

# Über die Kondensation von 1,3-Dioxy-naphtoesäure-Äthylester-2 mit Benzaldehyd

von

H. Nowak.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1914.)

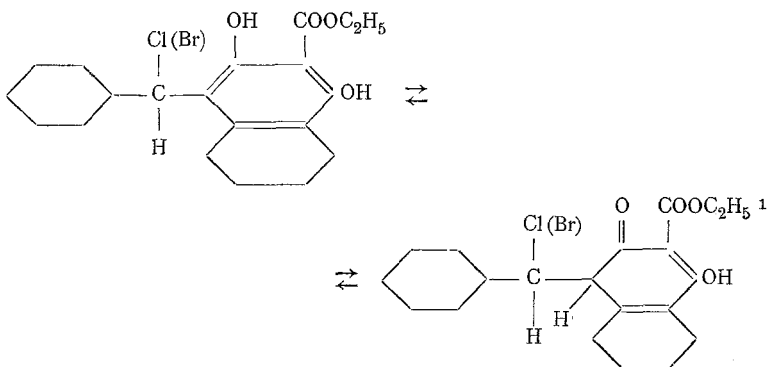
Die Verbindung, die durch die Kondensation von Benzaldehyd mit 2,3-Oxy-naphtoesäuremethylester bei der Einwirkung von gasförmigem Halogenwasserstoff nach Friedl entsteht,<sup>1</sup> ist durch ein äußerst reaktionsfähiges Halogenatom ausgezeichnet. In einer Reihe von im hiesigen Laboratorium ausgeführten weiteren Arbeiten wurde festgestellt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Halogen des Kondensationsproduktes und der auf dasselbe einwirkenden Stoffe bedeutend beeinflußt wird durch in *p*-Stellung im Aldehyde substituierte Gruppen, ferner daß sie auch stark abhängig ist von der Natur des Halogens. Es war nun naheliegend, auch den Einfluß von Substituenten im Moleküle des 2,3-Oxy-naphtoesäuremethylesters auf die Labilität der Halogene im Kondensationsprodukte zu studieren. Es wurde mir von Prof. Dr. Guido Goldschmiedt die Aufgabe zugewiesen, die Kondensation von 1,3-Dioxy-2-naphtoesäureäthylester mit Benzaldehyd vorzunehmen.

Aus diesen zwei Ausgangssubstanzen entstanden unter dem Einfluß von Chlor-, respektive Bromwasserstoff, wie zu

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 31, 917 (1910).

erwarten war, Verbindungen analoger Art, wie die aus der 2, 3-Oxynaphtoesäure erhaltenen. Chlor-, respektive Bromwasserstoff ließen die beiden Komponenten unter Bildung der tautomeren Verbindung



zusammentreten.

Dieses Hydroxyl in *p*-Stellung zur Bindestelle, im Naphtalinring erhöht auffallend die Beweglichkeit des Halogens, und zwar zeigt die Chlorverbindung, wie dies stets beobachtet worden ist, eine etwas geringere Labilität als die entsprechende Bromverbindung. Im übrigen lagen die Verhältnisse ähnlich wie bei den früher untersuchten Fällen. Auch hier reagiert das Halogen leicht mit Wasser, Alkoholen und Aminen.

### 1, 3-Dioxy-2-naphtoesäureäthylester.

Von der 1, 3-Dioxy-2-naphtoesäure ist nur der Äthylester bekannt. Er wurde nach Metzner<sup>2</sup> aus Phenacetylmalonsäureäthylester durch Kondensation mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnen. Das zur Synthese des Phenacetylmalonsäureesters notwendige Phenylessigsäurechlorid wurde nach der späteren Vorschrift von Vanino und Thiele<sup>3</sup> hergestellt. Die Reinigung des Naphtoresorcincarbonsäureesters erfolgte durch wieder-

<sup>1</sup> Wie die Eisenchloridreaktionen zeigen, besteht, wenigstens in Lösung, ein Gleichgewicht zwischen Keto- und Enolform, wie bei diesem, so auch bei den im folgenden zu beschreibenden Derivaten, mit Ausnahme der Acetoxyverbindung.

<sup>2</sup> Ann., 298, 374 (1897).

<sup>3</sup> B. 29, 1727 (1897).

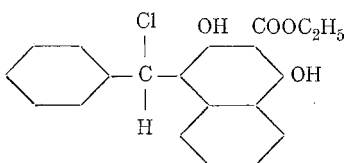
holtes Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol unter Anwendung von Tierkohle; der Ester fällt in gelben Nadeln aus. Den Schmelzpunkt des ganz reinen Produktes habe ich bei  $81^{\circ}$  beobachtet (Metzner 83 bis  $84^{\circ}$ ). Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung gibt dieser Ester Grünfärbung.

