

# Kondensation von 2,3-Oxynaphtoesäuremethylester mit *p*- und *m*-Nitrobenzaldehyd

von

Josef Seib.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

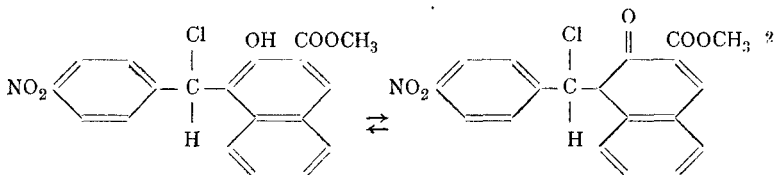
(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juni 1913.)

Im Anschluß an ähnliche Arbeiten<sup>1</sup> hat mich Herr Prof. Guido Goldschmiedt veranlaßt, das Studium der Kondensation des Esters der 2,3-Oxynaphtoesäure mit Nitrobenzaldehyden aufzunehmen.

Bei dieser Arbeit hatte ich zwei Ziele vor Augen, erstens den Einfluß der Nitrogruppe, sei sie nun in *o*-, *m*- oder *p*-Stellung, auf die Labilität des  $\alpha$ -ständigen Chlor- oder Bromatoms des bei den Kondensationen zu erwartenden Produktes und zweitens Umsetzungen des Halogens zu studieren.

Meinen hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Guido Goldschmiedt bitte ich, für die Förderung, die er mir und meiner Arbeit angeeihen ließ, meinen herzlichsten Dank entgegenzunehmen.

## 1-Paranitro-chlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.



Molekulare Mengen *p*-Nitrobenzaldehyd und 2,3-Oxynaphtoesäuremethylester werden mit der zur Lösung des

<sup>1</sup> Friedl, Monatshefte für Chemie, 31, 923 (1910).

<sup>2</sup> Auch die nachfolgend beschriebenen Substanzen stellen ein Gleichgewicht der Enol- und der Ketoform dar. Mit Rücksicht auf die Raumersparnis wird jedoch nur eine Formel wiedergegeben.

Esters nötigen Menge absolutem Benzol oder Äther versetzt und in die Lösung wird unter Eiskühlung trockene Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Hierauf läßt man 24 bis 48 Stunden im Eisschrank stehen, während welcher Zeit die Lösung fast ganz zu einem hellgelben Krystallbrei erstarrt, welcher sich als Kondensationsprodukt von vorstehender Struktur erweist.

Die Krystalle werden scharf abgesaugt, mit absolutem kalten Benzol nachgewaschen und schmelzen bei 200°. Die Ausbeute an diesem Rohprodukt beträgt 45 bis 50% der Theorie. Sie ist jedoch wesentlich von der Reaktionsdauer abhängig. So erhielt ich eine quantitative Ausbeute, als ich die Lösung nach dem Kondensieren mit Salzsäure 4 bis 5 Wochen im Eiskasten stehen ließ.

Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Benzol ist die Substanz analysenrein und besitzt den Schmelzpunkt 227 bis 228·5°.

Sie krystallisiert in hellgelben, glitzernden, an den Enden oft abgerundeten Prismen; manchmal sind die frisch dargestellten Krystalle blaßviolett, besonders wo sie als Ausgangsmaterial bei einer Reaktion unverändert zurückgewonnen werden, doch nehmen sie nach einiger Zeit die gewöhnliche Farbe wieder an. Sie sind halogenhaltig.

In den meisten organischen Lösungsmitteln sind sie schwer löslich. Das  $\alpha$ -ständige Chloratom reagiert wie bei den analogen Verbindungen<sup>1</sup> mit Hydroxylgruppen, daher dürfen zum Lösen und Umkrystallisieren nur hydroxylfreie Lösungsmittel verwendet werden.

Dieser Körper sowie die folgenden geben mit konzentrierter Schwefelsäure, Eisenchlorid, Perchlorsäure und Zinntetrachlorid charakteristische Färbungen.

Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht anfangs eine schwache Rotfärbung, die jedoch nach einiger Zeit, rasch beim Erwärmen kirschrot wird. Gibt man zu dieser roten Lösung eine Spur konzentrierter Salpetersäure, so schlägt die Farbe in Smaragdgrün um, welches jedoch nach einiger Zeit mißfarben wird. 10 Prozent Schwefelsäure enthaltender Eisessig ruft keine

---

<sup>1</sup> Friedl, Monatshefte für Chemie, 31, 923 (1910).

Färbung hervor. Mit Perchlorsäure bleibt das Produkt zunächst ungefärbt, löst sich aber langsam mit schwach rosaroter Farbe auf. Beim Erwärmen tritt dieselbe intensive Kirschrotfärbung auf wie mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Substanz wird von Zinntetrachlorid rot gefärbt und geht langsam in Lösung. Mit Eisenchlorid<sup>1</sup> wird die Lösung selbst nach längerem Stehen nur schwach grün gefärbt. Auch durch Erwärmen wird die Farbe nur unwesentlich verstärkt.

Als Eigenschaft dieses Produktes und der meisten folgenden wäre noch zu erwähnen, daß sie, wiewohl sie im festen Zustand meist zart gelb gefärbt sind, intensive gelbe Lösungen geben, eine Erscheinung, die mit der Verschiebung des Gleichgewichtes gegen die Ketoform ihre Erklärung finden dürfte.

Die Elementaranalyse der zur Konstanz getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

- I. 0·1823 g Substanz gaben 0·4110 g CO<sub>2</sub> und 0·0590 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2759 g Substanz gaben 9·7 cm<sup>3</sup> N bei 22° und 743 mm.  
 III. 0·2208 g Substanz gaben 0·0861 g AgCl.  
 IV. 0·2205 g Substanz gaben 0·1389 g AgJ.<sup>2</sup>

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> NCl(OCH <sub>3</sub> )
	I	II	III	IV	
C .....	61·49	—	—	—	61·35
H .....	3·65	—	—	—	3·80
N .....	—	3·98	—	—	3·77
Cl: .....	—	—	9·65	—	9·54
OCH <sub>3</sub> .....	—	—	—	8·32	8·35

Aus dem 1, *p*-Nitrochlorbenzyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3 wurden durch Umsetzung mit Wasser, Alkoholen, Phenolen und Aminen die folgenden Derivate gewonnen:

<sup>1</sup> Die Eisenchloridreaktionen wurden alle in methylalkoholischer Lösung vorgenommen.

<sup>2</sup> Alle Methoxybestimmungen wurden zur Vermeidung von Verharzung mit Zusatz von Phenol ausgeführt (Fr. Weishut, Monatshefte für Chemie, 33, 821 [1912]).

