

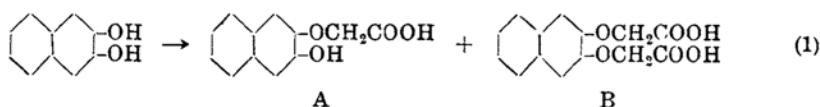
ÜBER DIE PRODUKTE DER EINWIRKUNG VON
MONOCHLORESSIGSÄURE AUF
NAPHTHOLE.

Von Rin-nosuke SHIBATA und Minoru OKUYAMA.

Eingegangen am 15. Oktober 1935. Ausgegeben am 28. März 1936.

Einleitung. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Monochloressigsäure mit β -Naphthol in Gegenwart von Kalilauge wird β -Naphthoxyessigsäure⁽¹⁾ kondensiert. In analoger Weise wirkt Monochloressigsäure auf Dioxy-naphthalin. So hat man aus 2,3-Dioxynaphthalin 2-Naphthol-3-oxyessigsäure (Formel A) vom Schmp. 153°, in farblosen Nadeln aus Wasser gewonnen, die gegenüber 2,3-Dioxynaphthalin wesentlich gesteigerte Baumwollaffinität zeigt und bei der Faser mit diazotiertem *p*-Nitranilin einen durch Schönheit ihrer Tönung hervorragenden, roten Farbstoff ergibt, der freilich in der Echtheit hinter der Naphthol-AS-Färbung zurücksteht. Dabei hat man noch eine Spur von 2,3-Naphthalindioxyessigsäure (Formel B) erhalten, aber aus 2,7-Dioxy-naphthalin, nur Mono-oxyessigsäure vom Schmp. 202–203°.

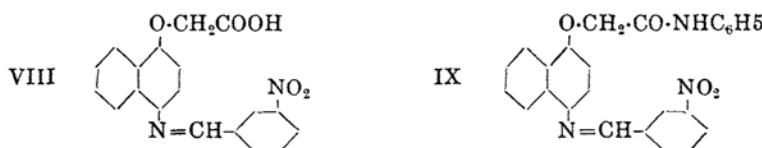
(1) F. Spitzer, *Ber.*, **34** (1901), 3191.



Verfasser hat früher bei Herrn Prof. Hans Bucherer diese Reaktion⁽²⁾ untersucht. Es handelte sich damals jedoch anfänglich darum, eine Hydroxylgruppe von Dioxynaphthalin zu besetzen, um die Reaktion mit *p*-Dimethylamino-anilin-*o*-thiosulfonsäure zu vereinfachen.

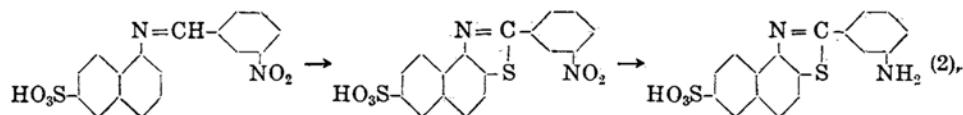
In vorliegender Arbeit wollte Verfasser weiter möglichst viele Produkte dieser Reihe synthetisieren, um den Einfluss der Oxyessigsäuregruppe des Naphthalinkerns auf die Naphthole sowie ihre Abkömmlinge in ihrer Substantivität näher unterzusuchen, wie er sich beim 2,3-Dioxynaphthalin so ausgezeichnet hat erweisen lassen.

α -Naphthol. Zunächst haben wir aus α -Naphthol folgende Verbindungen synthetisiert: I. 1-Naphthoxyessigsäure, Schmp. 193.5°, farblose Nadeln aus Benzol; II. 4-Nitronaphthyl-1-oxyessigsäure, Schmp. 217°, gelbe Nadeln aus Xylool; III. 4-Aminonaphthyl-1-oxyessigsäure-chlorhydrat, Schmp 231°, farblose Nadeln aus Äthanol, dessen freie Base: IV. Schmp. 220–225° (zers.) und farblose Nadeln zeigte; V. 4-Nitronaphthyl-1-oxyessigsäureanilid, Schmp. 181.5°, schwach gelbe Nadeln aus Alkohol; VI. 4-Nitronaphthyl-1-oxyessigsäure-1'-Naphthyl-amid, Schmp. 241°, farblose Nadeln aus Aceton; VII. 4-Aminonaphthyl-1-oxyessigsäureanilid, Schmp. 142.5°, farblose Nadeln aus Ligroin-Benzol; VIII. *m*-Nitrobenzyliden-(1)-aminonaphthyl-(4)-oxyessigsäure, Schmp. 182.5°, gelbe, lange Blättchen aus Alkohol; IX. *m*-Nitrobenzyliden-(1)-aminonaphthyl-(4)-oxyessigsäureanilid, Schmp. 217.5°, gelbe Nadeln aus Aceton und X. *p*-Nitrobenzyliden-(1)-aminonaphthyl-(4)-oxyessigsäure, Schmp. 243°, gelborange farbige Nadeln aus Aceton.