0·1850 g Substanz gaben 0·4554 g  $\text{CO}_2$  und 0·0858 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$
C .....	67·11	67·21
H .....	5·19	5·21

### 1-Chlorbenzyl-2, 4-Dioxynaphtoesäureäthylester-3.



Dieser Körper wurde durch Kondensation von Benzaldehyd und Naphtoresorcincarbonsäureester mit Chlorwasserstoffgas gewonnen. Zu diesem Zwecke wurde der Ester in der zirka sechsfach molaren Menge Aldehyd unter schwachem Erwärmen gelöst und in die durch eine Kältemischung sorgfältig gekühlte Lösung getrocknetes Salzsäuregas unter peinlichstem Feuchtigkeitsabschluß eingeleitet. Nach kurzem Einleiten färbte sich die Flüssigkeit rot, nach einstündigem Einleiten war sie mit Salzsäure gesättigt, tiefbraun geworden und es zeigte sich eine Ausscheidung hellgelber Krystalle. Es ergab sich, daß ungefähr die dreifach molare Menge Salzsäure absorbiert worden war. Die Substanz wurde im verschlossenen Gefäß unter dem eigenen Salzsäuredruck im Eisschrank stehen gelassen. Der größte Teil war nach 24 Stunden auskrystallisiert. Das Rohprodukt wurde mit Ligroin, in dem es sehr schwer löslich ist, gewaschen. Der Körper ist in der Wärme in trockenem Benzol, Chloroform, Aceton, Äther leicht löslich. Aus alkohol- und

wasserfreiem Äther umkrystallisiert, bildet er makroskopische Nadeln von hellgelber Farbe; aus trockenem Benzol fällt er in mikroskopischen Tafeln aus.

Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei  $125^{\circ}$ . Beim Umkrystallisieren sind die geringsten Spuren von Feuchtigkeit sorgfältig zu vermeiden, da der Körper sofort Chlor abspaltet und die entstehende Salzsäure auf das Molekül zersetzend wirkt.

In der Mutterlauge läßt der auftretende Benzaldehydgeruch und die saure Reaktion ebenfalls eine teilweise Spaltung des Moleküls erkennen. In der Meinung, daß der Aldehydgeruch nicht von einer Zersetzung herrühren könnte, sondern daß vielleicht der letzte Rest des angewandten Überschusses schwer zu entfernen ist, versuchte ich mit einer die berechnete Menge Benzaldehyd nur um weniges überschreitenden Quantität und in einem Lösungsmittel zu arbeiten. Hierbei erwies sich absolut trockener Äther am geeignetsten. Salzsäure wurde wieder in der Kälte eingeleitet und es resultierte bei den gleichen Vorichtsmaßregeln ein chlorhältiges Produkt vom Schmelzpunkte  $125^{\circ}$ .

Die Erfahrung ergab, daß die Ausbeuten wesentlich erhöht werden, wenn man in ätherischer Lösung arbeitet und mehr als die berechnete Menge Salzsäure absorbieren läßt. Ferner ist es ratsam, das Kondensationsprodukt längere Zeit unter dem Eigendruck der Salzsäure im Eisschrank stehen zu lassen, weil auch dadurch die Ausbeuten höhere werden, außerdem aber die Krystallisation schöner und das Rohprodukt erheblich reiner wird.

Nach längerem Stehen zersetzt sich der 1-Chlorbenzyl-2,4-Dioxynaphtoesäureäthylester-3, was an dem auftretenden Benzaldehydgeruch sofort bemerkt werden kann. Aufbewahrung über gebranntem Kalk; der jede Feuchtigkeit fernhält, verzögert die Zersetzung in auffallender Weise.

I.  $0\cdot1298\text{ g}$  Substanz gaben  $0\cdot3218\text{ g}$   $\text{CO}_2$  und  $0\cdot0561\text{ g}$   $\text{H}_2\text{O}$ .