### 1, *p*-Nitro-hydroxybenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.

4·5 g Chlorkondensationsprodukt wurden in Benzol gelöst und mit 50  $cm^3$  Wasser gekocht. Darauf wurde die Benzolschicht vom Wasser getrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und etwas eingeengt. Die ausfallende Substanz enthielt aber noch unverändertes chlorhaltiges Ausgangsmaterial.

Sie wurde daher mit 250  $cm^3$  Aceton<sup>1</sup> und 100  $cm^3$  Wasser 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Engt man nun diese Lösung ein, so fallen stark gelb gefärbte Krystalle aus, welche keine Halogenreaktion mehr geben. Die Ausbeute beträgt 3 g. Schmelzpunkt 183 bis 189°. Der Körper muß zur weiteren Reinigung noch dreimal aus Benzol umkrystallisiert werden und schmilzt dann bei 188 bis 190°. Er ist zitronengelb gefärbt und krystallisiert in strahlenförmig angeordneten Prismen. In Aceton, Benzol, Alkohol und Äther ist er schwer löslich.

Von konzentrierter Schwefelsäure wird er mit dunkelroter Farbe gelöst, während zehnpromtente Schwefelsäure in Eisessig keinerlei Färbung hervorruft. Perchlorsäure färbt die Substanz rot an und löst sie allmählich mit gleicher Farbe. Beim Erwärmen erhält man sofort eine dunkle kirschrote Lösung. Mit Zinntetrachlorid gibt er keine Färbung. Löst man den Körper in Alkohol und gibt Eisenchlorid hinzu, so bekommt man Grünfärbung.

I. 0·1609 g Substanz gaben 0·3826 g  $CO_2$  und 0·0636 g  $H_2O$ .

II. 0·3447 g Substanz gaben 0·2266 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{11}O_5N(OCH_3)$
	I	II	
C.....	64·85	—	64·57
H.....	4·42	—	4·25
$OCH_3$ .....	—	8·69	8·78

<sup>1</sup> Das Aceton muß vollkommen frei sein von Methylalkohol.

**1, *p*-Nitroacetoxybenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.**

Zur Acetylierung wurden 2·5 g des eben beschriebenen Hydroxylproduktes mit 50 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden gekocht. Die Flüssigkeit blieb gelb gefärbt und wurde nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Nach stattgefundenener Lösung des überschüssigen Anhydrids bleibt das Reaktionsprodukt krystallinisch zurück. Es stellt ein schwach gelb gefärbtes Krystallpulver dar, das als Rohprodukt bei 155 bis 160° schmilzt.

Nach viermaligem Umkrystallisieren aus Benzol bleibt der Schmelzpunkt bei 185 bis 187·5° konstant. Die so erhaltenen Krystalle sind kurze Prismen mit Domenflächen. Die Ausbeute stellt sich auf 2 g.

In Benzol und Chloroform ist der Körper leicht, in Ligroin und Petroläther aber schwer löslich.

Von konzentrierter Schwefelsäure wird er leicht unter Dunkelrotfärbung gelöst. Zehnprozentige Schwefelsäure in Eisessig bewirkt keine Färbung. Nur langsam und schwach rot wird er von Perchlorsäure gefärbt. Ziemlich rot wird er von Zinntetrachlorid, jedoch geht nichts in Lösung. Mit Eisenchlorid tritt nur allmählich eine schwache Grünfärbung auf, die beim Erwärmen aber rasch dunkler wird.

I. 0·1579 g Substanz gaben 0·1579 g CO<sub>2</sub> und 0·0621 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·1787 g Substanz gaben 0·1073 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{20}H_{14}O_6N(OCH_3)$
C .....	63·48	—	63·78
H .....	4·40	—	4·33
N .....	—	7·93	7·85

**1, *p*-Nitro-oxymethylbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.**

Um das Halogen durch Oxymethyl zu ersetzen, wird das Chlorkondensationsprodukt (2 g) in absolut benzolischer Lösung

mit einigen Kubikzentimetern absolutem Methylalkohol versetzt und 1 Stunde gekocht. Die ursprüngliche gelbe Lösung wird fast farblos und reagiert stark sauer. Die Hauptmenge des Benzols wird abdestilliert und dann Methylalkohol zugegeben bis zur bleibenden Trübung.

Beim Abkühlen tritt eine reiche Abscheidung von feinen, sehr hellgelben Prismen ein, welche halogenfrei sind. Schmelzpunkt 148 bis 149·5°. Ausbeute 1 g. Nach zweimaligem Umkrystallisieren steigt der Schmelzpunkt auf 149 bis 150°.

Die Substanz ist in Benzol und Äther leicht, in Methylalkohol sehr schwer löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie sofort zu einer dunklen, kirschroten Lösung, während zehnpromzentige Schwefelsäure in Eisessig keine Erscheinung auslöst. Perchlorsäure aber bringt denselben Farbenton hervor wie konzentrierte Schwefelsäure. Mit Zinntetrachlorid wird die Substanz zwar sofort dunkelrot, es geht jedoch sehr wenig in Lösung, so daß die Flüssigkeit nur schwach rosa gefärbt wird. Eisenchlorid liefert sofort eine smaragdgrüne Färbung, die beim Erwärmen allmählich dunkler wird.

I. 0·2359 g Substanz gaben 8·2  $cm^3$  N bei 23° und 744 mm.

II. 0·1554 g Substanz gaben 0·1985 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{11}O_4N(OCH_3)_2$
	I	II	
N .....	3·92	—	3·81
OCH <sub>3</sub> .....	—	16·88	16·90

### 1, p-Nitro-oxyäthylbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.

Dieser Körper wurde auf die gleiche Weise wie das vorhergehende Methoxyderivat darzustellen versucht, jedoch trotz zweistündigem Kochen wurde das chlorhaltige Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Daher nahm ich das nächstemal zur absoluten Benzollösung, die 2 g Chlorkondensationsprodukt enthielt, 30 g

absoluten Äthylalkohol und kochte 3 Stunden am Rückflußkühler.

Nach dem Erkalten fielen zirka 1·5 g hellgelbe Krystalle aus, welche stark halogenhaltig waren und einen Schmelzpunkt von 224 bis 265° zeigten. Krystallisiert man diese Substanz um, so zeigt ihr Schmelzpunkt von 227 bis 228·5° und die Methoxylzahl, daß keine wesentliche Umsetzung stattgefunden.

