hitze schwach violett, Salpetersäure in der Kälte gar nicht, Zinntetrachlorid färbt die benzolische Lösung der Substanz nur gelb. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Stoffes zuerst grün, die Farbe geht aber bald in ein rotstichiges Violett über, beim Verdünnen mit Wasser erscheint das Grün wieder, ohne daß eine Trübung auftritt. Ausbeute an Rohprodukt 2 g.

0·0819 g Substanz gaben 0·0862 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{19}O_2N(OCH_3)_2$
OCH ₃	13·91	14·49

1-Piperidinoanisyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3-



Zur Darstellung dieser Substanz wurden 4 g chlorhaltiges Kondensationsprodukt in 80 *cm*³ heißem absolutem Benzol gelöst, 2 g (zirka 2 Mole) über Kaliumhydroxyd destilliertes Piperidin zugesetzt und die Lösung zur Vollendung der unter den gewöhnlichen Erscheinungen eintretenden Reaktion 3 Stunden gekocht. Die vom salzsauren Piperidin durch Absaugen befreite Lösung wurde eingeeengt und das Reaktionsprodukt mit Ligroin gefällt. Zur Reinigung wurde die Substanz in heißem Benzol gelöst und mit Ligroin ausgefällt, wobei sich ein schwach gelb gefärbtes, konstant bei 166 bis 167° schmelzendes Pulver ausscheidet, das sich ziemlich leicht in Benzol und Essigester, leicht in Aceton und Chloroform, schwer dagegen in Ligroin, Äther, Methyl- und Äthylalkohol löst. Unter dem Mikroskop sieht man große, längliche Tafeln. Ausbeute an reiner Substanz 3 g.

0·3108 g Substanz gaben 10·2 *cm*³ trockenen Stickstoff (*t* = 20°, *p* = 755 *mm*).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{27}O_4N$
N	3·80	3·46

Die Substanz färbt konzentrierte Schwefelsäure selbst beim Kochen nur gelb, Perchlorsäure und Salpetersäure geben

keine Färbung und Zinntetrachlorid in benzolischer Lösung nur eine gelbe Farbe; Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dagegen sehr intensiv violett, auf Zusatz von Wasser tritt keine Trübung ein.

Die als Anzeichen für das Auftreten einer Carboniumvalenz anzusehenden Farbenreaktionen¹ mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit Zinntetrachlorid treten, wie am ausgesprochensten das Verhalten des eben beschriebenen Stoffes zeigt, bei jenen Substanzen nur schwach oder gar nicht auf, die in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid die stärksten und gegen Verdünnen mit Wasser unempfindlichsten Färbungen geben; es sind dies die bei Ersatz des Halogens durch die Iminogruppe, den Piperidin- und Benzylaminrest gewonnenen Produkte. Das Auftreten einer Carboniumvalenz an dem zum Naphtalinkern α -ständigen Kohlenstoffatom scheint also im Naphtalinkern von einer Verschiebung des Keto-Enolgleichgewichtes gegen die Ketoform hin begleitet zu sein.

Die durch die Farbenreaktionen nahegelegte Analogie mit der Reihe des Triphenylmethylchlorids zeigt sich auch darin, daß die an Stelle des Halogens eingeführten Gruppen nur locker gebunden sind.

Leichte Verdrängbarkeit einiger anstatt des Halogens eingeführter Substituenten.

0·1 g des Hydroxylderivates (Schmp. 129 bis 130°) wurden in Methylalkohol gelöst und 3 Viertelstunden gekocht. Die beim Erkalten ausfallenden Krystalle schmelzen bei 177 bis 179° (Mischprobe mit Oxymethylderivat 178 bis 179°). Es ist also die Hydroxylgruppe durch Erwärmen mit Methylalkohol ohne jeden Säurezusatz veräthert worden.²

¹ Auch unsubstituierte α -Naphtylcarbinole geben mit konzentrierter Schwefelsäure starke Färbungen. Acree B., 37, 625 (1904).

² Triphenylcarbinol läßt sich sehr leicht veräthern. Herzig und Wengraf, Monatshefte für Chemie, 22, 604 (1901).

0.2 g des symmetrischen Äthers (Schmp. 202 bis 204°) wurden in absolutem Benzol gelöst und kurze Zeit Chlorwasserstoff eingeleitet. Die nach dem Abdunsten des Benzols zurückbleibende Substanz schmolz bei 167 bis 169° (Mischprobe mit chlorhaltigem Kondensationsprodukt 168 bis 170°) und gab mit geschmolzenem Phenol eine blaue Färbung. Es ist also der Äther unter Bildung des chlorhaltigen Kondensationsproduktes aufgespalten worden.

0.3 g Methoxylprodukt (Schmp. 176 bis 177°) wurden wie oben in Benzollösung der Einwirkung von Chlorwasserstoff ausgesetzt. Die hierbei erhaltene Substanz schmolz bei 167 bis 169° (Mischprobe mit reiner chlorhaltiger Substanz 169 bis 171°, mit reinem Methoxyderivat 153 bis 156°). Hiernach wäre also die Methoxylgruppe durch Chlor verdrängt worden.¹ Schon bei 24stündigem Stehen des Methoxyderivates mit konzentrierter Salzsäure fällt der Schmelzpunkt von 177° auf 160°.

0.2 g Anilinderivat (Schmp. 191 bis 192°) wurden in wenig heißem Benzol gelöst, 10 cm³ 99prozentiger Methylalkohol zugesetzt und die Lösung 9¹/₂ Stunden gekocht. Das durch starkes Einengen der Flüssigkeit erhaltene Produkt schmolz bei 167 bis 170°. Ein Gemenge von reinem Anilin- und reinem Methoxyderivat schmilzt bei 167 bis 173°. Da bei den sehr ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen der beiden Stoffe eine Trennung sehr erschwert schien, wurde mit dem erhaltenen Rohprodukt eine Methoxylbestimmung vorgenommen.

0.0872 g bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneter Substanz gaben 0.1439 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{24}H_{17}O_2N(OCH_3)_2$	$C_{18}H_{11}O_2(OCH_3)_3$
OCH ₃	21.80	15.02	26.43

¹ Ein analoges Verhalten zeigen der Triphenylreihe nahestehende Substanzen. Vgl. z. B. F. Straus, Annalen, 374, 43 (1910).

Hiernach hätten sich durch bloßes Kochen mit Methylalkohol von 100 Teilen des Anilinderivates 63 Teile zum Methoxyderivat umgesetzt.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt, unter dessen lebenswürdiger Leitung vorliegende Untersuchung ausgeführt wurde, für seine Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.