II.  $0\cdot2038\text{ g}$  Substanz gaben  $0\cdot0825\text{ g}$   $\text{AgCl}$ .

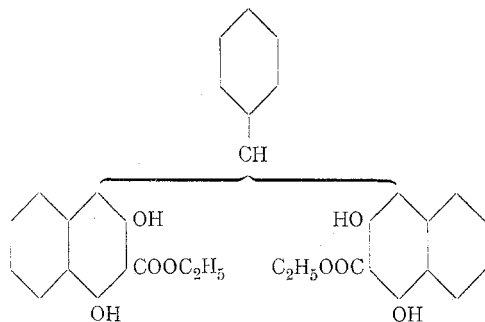
III.  $0\cdot2142\text{ g}$  Substanz gaben  $0\cdot0867\text{ g}$   $\text{AgCl}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{17}O_4Cl$
	I	II	III	
C .....	67·58	—	—	67·31
H .....	4·83	—	—	4·81
Cl .....	—	10·02	10·03	9·94

Farbenreaktionen: Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt unter Lösung scharlachrote Färbung ein, die beim Verdünnen verschwindet, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet. Zusatz einer Spur konzentrierter Salpetersäure färbt die Lösung braun, in der Draufsicht mit einem gelbgrünen Stich.

### 1-Benzyliden-bis-2, 4-Dioxynaphtoesäureäthylester-3.



In früheren einschlägigen Arbeiten ist darauf hingewiesen worden, daß bei abgeänderten Versuchsbedingungen der Chlorwasserstoff 2 Moleküle Ester mit 1 Molekül Aldehyd zu einem chlorfreien Körper kondensiert,<sup>1</sup> der seine Entstehung einer sekundären Reaktion verdanken dürfte, vermöge welcher primär gebildetes Chlorkondensationsprodukt mit der sauren Methylen-Gruppe noch unkondensierten Esters reagiert, wobei Chlorwasserstoff austritt. Eine analoge Verbindung konnte ich erzielen, wenn ich Dioxynaphtoesäureester in 2 Molen Benzaldehyd aufschlammte und hierauf trockenes Salzsäuregas einleitete. Es bildete sich ein gelber Krystallbrei, der nach längerem Stehen abgesaugt und mit Petroläther gewaschen wurde. Die

<sup>1</sup> M. Rebek, Monatshefte für Chemie, 34, 1525 (1913); Weißhut, ibidem, 1551.

Substanz erwies sich als chlorfrei. Aus trockenem Benzol dreimal umkrystallisiert, schmilzt sie bei 198° unter Zersetzung. Nach der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ist die Substanz 1-Benzyliden-bis-2, 4-Dioxynaphtoesäureäthylester-3 oder Bis-2, 4-Dioxy-3-Carboäthoxynaphtylphenyl-Methan.

- I. 0·1164 g Substanz gaben 0·3083 g CO<sub>2</sub> und 0·0515 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1370 g Substanz gaben 0·3617 g CO<sub>2</sub> und 0·0624 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0·2541 g Substanz gaben 0·2131 g AgJ.

In 100 Teilen:

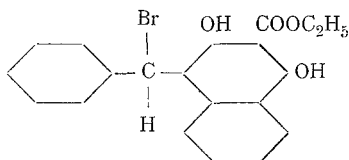
	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{33}H_{28}O_8$
C .....	72·18	72·01	—	71·71
H .....	4·95	5·10	—	5·11
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O .....	—	—	16·11	16·31

I. 0·1274 g Substanz gaben, in 9·13 g Benzol gelöst, eine Siedepunkts-  
 erhöhung von 0·055°.

II. 0·2598 g Substanz in der gleichen Menge Benzol 0·125°.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{33}H_{28}O_8$
Molekulargewicht ..	518	548	552

### 1-Brombenzyl-2, 4-Dioxynaphtoesäureäthylester-3.



Trockener Bromwasserstoff wirkt erheblich schneller wie Chlorwasserstoff, was auch in den analogen Arbeiten stets bemerkt worden ist. Schon nach 20 Minuten langem Einleiten war Sättigung der Lösung eingetreten. Es zeigte sich wieder, daß ungefähr die dreifach molare Menge Bromwasserstoff aufgenommen war. Die Ausbeute betrug im Mittel 75% der Theorie gegenüber 87% der Theorie bei der Kondensation mit

Chlorwasserstoff, ist also erheblich schlechter. Die Löslichkeit in Benzol, Aceton, Chloroform ist sehr gut, in Äther ist sie etwas geringer, in Ligroin schlecht. Von Wasser wird das Bromkondensationsprodukt sofort angegriffen. Aus trockenem Äther umkrystallisiert, schmilzt es bei  $132^{\circ}$ ; es krystallisiert in gelben Nadeln. Es ist leichter zersetzlich als das chlorhaltige Produkt. Es wurde daher sofort nach dem Umkrystallisieren eine kleine Menge des 1-Brombenzyl-2,4-Dioxynaphtoesäure-äthylesters-3 im Exsikkator über gebranntem Kalk getrocknet und zur Analyse verwandt.