Eine Methoxylbestimmung dieses Körpers lieferte folgende Zahlen:

0·2240 g Substanz gaben 0·1404 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Berechnet für
Gefunden	$C_{18}H_{11}O_4NCl(OCH_3)$	$C_{18}H_{11}ON(OCH_3)(OC_2H_5)$
OCH <sub>3</sub> . . . . .	8·35	19·96
	8·28	

In den letzten Mutterlaugen wurde eine sehr geringe Menge einer halogenfreien Substanz gefunden, die jedoch durch Öl stark verunreinigt war und deshalb nicht rein erhalten werden konnte.

Um die Bedingungen für die Reaktion noch günstiger zu gestalten, setzte ich zu 100 cm<sup>3</sup> absolutem Äthylalkohol 3 g Chlorkondensationsprodukt zu und erhielt die Lösung 8 Stunden im Sieden. Nach dieser Zeit ist die Lösung fast farblos und reagiert stark sauer. Sie wurde dann etwas eingedunstet, worauf das Äthoxylprodukt in länglichen, gelblichen Tafeln mit rechtwinkliger Begrenzung ausfiel. Es ist halogenfrei und schmilzt von 116 bis 117°. Es wurde in einer Menge von 2 g erhalten.

Diese Substanz löst sich leicht in Chloroform, heißem Benzol, Ligroin und Petroläther, schwerer in Alkohol. Trotz zweimaligen Umkrystallisierens aus Benzol und Äthylalkohol bleibt der Schmelzpunkt unverändert bei 116 bis 117° bei raschem Erhitzen.

Die Substanz gibt dieselben Färbungen wie das Methoxylderivat, mit konzentrierter Schwefelsäure intensives Rot, mit Eisenchlorid grüne Färbung. Von Zinntetrachlorid wird nur die Substanz rot gefärbt, die Lösung bleibt jedoch fast farblos.

0·1693 g Substanz gaben 0·2009 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{11}O_4N(OCH_3)(OC_2H_5)$
$OCH_3 + OC_2H_5 \dots$	20·04	19·96

### 1, *p*-Nitro-oxyphenylbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethyl- ester-3.

Hier wurden zunächst 4 g Chlorkondensationsprodukt in absolutem Benzol gelöst und dazu die berechnete molekulare Menge Phenol (welches in absolutes Benzol eingewogen wurde) gegeben und dieses Gemisch 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Es fiel aber nach dem Erkalten fast unverändertes Ausgangsmaterial aus, welches den Schmelzpunkt  $220^\circ$  zeigte. Daher wurde die Lösung noch weitere 17 Stunden im Sieden erhalten. Auch jetzt erwies sich die ausfallende Substanz noch als stark halogenhaltig und schmolz erst bei  $218^\circ$ .

Um doch Umsetzung herbeizuführen, wurde in die Lösung die berechnete Menge Natriumdraht eingetragen und der Draht zeitweise zerdrückt, um neue reaktionsfähige Oberflächen zu schaffen. Nach einstündigem Kochen, während welchem sich die Lösung dunkelbraun färbte, wurde filtriert und auf die Hälfte des Volumens eingeeengt. Aus der erkalteten Flüssigkeit erhält man halogenfreie, fast weiße Krystallnadeln, welche von  $175$  bis  $177\cdot5^\circ$  schmelzen. Von diesem Körper wurden 2·7 g gewonnen.

In heißem Benzol ist er leicht, in kaltem schwer löslich, weiter ist er löslich in Alkohol, weniger in Äther, sehr schwer in Petroläther.

Diese Substanz liefert andere Färbungen als die bisher besprochenen. Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit orangeroter Farbe auf, die auch beim Erwärmen nicht dunkler wird. Gibt man zu dieser Lösung eine Spur konzentrierter Salpetersäure, so wird sie rot. Zehnprozentige Schwefelsäure in Eisessig ruft keinerlei Färbung hervor. In Perchlorsäure löst sie sich langsam, beim Erwärmen rascher mit weingelber



Farbe auf. Gibt man Zinntetrachlorid zur Substanz, so wird diese dunkelrot, die Lösung aber nur schwach rosa gefärbt. Mit Eisenchlorid gibt sie keine Färbung.

Sie wurde dreimal aus Benzol umkrystallisiert und schmilzt dann von 181 bis 181·5° konstant. Diese Verbindung enthält ungefähr  $\frac{3}{2}$  Mole Krystallbenzol.

0·8478 g lufttrockene Substanz wurden bei 100° getrocknet und verloren dabei 0·1773 g Benzol.

Die Elementaranalyse des getrockneten Präparates ergab folgende Werte:

I. 0·1485 g Substanz gaben 0·3821 g CO<sub>2</sub> und 0·0622 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·2796 g Substanz gaben 0·1550 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für <u>C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N(OCH<sub>3</sub>)</u>
	I	II	
C .....	70·17	—	69·90
H .....	4·69	—	4·47
OCH <sub>3</sub> .....	—	7·33	7·23

### 1, *p*-Nitro-*p*-oxytolylbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.

Diese Substanz wollte ich durch Einwirkung molekularer Mengen von *p*-Kresol und Chlorkondensationsprodukt in absolut benzolischer Lösung erhalten. Nach fünfstündigem Kochen erweisen sich die aus dieser Lösung ausgeschiedenen Krystalle halogenhaltig und schmelzen bei 220°.

Erneuertes Kochen und Zusatz von überschüssigem *p*-Kresol ändert an diesem Resultat nichts.

Erst als ich die auf das Chlor berechnete Menge Natriumdraht zusetzte und 2 Stunden die Lösung im Sieden erhielt, trat vollständiger Umsatz ein. Es wird dann filtriert und das Filtrat stark eingeengt. Nach längerem Stehen fallen hellgelbe, halogenfreie Krystallnadeln aus, welche bei 162 bis 166° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 1·7 g, wenn 4 g Chlorkondensationsprodukt verwendet wurden.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Petroläther. Nach viermaliger Krystallisation aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther liegt der Schmelzpunkt bei 180 bis 180·5°. Sie besteht aus feinen, strahlig angeordneten Nadeln.

Dieser Körper gibt nur schwache Farbenreaktionen; so erhält man mit konzentrierter Schwefelsäure und Perchlorsäure nur eine zarte Rosafärbung. Sie entsteht auch mit Zinntetrachlorid, wobei jedoch die Substanz selbst tief karminrot wird. Zehnprozentige Schwefelsäure in Eisessig bewirkt keine Reaktion. Mit Eisenchlorid entsteht eine schwache Grünfärbung, die aber erst nach einiger Zeit beim Erwärmen erscheint.