I. 0·1682 g Substanz gaben 0·0794 g AgBr.

II. 0·1593 g Substanz gaben 0·0749 g AgBr.

In 100 Teilen:

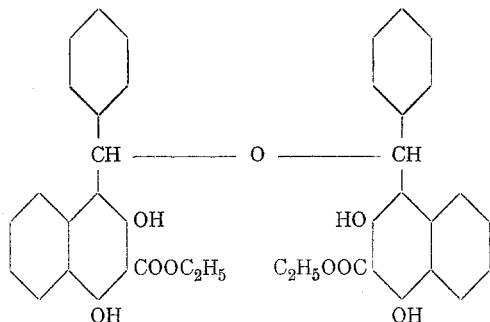
	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{20}H_{17}O_4Br$
Br . . . . .	20·09	20·01	19·93

### Einwirkung von Wasser auf die Halogenprodukte.

Die Reaktion mit Wasser läßt theoretisch zwei Möglichkeiten zu: es kann das Hydroxylderivat, ein sekundäres Carbinol, entstehen, oder aber auch Ätherbildung eintreten, wenn dieses Carbinol auf noch unverändertes Chlorkondensationsprodukt unter Salzsäureabspaltung einwirkt. Der Ersatz des Chlors durch Hydroxyl konnte in allen bisher gemachten analogen Arbeiten beobachtet werden. In zwei Fällen<sup>1</sup> konnte nebenbei auch noch der Äther isoliert werden. Hier liegen die Verhältnisse so, daß ich wohl den Äther erhielt, nicht aber den Alkohol, obwohl ich die Versuchsbedingungen vielfach änderte. So wurden z. B. stets Parallelversuche mit chlor- und bromhaltigem Kondensationsprodukt gemacht, das Lösungsmittel gewechselt, wobei die Wasserkonzentration von einem kleinen bis zu einem bedeutenden Überschuß an Wasser schwankte.

<sup>1</sup> M. Rebek, Monatshefte für Chemie, 34, 1529 (1913); Weißhut, ibidem, 1554.

**Di-1-Benzyliden-2, 4-Dioxynaphtoesäureäthylester-3-äther.**



Am einfachsten gelangt man zu dieser Verbindung, wenn man chlor- oder bromhaltiges Kondensationsprodukt in Aceton löst und zu dieser Lösung wässriges Aceton hinzuzuließen läßt. Die Umsetzung erfolgt momentan. Nach einiger Zeit fällt ein gelblich gefärbter, glitzernder Körper aus, der sich unter dem Mikroskop als aus nadelförmigen Krystallen bestehend erweist. Aus wässrigem Aceton umkrystallisiert, schmilzt er bei  $191^{\circ}$ , gegen  $189^{\circ}$  des noch nicht umkrystallisierten Produktes. Er ist in Äther, Benzol, Chloroform, Aceton leicht, in Ligroin schwer löslich. Ausbeute an reinem Produkt  $45\%$  der theoretischen. Die Mutterlaugen konnten nicht verarbeitet werden, da schon Zersetzung eingetreten war.

I.  $0\cdot1179\text{ g}$  Substanz gaben  $0\cdot3152\text{ g}$   $\text{CO}_2$  und  $0\cdot0566\text{ g}$   $\text{H}_2\text{O}$ .

II.  $0\cdot1119\text{ g}$  Substanz gaben  $0\cdot2994\text{ g}$   $\text{CO}_2$  und  $0\cdot0522\text{ g}$   $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{O}_9$
C .....	72·91	72·97	72·91
H .....	5·19	5·22	5·21

**Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Chlor-, respektive Bromkondensationsprodukt und Wasser.**

Wie die Erfahrung gezeigt hatte, ist das Halogen in den beiden Kondensationsprodukten durch eine große Fähigkeit, sich mit Wasser umzusetzen, ausgezeichnet. Es war nun von



Interesse, den Verlauf der Reaktion messend zu verfolgen, um so einen Vergleich ziehen zu können zwischen den bereits bekannten Umsetzungsgeschwindigkeiten analoger Kondensationsprodukte und der des Naphtoresorcincarbonsäureesters. Zu diesem Zwecke wurden molare Mengen des Chlor-, respektive Bromproduktes und als Vergleichssubstanz des von Friedl hergestellten 1-Chlorbenzyl-2-Oxynaphtoesäuremethylesters-3 in trockenem Benzol aufgelöst und mit einem großen Überschuß Wasser in Reaktion gebracht. Obwohl die Umsetzung in heterogenem System vor sich ging, war der Austausch bald beendet. In homogenem System war die Umsetzung momentan.

0·3566 g 1-Chlorbenzyl-2, 4-Dioxynaphtoesäureäthylester-3  
(I in Tabelle),

0·4011 g 1-Brombenzyl-2, 4-Dioxynaphtoesäureäthylester-3  
(II in Tabelle),

0·3266 g 1-Chlorbenzyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3  
(III in Tabelle)

lösten sich in je 250  $cm^3$  Benzol bei Zimmertemperatur glatt auf. Die Normalität der Lösungen war somit  $\frac{1}{250}$ ; je 100  $cm^3$  destilliertes und durch Auskochen von Kohlensäure befreites Wasser wurden hinzugefügt; die drei Lösungen wurden in gut verschlossenen, gedämpften Flaschen aus Jenaerglas sofort auf der Maschine geschüttelt. In gewissen Zeitabschnitten pipettierte ich je 10  $cm^3$  von der Wasserphase heraus und ermittelte durch Titration mit  $\frac{1}{100}$  normaler KOH den Gehalt an abgespaltener Salzsäure. Als Indikator wurde Phenolphthalein verwendet. Die Lauge war durch Schütteln mit Barytwasser kohlenstofffrei gemacht worden. Einen hohen Grad von Genauigkeit beanspruchen diese Bestimmungen nicht, immerhin geben sie aber ein deutliches Bild des Reaktionsverlaufes.

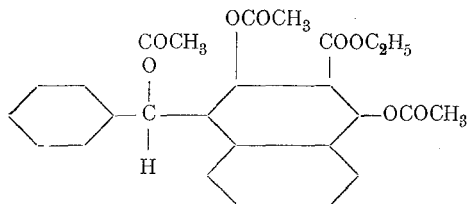
Wie aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich, war bei 1-Halogen-2, 4-Dioxynaphtoesäureäthylester schon nach 3 Minuten die Hauptmenge umgesetzt (70% Chlor-, 88% Bromderivat), während bei 1-Chlorbenzyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3 noch kein meßbarer Austausch eingetreten war; ferner verhielten sich auch nach zweistündiger Einwirkung die umgesetzten Mengen immer noch annähernd wie 10:1. Diese

Messungen ergeben auch, daß Brom beweglicher ist als Chlor, was in allen analogen Arbeiten beobachtet wurde.

Zeit	Kubikzentimeter verbraucher KOH			Prozente abgespaltener HCl		
	I	II	III	I	II	III
Nach 3 Minuten ...	6·7	8·4	0	70·62	88·52	0
» 5 » ...	6·9	8·4	0·10	72·85	88·52	1·05
» 7 » ...	7	8·5	0·15	73·78	89·95	1·58
» 14 » ...	7·95	8·5	—	83·92	89·95	—
» 26 » ...	—	8·6	—	—	90·64	—
» 29 » ...	—	8·6	0·40	—	90·64	4·22
» 60 » ...	7·90	8·6	0·45	83·39	90·64	4·74
» 120 » ...	7·90	8·9	0·85	83·39	93·8	8·93

Temperatur konstant bei 21°.

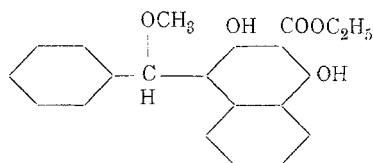
### 1-Acetoxybenzyl-2, 4-Diacetoxynaphtoesäureäthylester-3.



Dieses Derivat entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chlor- oder Bromkondensationsprodukt. Mit geschmolzenem Natriumacetat in Essigsäureanhydridlösung reagiert der halogenhaltige Stoff sofort unter Abscheidung von Halogennatrium. Die Lösung von 1-Chlorbenzyl-2, 4-Dioxy-naphtoesäureäthylester-3 in Essigsäureanhydrid wurde eine halbe Stunde gekocht. Nach Zersetzung des Überschusses an Essigsäureanhydrid wurde ein gelblicher, amorpher Körper erhalten, der in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, äußerst leicht löslich ist. Die Substanz fällt stets als Öl aus, das mit der Zeit amorph erstarrt. Sie wurde mit einer bekannten Menge alkoholischer

Kalilauge verseift und der Überschuß an Kalilauge mit  $\frac{1}{5}$  normaler Salzsäure zurücktitriert (Faktor = 1·009); 0·5404 g Substanz mit 10  $cm^3$  KOH verseift (60·7  $cm^3$  Salzsäure vom Faktor = 1·009 äquivalent); 34·6  $cm^3$  HCl wurden zum Zurücktitrieren verbraucht, daher zum Verseifen 0·2950 g KOH notwendig. Wenn man bedenkt, daß 4 Moleküle Kalilauge auf 1 Mol des 1-Acetoxybenzyl-2, 4-Diacetoxynaphtoesäureäthylesters-3 beim Verseifen kommen, daß andererseits ein halbes Mol Kalilauge für die Umsetzung des abgespaltenen Aldehyds nach Cannizzaro aufgebraucht wird, so berechnet man die zur vollständigen Umsetzung notwendige Quantität Kalilauge zu 0·2935 g, welche Beträge in guter Übereinstimmung stehen.