- I. 6·05 mg Substanz gaben 15·64 mg CO<sub>2</sub> und 2·50 mg H<sub>2</sub>O.<sup>1</sup>  
 II. 0·1723 g Substanz gaben 0·0922 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>25</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> N(OCH <sub>3</sub> )
	I	II	
C .....	70·50	—	70·40
H .....	4·63	—	4·78
OCH <sub>3</sub> .....	—	7·24	7·00

**1, *p*-Nitro-(1-methyl-4-methoxyäthyl-3-oxyphe-  
 2-oxynaphtoesäuremethylester-3.**

4 g Chlorkondensationsprodukt und 1·8 g Thymol wurden in 150 cm<sup>3</sup> absolutem Benzol 8 Stunden gekocht. Die ausfallenden Krystalle sind stark halogenhaltig und schmelzen von 215 bis 220°. Es wurde nochmals 8 Stunden im Sieden erhalten, ohne daß Umsetzung erfolgt wäre.

Auch hier wurde die berechnete Menge Natrium dazugegeben und das Reaktionsgemisch 1 Stunde im Sieden erhalten. Im Verlauf der Umsetzung wird die Lösung trüb und färbt sich braun. Nach dem Filtrieren fallen noch vor dem Ein-

<sup>1</sup> Diese Analyse nach Pregl's Mikromethode verdanke ich Herrn Karl Drechsler.

engen gelbe Krystallnadeln aus, welche halogenfrei sind. Mit Alkohol und Äther gewaschen zeigen sie den Schmelzpunkt von 204 bis 206°. Ausbeute 1·5 g.

Aus der Mutterlauge gewann ich nach starkem Eindunsten und Zusatz von Methylalkohol noch 1·5 g etwas unreinere Substanz, die bei 200 bis 202° unscharf schmolz.

Die Substanz ist in Äther, Benzol und Chloroform in der Hitze gut löslich, schwer in Alkohol und Petroläther. Nach viermaligem Umkrystallisieren aus Benzol wird die Substanz analysenrein in Form von gelblichen, mikroskopischen, kurzen Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt dann bei 208 bis 209°.

Dieses Derivat färbt konzentrierte Schwefelsäure anfangs hellgelb, dann schwach rotgelb, auf Zusatz von konzentrierter Salpetersäure erhält man beim Erwärmen eine bald verschwindende Grünfärbung. Zehnprozentige Schwefelsäure in Eisessig und Perchlorsäure geben keine Reaktion. Mit Zinntetrachlorid färbt sich die Substanz langsam rot und die Lösung wird schwach rosa. Mit Eisenchlorid bleibt die Lösung unverändert, erst nach längerem Erwärmen erhält man eine schwach orange Färbung.

I. 0·2116 g Substanz gaben 0·5557 g CO<sub>2</sub> und 0·0100 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·1927 g Substanz gaben 0·0936 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{28}H_{24}O_5N(OCH_3)$
	I	II	
C .....	71·62	—	71·72
H .....	5·28	—	5·61
OCH <sub>3</sub> .....	—	6·42	6·39

Aus den vorstehend beschriebenen Versuchen geht hervor, daß verschiedene Hydroxylderivate ungleich leicht auf die Halogenverbindung einwirken. Während Methylalkohol schnell reagiert, wirken Äthylalkohol und Wasser schon träge und auch nur dann, wenn man einen großen Überschuß verwendet. Phenole reagieren mit kaum merklicher Geschwindigkeit und es mußten daher Phenolate angewendet werden, um die erwarteten Verbindungen zu erhalten.

Es stellt sich zwischen der Hydroxyilverbindung und dem Chlorkondensationsprodukt ein Gleichgewicht ein und ich erhielt im ersten Falle, wie später noch genau gezeigt werden soll,<sup>1</sup> durch Schütteln der benzolischen Lösung des Chlorkondensationsproduktes mit viel Wasser das Hydroxylderivat, im zweiten Falle bekam ich durch Einleiten von Salzsäure in die absolut benzolische Lösung des Hydroxylderivates fast reines Chlorkondensationsprodukt zurück.

Es wurde versucht, Harnstoff an Stelle des Halogens einzuführen.

Das Chlorkondensationsprodukt wurde mit Harnstoff sowohl in absolutem Benzol wie in absolutem Aceton tagelang gekocht, jedoch immer wieder das Ausgangsmaterial zurück-erhalten.

### 1, *p*-Nitro-anilidobenzyl - 2 - oxynaphtoesäuremethylester - 3.

Diesen Körper erhält man durch Einwirkung von sorgfältig gereinigtem Anilin auf die Lösung des Chlorkondensationsproduktes in absolutem Benzol. Man verwendet etwas mehr als zwei Mole Anilin. Sofort nach dem Eingießen desselben in die gelbe Lösung fällt weißes Anilinchlorhydrat aus, gleichzeitig wird die Flüssigkeit auf kurze Zeit schwach orangerot gefärbt. Zur vollständigen Umsetzung wird noch etwa 1½ Stunden erwärmt. Die gelbe Lösung wird dann filtriert und der Niederschlag mit heißem Benzol nachgewaschen.

Nach dem Einengen des Filtrates fällt fast quantitativ das Anilinderivat als zitronengelber Körper aus, der vollkommen halogenfrei ist; er schmilzt unscharf bei 198 bis 200°. In heißem Benzol und Äther ist er gut löslich, schwer in Alkohol, Petroläther und Ligroin. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Benzol bleibt der Schmelzpunkt beim raschen Erhitzen bei 197·5 bis 198°. Er bildet schöne, glänzende, zitronengelbe Krystalle, die unter der Lupe als rhombische oder

<sup>1</sup> Siehe Bestimmung der Abspaltungsgeschwindigkeit.

sechseckige Tafeln erscheinen und  $\frac{2}{3}$  Mole Krystallbenzol enthalten.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab folgende Werte:

- I. 0·1741 g Substanz gaben 0·4618 g CO<sub>2</sub> und 0·0774 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0·1863 g Substanz gaben 9·3 cm<sup>3</sup> N bei 13° und 753 mm.
- III. 0·2124 g Substanz gaben 0·0997 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{24}H_{17}O_4N(OCH_3) + \frac{2}{3} C_6H_6$
	I	II	III	
C .....	72·34	—	—	72·47
H .....	4·98	—	—	5·04
N .....	—	5·83	—	5·83
OCH <sub>3</sub> .....	—	—	6·20	6·46

Wird diese lufttrockene Substanz bei 120° getrocknet, so verliert sie ihr Krystallbenzol. Dabei verwittern die Krystalle und nehmen eine reingelbe Farbe an. Sie schmelzen unscharf bei 199 bis 201°.

0·5115 g lufttrockene Substanz gaben 0·0503 g Benzol ab.

Berechnet sind für  $\frac{2}{3}$  Mole 0·0550 g Benzol.

Die Elementaranalyse der zur Gewichtskonstanz getrockneten Verbindung lieferte folgende Werte:

- I. 0·2322 g Substanz gaben 0·5998 g CO<sub>2</sub> und 0·0991 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0·1647 g Substanz gaben 9·4 cm<sup>3</sup> N bei 16° und 751 mm.
- III. 0·2906 g Substanz gaben 0·1566 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{24}H_{17}O_4N_2(OCH_3)$
	I	II	III	
C .....	70·15	—	—	70·06
H .....	4·76	—	—	4·71
N .....	—	6·66	—	6·54
OCH <sub>3</sub> .....	—	—	7·12	7·25

Zu erwähnen wären noch die Färbungen, die auch hier Eigentümlichkeiten aufweisen. So wird das Produkt von konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe schwer gelöst. Gibt man eine Spur konzentrierter Salpetersäure zu, so wird die Lösung allmählich intensiv grün. Zehnprozentige Schwefelsäure in Eisessig und Zinntetrachlorid rufen keinerlei Erscheinung hervor. Perchlorsäure wird in der Kälte zart rosenrot gefärbt, in der Hitze ziemlich dunkelrot. Eisenchlorid gibt keine Reaktion, nur wird die Farbe der gelben Lösung etwas vertieft.

**1, *p*-Nitro-anilidobenzyl-2-oxynaphtoesäure - 3 - methylesterchlorhydrat.**

Zur Salzbildung wurde die Anilidoverbindung in absolutem Benzol gelöst und trockene Salzsäure eingeleitet. Nach einigen Minuten wird die intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit farblos und es fallen kleine, weiße Kryställchen aus. Das Einleiten wird nun unterbrochen und die Lösung einige Zeit gut verkorkt der Krystallisation überlassen. Dann werden die Krystalle scharf abgesaugt und mehrmals mit trockenem Äther nachgewaschen.

Das Salz ist farblos. Es besteht aus bei starker Vergrößerung erkennbaren Nadelchen. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 168 bis 171°. Durch Wasser wird es leicht hydrolysiert.

0·2359 g Substanz gaben 0·0696 g Ag Cl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{20}O_5N_2Cl$
Cl .....	7·30	7·62

**1, *p*-Nitro-aminoazophenylbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.**

Auf analoge Art verläuft die Einwirkung von Aminoazobenzol in doppelter molekularer Menge auf das Chlorkondensationsprodukt. Hier wird auch am besten absolutes Benzol als

Lösungsmittel angewendet. Die Lösung wird gleich beim Eintreten der Reaktion dunkelrot und bleibt es. Anfangs ist nur eine kleine Trübung von ausgeschiedenem violetterm Chlorhydrat bemerkbar, die sich jedoch während des einstündigen Kochens vermehrt. Die dunkle Lösung wird dann filtriert und das Filtrat stark eingedunstet, worauf eine reichliche Abscheidung von kleinen verfilzten Krystallnadelchen eintritt.

Da die Kryställchen noch violettes Aminoazobenzolchlorhydrat enthalten, werden sie einige Zeit mit kaltem Wasser digeriert. Abgesaugt sind sie dann dunkelchromgelb und halogenfrei. Schmelzpunkt 146 bis 156°. Ausbeute 2·7 g bei 3 g Ausgangsmaterial.

Der Körper ist in Benzol leicht löslich, schwerer in Äther und Alkohol, schwer in Petroläther. Er ist sehr empfindlich, besonders gegen Alkohol, und mußte deshalb sechsmal aus einer Mischung von Benzol und Petroläther umkrystallisiert werden. Erst dann bleibt der Schmelzpunkt von 154 bis 156° konstant. Das mikroskopische Bild zeigt schöne, lange, verfilzte Nadeln.

Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt ein tiefes Rotbraun, auf welches Salpetersäure keinen Einfluß hat. Auch zehnpromzentige Schwefelsäure in Eisessig gibt noch eine Rotfärbung. Eine dunkelbraune Lösung erhält man auch mit Perchlorsäure, während auffallenderweise Zinntetrachlorid keine gefärbte Lösung bildet und die feste Substanz nur schwach anfärbt. Mit Eisenchlorid wird die Flüssigkeit orangerot und beim Erwärmen ziemlich dunkel.

I. 0·1820 g Substanz gaben 16·6  $cm^3$  N bei 24° und 746 mm.

II. 0·2395 g Substanz gaben 0·0974 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{30}H_{21}O_4N_4(OCH_3)$
N .....	10·32	—	10·52
OCH <sub>3</sub> .....	—	5·37	5·83

**1, *p*-Nitro-benzylaminobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethyl-  
ester-3.**

Weitaus schneller und schöner als das Aminoazobenzol reagiert Benzylamin in doppelmolekularer Menge mit dem Chlorkondensationsprodukt. Man löst dieses zunächst in absolutem Benzol in der Hitze und gibt die berechnete Menge Benzylamin zur heißen Lösung. Die Lösung trübt sich und wird orangefarbig, gleich darauf wieder gelb, ein Farbenspiel, welches man bei allen Umsetzungen mit Aminen, wenn auch mit verschiedener Intensität, beobachten kann. Es wird dann noch einige Zeit erwärmt und darauf filtriert. Engt man nun das Filtrat ein und setzt Alkohol zu, so fallen in der Kälte feine, seidenglänzende, fast weiße Nadelchen aus, welche halogenfrei sind. Die Ausbeute beträgt 3 g, wenn 3 g Chlorkondensationsprodukt zur Reaktion verwendet werden. Das rohe Produkt schmilzt ziemlich schön von 153 bis 155°.

In Benzol ist es leicht, in Petroläther schwerer, in Alkohol aber schwer löslich. Es wurde zweimal umkrystallisiert durch Lösen in Benzol und Fällen mit Alkohol. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt dann bei 152 bis 153°; sie erscheint unter dem Mikroskop als lange, sehr feine Nadeln.

Konzentrierte Schwefelsäure färbt sich kaum in der Kälte, beim Erwärmen erhält man aber eine kirschrote Lösung. Salpetersäure bewirkt nur einen Farbenumschlag in ein schwaches Grün. Perchlorsäure, zehnpromtente Schwefelsäure und Zinntetrachlorid verhalten sich gänzlich neutral. Charakteristisch ist jedoch die Eisenchloridreaktion. Eisenchlorid ruft nämlich eine sehr dunkle olivengrüne Färbung hervor, nach kurzer Zeit kommt ein roter Ton dazu, so daß eine braune Lösung schließlich resultiert.