### 1-Methoxybenzyl-2, 4-Dioxynaphtoesäureäthylester-3.

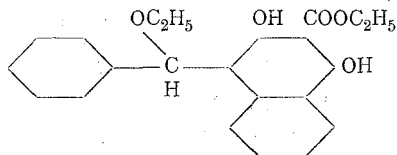


Wird der halogenhaltige Körper in benzolischer Lösung mit der äquivalenten Menge Methylalkohol gekocht, so scheidet sich nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Benzols eine ölige Suspension ab, die nach einigem Stehen erstarrt und sehr schwer zu reinigen ist; sie ist chlorfrei. Wurde aber das feinpulverisierte Chlorkondensationsprodukt in einer zur Lösung ausreichenden Menge absoluten Methylalkohols in der Hitze aufgenommen und nur 1 Stunde gekocht, so schieden sich nach dem Erkalten Krystalle ab, die aber noch Chlorreaktion zeigten, obwohl sich freie Salzsäure in der Mutterlauge nachweisen ließ; erst nach zweistündigem Erhitzen war die Reaktion vollendet. Die Hälfte des Methylalkohols wurde abdestilliert, worauf reichliche Krystallisation eintrat. Das chlorfreie Produkt ist in Aceton, Benzol und Äther leicht löslich, in Methylalkohol schwerer. Aus wässrigem Aceton umkrystallisiert, bildet es schöne gelbe Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 151°.

- I. 0·2106 g Substanz gaben 0·2782 g AgJ.
- II. 0·2121 g Substanz gaben 0·2813 g AgJ.

In 100 Teilen:	Gefunden		Berechnet für $C_{21}H_{20}O_5$
	I	II	
	$C_2H_5O + CH_3O \dots$	21·41    21·49	

### 1-Äthoxybenzyl-2, 4-Dioxynaphtoesäureäthylester-3.

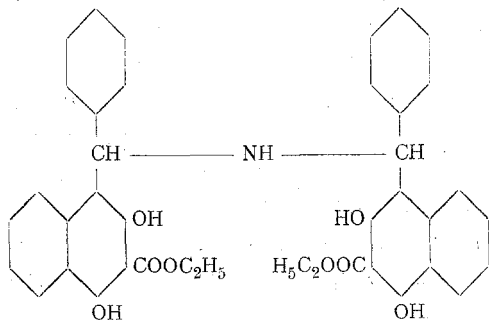


Die Einwirkung des Äthylalkohols auf das Chlorkondensationsprodukt war noch träger als die des Methylalkohols. Es mußte die Lösung der chlorhaltigen Substanz in absolutem Äthylalkohol mehrere Stunden im Kochen erhalten werden, bevor die sich ausscheidenden Krystalle halogenfrei waren. Der Überschuß des Alkohols wurde aus dem Wasserbad abdestilliert; es fällt ein krystallinisches, gelbes, chlorfreies Produkt aus, das in Benzol und Chloroform leicht, in Äther und Äthylalkohol schwerer löslich ist. Aus letzterem umkrystallisiert, schmilzt es bei  $204^\circ$ . Eine Äthoxybestimmung ohne Phenolzusatz gab  $3\cdot67\%$  zu wenig.

0·1805 g Substanz gaben bei Phenolzusatz 0·2297 g AgJ.

In 100 Teilen:	Gefunden		Berechnet für $C_{22}H_{22}O_5$
	$C_2H_5O \dots \dots$	24·45	

### Di-1-Benzyl-di-2, 4-Dioxynaphtoesäureäthylester-3-Imid.



Ammoniak wirkt auf 1-Chlorbenzyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3 nach Friedl unter Bildung eines primären Amins

ein. In den anderen einschlägigen Arbeiten ist über ein Amino-  
produkt nichts erwähnt, da ein einheitlicher Körper wohl infolge  
der in ziemlich gleichen Mengen entstandenen primären und  
sekundären, eventuell auch tertiären Amine nicht isoliert werden  
konnte. Im Gegensatz dazu bildet 1-Chlorbenzyl-2,4-Dioxy-  
naphtoesäureäthylester-3 mit Ammoniak als Hauptprodukt das  
Imid, welches leicht isoliert werden konnte.