I. 0·1972 g Substanz gaben 10·65 cm<sup>3</sup> N bei 25° und 750 mm.

II. 0·2695 g Substanz gaben 0·1370 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{25}H_{19}O_4N_2(OCH_3)$
	I	II	
N .....	6·11	—	6·33
OCH <sub>3</sub> .....	—	6·72	7·02



**1, *p*-Nitro-piperidinobenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.**

Für diesen Versuch wurden 4 g Chlorkondensationsprodukt in absolutem Benzol gelöst, die doppelmolekulare Menge (2·2 g) Piperidin zugegeben. Es fällt sofort salzsaures Piperidin aus. Das Reaktionsgemisch wurde zur Vervollständigung der Umsetzung noch 3 Stunden im Sieden erhalten, dann filtriert. Aus der eingedampften goldgelben Lösung fiel erst auf Zusatz von Petroläther ein gelber, halogenfreier Körper aus, der nur schwer zur Krystallisation gebracht werden konnte. Er wurde mit Äther gewaschen und schmilzt unscharf bei 173 bis 176°. Die Ausbeute beträgt 3·7 g.

In Benzol ist die Substanz gut löslich, weniger gut in Äther, sehr schwer in Petroläther. Sie krystallisiert in rhombischen Blättchen. Zur weiteren Reinigung wurde dreimal aus Benzol und Petroläther umkrystallisiert und der Schmelzpunkt schließlich scharf bei 176·5 bis 177° beobachtet.

Auch dieses Präparat nimmt wie der Benzylaminkörper eine exzeptionelle Stellung in den Farbreaktionen ein. Konzentrierte Schwefelsäure und Perchlorsäure werden nur schwach gelb gefärbt. Zehnprozentige Schwefelsäure in Eisessig und Zinntetrachlorid bleiben unverändert. Die Lösung der Substanz in Methylalkohol wird auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid zuerst grün, dann braun und nach einiger Zeit sehr dunkel blauviolett.

I. 0·2432 g Substanz gaben 13·6  $cm^3$  N bei 12° und 751 mm.

II. 0·2471 g Substanz gaben 0·1370 g AgI.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{23}H_{21}O_4N_2(OCH_3)$
	I	II	
N .....	6·63	—	6·66
OCH <sub>3</sub> .....	—	7·33	7·38

**1, *p*-Nitrobenzyl-2-oxynaphtoesäure-3-methylester-pyridiniumchlorid.**

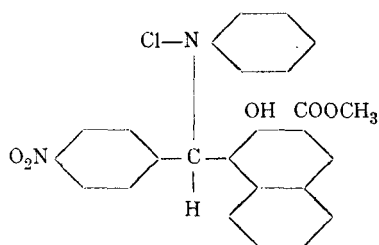
Das Chlorkondensationsprodukt wurde in absolut benzolischer Lösung mit der molekularen Menge Pyridin gekocht.

Man bekommt bei dieser Operation im wesentlichen unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Wird es aber mit der zwei- bis dreifachen molekularen Menge Pyridin zirka 5 Stunden erhitzt, so scheiden sich nach dem Erkalten hellgelbe prismatische Täfelchen aus, welche halogenhaltig sind, sich in Wasser aber sehr leicht und vollständig zu einer intensiv gelben Flüssigkeit lösen und die bei 110° schmelzen.

Der Körper ist leicht löslich in Wasser und Chloroform, schwer in Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Die wässrige Lösung trübt sich bald; gleichzeitig tritt der Geruch nach Pyridin auf.

Die Substanz ist hygroskopisch und verschmiert sich leicht. Beim Drücken mit einem Glasstab wird sie zu einer glasigen Masse. Da beim Versuch, sie aus absolutem Benzol umzukristallisieren, der Schmelzpunkt fortwährend sinkt, desgleichen beim Stehen über Schwefelsäure oder Chlorcalcium im Exsikkator, mußte von einer Analyse abgesehen werden.

Aus den Eigenschaften dieser Substanz aber ist wohl zu schließen, daß sie ein Pyridiniumsalz von folgender Struktur darstellt:



Sie färbt konzentrierte Schwefelsäure rot, mit Salpetersäure tritt der Umschlag in Grün ein. Mit zehnpromzentiger Schwefelsäure in Eisessig bekommt man nur eine schwache Gelbfärbung. Perchlorsäure gibt sofort eine tiefrote Lösung. Zinntetrachlorid färbt die Substanz rot, gibt aber keine gefärbte Lösung. Eine Spur Eisenchlorid bringt eine äußerst dunkle blaugrüne Färbung hervor.

Die wässrige Lösung dieses Chlorhydrats wurde nun für sich, mit Silberoxyd und mit Kalilauge behandelt und die dabei entstehenden Körper untersucht.

0.4 g Chlorhydrat wurden in  $H_2O$  gelöst. Nach einiger Zeit trübt sich die Lösung, es fallen gelbe Flocken aus, gleichzeitig tritt der Geruch von abgespaltenem Pyridin auf. Die Flüssigkeit wurde nach mehreren Stunden ausgeäthert und die ätherische Schicht getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers erhält man halogenfreie Krystalle, welche auffallend gelbe Farbe besitzen. Werden sie zweimal aus Benzol umkrystallisiert, so zeigen sie einen konstanten Schmelzpunkt, der bei 188 bis 190° liegt. Das ist aber auch der Schmelzpunkt des 1, *p*-Nitro - hydroxybenzyl - 2 - oxynaphtoesäuremethylesters-3. Der Mischschmelzpunkt des gewonnenen Körpers mit dem Hydroxylkörper liegt bei 188 bis 190°.

Zu demselben Produkt kommt man auch, wenn man in die wässrige Lösung des Chlorhydrates Silberoxyd einträgt und nach einiger Zeit ausäthert.

Aus diesen Tatsachen ist zu schließen, daß weder die freie Pyridiniumbase noch durch intramolekulare Umlagerung die Pseudobase entstanden ist, sondern daß das Molekül in Pyridin und 1, *p*-Nitrohydroxybenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3 gespalten wurde. Ersteres wurde durch den Geruch, letzteres durch den Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, Krystallform und die charakteristische Farbe nachgewiesen.

Versetzt man die wässrige Lösung des Chlorhydrates endlich mit Kalilauge, so fallen dunkelgelbe Flocken aus. Will man nun die Lösung ausäthern, so muß man vorher schwach ansäuern. Erst dann geht alle organische Substanz in den Äther. Läßt man den Äther vorsichtig verdunsten, so erhält man zwei verschiedene Fraktionen.

Die erste Fraktion enthält in geringer Menge einen farblosen Körper, der bei 197 bis 200° schmilzt.

Die zweite restliche Fraktion besteht aus stark gelb gefärbten Krystallen, die durch Öl verunreinigt sind. Da sie stark nach Pyridin rochen, wurden sie zunächst mit Wasser gewaschen und dann aus Aceton umkrystallisiert. Dadurch kann man sie in zwei Fraktionen zerlegen, von denen die erste und vorwiegende aus  $\beta$ -Oxynaphtoesäure, die zweite aus 1, *p*-Nitro - hydroxybenzyl - 2 - oxynaphtoesäuremethylester - 3 besteht.

Wie schon vorher erwähnt, erhielt ich aus der ätherischen Lösung zuerst einen fast weißen Körper in einer Ausbeute von 0·25 g bei 1·2 g Ausgangsmaterial.

In Benzol und Äther ist er löslich, in Ligroin sehr schwer. Er mußte dreimal aus Benzol umkrystallisiert werden und schmolz dann von 211 bis 213° konstant. Bei langsamem Erhitzen erfolgt teilweise Zersetzung. Auch er gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine intensive Kirschrotfärbung.

4·49 g Substanz gaben 11·81 mg CO<sub>2</sub> und 2·49 mg H<sub>2</sub>O.<sup>1</sup>

	Gefunden
C .....	71·73
H .....	6·21

Die geringe Menge verfügbarer Substanz gestattete nicht näher auf dieselbe einzugehen.

Auf zweifache Weise suchte ich ein Kondensationsprodukt zu erlangen, das 1 Molekel Aldehyd auf 2 Molekül  $\beta$ -Oxy-naphtoesäuremethylester enthielte.

2 Mole Ester und 1 Mol *p*-Nitrobenzaldehyd wurden in absolutem Benzol gelöst und unter Eiskühlung trockene Salzsäure eingeleitet. Die Lösung wurde dann im Eiskasten stehen gelassen. Nach einigen Tagen fielen gelbe Krystalldrüsen aus. Das Reaktionsprodukt wurde noch 4 bis 5 Wochen im Eiskasten stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurden die Krystalle abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Sie sind halogenhaltig und schmelzen von 220 bis 223°. Durch Umkrystallisieren erhält man das reine Chlorkondensationsprodukt mit dem Schmelzpunkt 227 bis 228·5°, und zwar in quantitativer Ausbeute.

Aus den ersten benzolischen Mutterlaugen wurde der überschüssige Ester in großen rhombischen Krystallen zurückgewonnen, welche ich in Individuen von bis 2 cm Seitenlänge erhalten konnte.

---

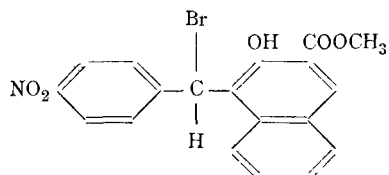
<sup>1</sup> Diese nach Pregl's Mikroverfahren ausgeführte Analyse danke ich Herrn Dr. Ernst Philippi.

Im zweiten Falle ging ich vom Chlorkondensationsprodukt selbst aus, um zu sehen, ob das Halogen durch den Ester ersetzbar wäre.

Zu diesem Zwecke wurde das Chlorkondensationsprodukt in absolutem Benzol gelöst und mit einem Überschuß von 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester einige Tage gekocht. Nach dem Erkalten krystallisiert jedoch das sehr schwer lösliche Ausgangsmaterial aus, das nach dem Umkrystallisieren den richtigen Schmelzpunkt zeigt.

Die gesuchte Verbindung konnte also in keinem Falle erhalten werden.

### 1, *p*-Nitrobrombenzyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



*p*-Nitrobenzaldehyd und 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester im Verhältnis 1 : 2 Mol werden in absolutem Äther gelöst und bei guter Eiskühlung Bromwasserstoff eingeleitet. Hierauf wird wie bei der Kondensation mit Salzsäure die Lösung in gut verkorktem Gefäße im Eiskasten stehen gelassen. Es krystallisiert ein gelber, halogenhaltiger Körper aus, der abgesaugt in einer Ausbeute von 60% der Theorie gewonnen wird. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt bei 197 bis 200° Nach viermaligem Umkrystallisieren aus absolutem Benzol ist er konstant 207 bis 208°. Nach dem Schmelzen tritt auch hier wie bei der analogen Chlorverbindung Abspaltung von Bromwasserstoff auf.

Die Substanz ist gelblich gefärbt und ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leichter löslich als die Chlorverbindung.

Die Färbungen mit konzentrierter Schwefelsäure, Eisenchlorid usw. sind dieselben wie bei der analogen Chlorverbindung.

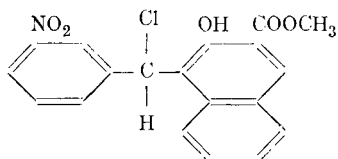
- I. 0·1341 g Substanz gaben 0·2683 g CO<sub>2</sub> und 0·0360 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2155 g Substanz gaben 6·05 cm<sup>3</sup> N bei 14° und 756 mm.  
 III. 0·2976 g Substanz gaben 0·1347 g AgBr.  
 IV. 0·2023 g Substanz gaben 0·1097 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> NBr(OCH <sub>3</sub> )
	I	II	III	IV	
C .....	54·57	—	—	—	54·81
H ..	3·00	—	—	—	3·39
N .....	—	3·32	—	—	3·37
Br .....	—	—	19·26	—	19·21
OCH <sub>3</sub> .....	—	—	—	7·17	7·46

Der Versuch, *p*-Nitrobenzaldehyd und 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester-3 mit Jodwasserstoffsäure zu kondensieren, war nicht von Erfolg begleitet, insofern es nicht gelang, ein krystallisierendes Reaktionsprodukt zu isolieren.

### 1, *m*-Nitrochlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.



Gleiche Gewichtsteile *m*-Nitrobenzaldehyd und 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester wurden in absolutem Benzol gelöst und mit Salzsäure unter den schon beschriebenen Bedingungen kondensiert.

Nach 24 Stunden krystallisieren aus der Lösung hellgelbe Nadeln aus, welche sich als die erwartete Verbindung erweisen. Die Ausbeute beträgt 60% der Theorie. Schmelzpunkt 169 bis 173°.