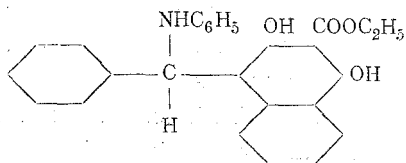
Zur Darstellung dieses Imids wurden einige Gramm Chlor-  
kondensationsprodukt in trockenem Benzol gelöst und in diese  
Lösung über Natronkalk getrocknetes Ammoniak eingeleitet.  
Es trat sofort eine intensivere Gelbfärbung, dann Flockenbildung  
und Ausscheidung von Chlorammonium ein. Es empfiehlt sich,  
das Chlorammonium nach dem Abfiltrieren mit heißem Benzol  
zu extrahieren, um das Amin vollständig zu gewinnen. Nach-  
dem die Hauptmenge des Benzols im Vakuum über Paraffin  
verdunstet war, trat Krystallisation ein. Aus Benzol krystallisiert  
die Substanz in verfilzten, makroskopischen Nadeln, die fast  
weiß sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 156°. In Benzol ist die  
Substanz leicht, in Äther und Ligroin schwer, in Alkohol mäßig  
löslich.

- I. 0·2345 g Substanz gaben 5·1 cm<sup>3</sup> N bei 20° und 734 mm Druck.  
II. 7·710 mg Substanz gaben 0·17 cm<sup>3</sup> N bei 18° und 734 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>40</sub> H <sub>28</sub> O <sub>8</sub> N
	I	II	
N .....	2·39	2·49	2·16

### 1-Anilidobenzyl-2,4-Dioxy-naphtoesäureäthylester-3.



Gibt man zu der benzolischen Lösung des Chlor- oder  
Bromkondensationsproduktes die doppelte molare Menge von  
frisch destilliertem Anilin, so erfolgt momentan Ausscheidung

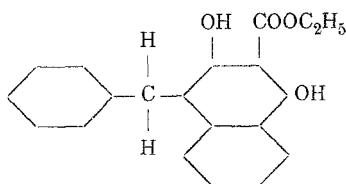
von Anilinchlorhydrat. Man muß das ausgeschiedene Anilinchlorhydrat mit Benzol gut auskochen, denn es schließt eine größere Menge des Amins ein. Nach öfterem Umkrystallisieren aus trockenem Benzol bleibt der Schmelzpunkt konstant bei 149°, doch fällt er leicht wieder unter diese Temperatur, was M. Rebek<sup>1</sup> bei dem analogen 1-Anilido-*p*-Xylyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3 auch beobachtet hat. Das schön krystallisierte, hellgelbe Produkt ist in Benzol und Chloroform gut löslich; in Alkohol weniger, in Äther und Ligroin schlecht löslich.

- I. 0·1006 *g* Substanz gaben 0·2797 *g* CO<sub>2</sub> und 0·0507 *g* H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1024 *g* Substanz gaben 0·2839 *g* CO<sub>2</sub> und 0·0511 *g* H<sub>2</sub>O.  
 III. 0·1370 *g* Substanz gaben 3·75 *cm*<sup>3</sup> N bei 22° und 745 *mm*.  
 IV. 0·2618 *g* Substanz gaben 8·65 *cm*<sup>3</sup> N bei 21° und 734 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für C <sub>26</sub> H <sub>23</sub> O <sub>4</sub> N
	I	II	III	IV	
C .....	75·83	75·61	—	—	75·54
H .....	5·64	5·58	—	—	5·62
N .....	—	—	3·02	3·61	3·38

### 1-Benzyl-2, 4-Dioxynaphtoesäureäthylester-3.



Wie zu erwarten ist, erschweren die beiden in Orthostellung zur Carboxylgruppe stehenden Hydroxyle bei sämtlichen Derivaten des 1-Chlorbenzyl-2, 4-Dioxynaphtoesäureäthylesters-3 die Verseifung. Dies zeigt sich dadurch, daß zu den entsprechenden Äthoxylbestimmungen die drei- bis vierfache Zeit, als sie sonst üblich ist, verwendet werden muß, damit Jodalkyl quantitativ abgespalten wird. Auch wurde dabei bemerkt, daß es nach längerer Pause oft zu erneutem Ausfall der Jodalkyl-Silbernitratverbindung kam.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 34, 1539 (1913).

Nach Voranstehendem ist es nun erklärlich, daß ich bei dem Versuche, das Chlorkondensationsprodukt zu verseifen, einige Zehntelgramm noch unverseiften, aber durch Jodwasserstoffsäure reduzierten Ester bekam.

Es wurde dabei wie folgt vorgegangen. 4 g Substanz lösten sich in 10  $cm^3$  Essigsäureanhydrid in der Wärme auf; zu dieser Lösung wurde portionenweise über Phosphor von Jod befreite Jodwasserstoffsäure hinzugefügt und etwas roten Phosphor, damit das bei der Reduktion frei werdende Jod zu keinen Nebenreaktionen Anlaß geben könne. Nach ungefährr zweistündigem Kochen wurde die Reaktionsmasse heiß in Wasser gegossen, auf ungefährr 500  $cm^3$  verdünnt und mit Natriumbisulfidlösung entfärbt, doch zeigte sich keine Abscheidung der erwarteten Säure. Auch teilweise Neutralisation mit Natriumcarbonat führte zu keinem Resultat. Die Hauptmenge des neuen Produktes befand sich jedenfalls in der harzigen Masse, in die der Phosphor eingebettet war. Durch Extraktion mit Äther konnte eine braune, fast schwarze Lösung erhalten werden, die, langsam der Verdunstung überlassen, eine geringe Menge gelb gefärbter Krystalle ausschied, die durch eine größere Farbenintensität gegenüber den übrigen Derivaten ausgezeichnet sind. Die Substanz zeigt sehr gute Löslichkeit in Benzol, Chloroform, Aceton, ist leicht löslich in Alkohol und Äther, in Ligroin ist sie schwer löslich. Aus Äther umkrystallisiert, schmilzt sie bei 107°.

Konzentrierte Schwefelsäure löst unter Rotfärbung, die auf Zusatz von Wasser verschwindet (Flockenausscheidung); Zusatz von konzentrierter Salpetersäure ruft gelbgrüne Färbung hervor. Die Eisenchloridreaktion ist grün, beim Erhitzen oder Stehen schlägt die Farbe in Braun um. Die Verbrennung ergab, daß der vorliegende Körper nicht das Verseifungsprodukt, sondern der reduzierte Ester ist, was auch damit übereinstimmt, daß er in Natriumcarbonat nicht löslich ist und daß er nur in geringer Menge (0·2 g) vorhanden ist. Die freie Säure konnte ich aus den entstandenen Schmierem nicht gewinnen.

I. 5·144 mg Substanz gaben 14·03 mg  $CO_2$  und 2·52 mg  $H_2O$ .

II. 4·714 mg Substanz gaben 12·87 mg  $CO_2$  und 2·37 mg  $H_2O$ .<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Diese beiden Mikroanalysen nach Pregl verdanke ich Dr. v. Fraenkel.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{20}H_{18}O_4$
C .....	74·39	74·46	74·55
H .....	5·48	5·63	5·63

### Einwirkung von Phenolen auf den 1-Chlorbenzyl-2, 4-Dioxy-naphtoesäureäthylester-3.

Versuche, das Reaktionsprodukt von Phenol auf 1-Halogenbenzyl-2, 4-Dioxy-naphtoesäureäthylester darzustellen, sind erfolglos geblieben; in benzolischer Lösung entstanden Schmierer auch bei Einwirkung der genau berechneten Menge Phenol, in ätherischer Lösung wurde selbst nach fünfständigem Erhitzen das unveränderte Chlorkondensationsprodukt zurückgewonnen, obwohl in der Lösung freie Salzsäure nachgewiesen werden konnte.

Bei sämtlichen hier angeführten Reaktionen handelt es sich um leicht umkehrbare Umsetzungen. Es ist mir gelungen, das Methoxy-, Äthoxy-Anilidoprodukt, den 1-Benzyl-2, 4-Dioxy-naphtoesäureäthylester-3-äther, durch längeres Einleiten von Halogenwasserstoff in die ätherische Lösung obgenannter Derivate in die Halogenprodukte überzuführen. Längeres Stehen unter dem Drucke des eingeleiteten Halogenwasserstoffes begünstigte die Umsetzung. Bromwasserstoff wirkt schneller als Chlorwasserstoff. Der Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, die Beilsteinreaktion auf Halogen und Glühen der Substanz im Glühröhrchen mit halogenfreiem Kalk und nachherigem Nachweis des Chlorions durch Silberchloridausscheidung erwiesen eindeutig, daß die halogenhaltigen Kondensationsprodukte rückgebildet wurden.

Zum Schlusse möchte ich auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Prof. Dr. Guido Goldschmiedt, für die liebenswürdige Förderung, die er meiner Arbeit angedeihen ließ, warmen Dank aussprechen.