Der Körper ist halogenhaltig. In der Hitze ist er in Benzol, Äther und Alkohol gut löslich. Nach viermaligem Umkrystallisieren aus absolutem Benzol schmilzt er konstant von 187 bis 189°.

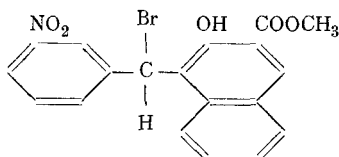
Er gibt die gleichen Farbreaktionen wie das *p*-Kondensationsprodukt.

- I. 0·1953 g Substanz gaben 0·4408 g CO<sub>2</sub> und 0·0660 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2773 g Substanz gaben 9·1 cm<sup>3</sup> N bei 16° und 753 mm.  
 III. 0·2726 g Substanz gaben 0·1053 g AgCl.  
 IV. 0·4086 g Substanz gaben 0·2645 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> NCl(OCH <sub>3</sub> )
	I	II	III	IV	
C .....	61·56	—	—	—	61·35
H .....	3·79	—	—	—	3·78
N .....	—	3·84	—	—	3·77
Cl .....	—	—	9·56	—	9·54
OCH <sub>3</sub> .....	—	—	—	8·55	8·37

### 1, *m*-Nitrobrombenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.



Die Kondensation des *m*-Nitrobenzaldehyds und des Esters mit Bromwasserstoff wird analog den früheren geleitet. Das resultierende Produkt ist halogenhaltig und stellt hellgelbe, an den Ecken abgeschrägte dünne Blättchen dar. Sie schmelzen nach viermaligem Umkrystallisieren aus absolutem Benzol von 177 bis 178°. Ausbeute 40 bis 50% der Theorie.

Dieses Derivat ist in Benzol, Äther, Alkohol und Chloroform ziemlich leicht löslich. Es gibt dieselben Färbungen wie die anderen Kondensationsprodukte.

Die Substanz enthält ungefähr 1 Mol Krystallbenzol.

0·5582 g Substanz gaben 0·1001 g Krystallbenzol ab.

Die Elementaranalyse der getrockneten Substanz lieferte folgende Werte:

- I. 0·1202 g Substanz gaben 0·0551 g AgBr.  
 II. 0·2167 g Substanz gaben 0·1157 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> NBr(OCH <sub>3</sub> )
	I	II	
Br .....	19·51	—	19·21
OCH <sub>3</sub> .....	—	7·06	7·46

Auch *o*-Nitrobenzaldehyd und 2,3-Oxynaphtoesäuremethylester wurden, sowohl in ätherischer als auch benzolischer Lösung mit Salzsäure zu kondensieren gesucht. Wohl schieden sich nach einigen Tagen aus der zähen, dunkelbraunen Flüssigkeit an den Wänden des Kolbens schwarzbraune Beschläge ab, doch konnte aus ihnen das gesuchte Kondensationsprodukt nicht erhalten werden.

**Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der Chlor-, beziehungsweise Bromkondensationsprodukte mit Wasser.**

Um die Labilität des Halogens in den verschiedenen Kondensationsprodukten festzustellen, wurden Mengen dieser in soviel absolutem Benzol gelöst, daß  $n_{135}$ -Lösungen vorlagen und von diesen je  $250\text{ cm}^3$  mit je  $100\text{ cm}^3$  kohlenstoffsaurem Wasser in der Maschine geschüttelt. Nach bestimmten Zeiträumen wurden je  $5\text{ cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$  herauspipetiert und die abgespaltene Salzsäure jeweils in der Hitze mit  $n_{100}$ -Kalilauge titriert. Als Indikator wurde Phenolphthalein verwendet. Als Vergleichssubstanz diente Chlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3. Die Temperatur bei diesen Versuchen betrug  $20^\circ\text{ C}$ .

1.  $0\cdot6532\text{ g}$  Chlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester,
2.  $0\cdot7432\text{ g}$  *p*-Nitrochlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester,
3.  $0\cdot7432\text{ gm}$ -Nitrochlorbenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3,
4.  $0\cdot8320\text{ g}$  *p*-Nitrobrombenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3,
5.  $0\cdot8320\text{ g}$  *m*-Nitrobrombenzyl-2-oxynaphtoesäuremethylester-3

wurden in je  $250\text{ cm}^3$  Benzol gelöst und mit je  $100\text{ cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$  geschüttelt.

Die Tabelle enthält die auf je  $5\text{ cm}^3$  Wasser verbrauchte Menge  $n_{100}$ -Kalilauge.



Zeit	1.	2.	3.	4.	5.
	Cl	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> Cl	<i>m</i> -NO <sub>2</sub> Cl	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> Br	<i>m</i> -NO <sub>2</sub> Br
	Kubikzentimeter <sup>n</sup> / <sub>100</sub> -Kalilauge				
nach 15 <sup>m</sup>	0·50	0·15	0·38	1·10	1·09
> 30 <sup>m</sup>	0·55	0·18	0·50	1·69	1·76
nach 1 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup>	0·80	0·33	0·91	3·72	3·13
> 2 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup>	0·95	0·50	1·23	4·72	4·00
> 3 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup>	1·15	0·55	1·44	5·48	4·66
> 4 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup>	1·30	0·58	1·64	5·73	4·99
> 5 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup>	1·43	0·62	1·80	6·02	5·20

In dieser Tabelle ist das nach bestimmten Zeiten abgespaltene Halogen in Prozenten ausgedrückt.

Zeit	1.	2.	3.	4.	5.
	Cl	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> Cl	<i>m</i> -NO <sub>2</sub> Cl	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> Br	<i>m</i> -NO <sub>2</sub> Br
nach 15 <sup>m</sup>	5·0	1·5	3·8	11·0	10·9
> 30 <sup>m</sup>	5·5	1·8	4·9	16·7	17·3
nach 1 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup>	7·7	3·6	8·6	34·9	29·6
< 2 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup>	9·0	4·6	11·4	43·4	37·0
> 3 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup>	10·6	5·0	13·0	49·5	42·3
> 4 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup>	11·7	5·2	14·9	51·3	44·7
> 5 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup>	12·6	5·5	15·2	53·4	46·2

Aus diesen Zahlen, die auf einen hohen Grad von Genauigkeit keinen Anspruch erheben können, ist nun schön ersichtlich, daß der Eintritt der Nitrogruppe die Labilität des Halogens um mehr als die Hälfte herunterdrückt, ferner, daß das *m*-Produkt reaktionsfähiger ist als das *p*-Derivat und schließlich, wie weitaus leichter die Bromverbindungen das Halogen abspalten im Vergleich zu den analogen chlorhaltigen Substanzen.