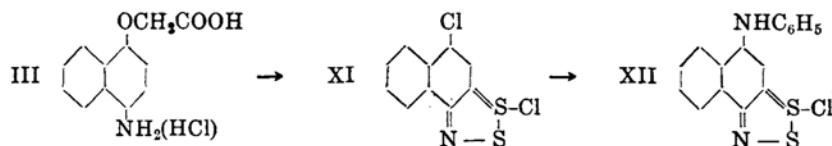


Durch die Synthese der Verbindungen II mit X wollten wir ein neues, eine Oxyessigsäuregruppe enthaltendes Thiazol gewinnen, nach dem Verfahren des D. R. P. 165 226 über Benzylidenverbindung, mit Hilfe von Schwefel und Schwefelnatrium (Gleichung 2):

(2) Näheres darüber wird vielleicht später von Herrn Prof. Bucherer veröffentlicht werden.



aber hatten gar keinen Erfolg damit. Zum selben Zweck haben wir die Verbindung III mit Schwefelchlorür nach Herz⁽³⁾ behandelt und dadurch eine gelbbraune Substanz erhalten, die mit Anilin eine in goldglänzende, tief violette Blättchen auskristallisierende Verbindung bildet. Sie hat nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{16}H_{11}S_2N_2Cl$ und stimmt in allen Eigenschaften mit dem Anilid überein, welches Vannotti⁽⁴⁾ nach Herz über Thiazthioniumchlorid des 1-Naphthylamins synthetisiert hat. Danach wirkt Schwefelchlorür auf die Verbindung III auf zwei Weisen: einerseits durch einen Ringverschluss zusammen mit der Aminogruppe zum Thiazthioniumchlorid, anderseits zugleich mit einer Kernsubstitution des Chloratoms durch Verdrängen der Oxyessigsäuregruppe:



Dieses Anilid färbt Wolle und tanningebeizte Baumwolle bordeauxrot, ganz wie ein basischer Farbstoff.

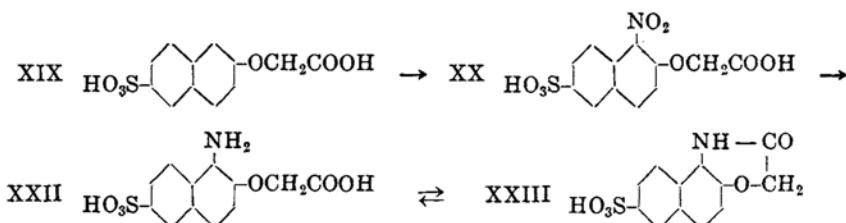
β -Naphthol. Durch Nitrierung der β -Naphthoxyessigsäure erhält man zwei Nitrokörper. Der eine, 1-Nitroverbindung XIII, gelbe Nadeln aus Eisessig vom Schmp. 191–192°, bildet das Hauptprodukt, dessen Anilid XV bei 169° schmilzt und aus Alkohol gelbe Mikrokristalle darstellt. Der andere XIV, der daneben entsteht schafft auch gelbe Nadeln aus Eisessig, welche zwischen 157 und 185° schmilzt, liefert jedoch ein ganz anderes Anilid XVI, welches aus Äthanol schwach gelbe, lange, etwas biegsame Nadeln vom Schmp. 217° darstellt. Durch Reduktion gibt der erste sowie sein Anilid ein und dasselbe Produkt XVII vom Schmp. 218–219°, welches aus Alkohol farblose Nadeln darstellt und nichts anderes als das innere Anhydrid der 1-Aminonaphthyl-2-oxyessigsäure ist, der zweite dagegen eine braungelbe Substanz XVIII vom Schmp. 187–188°, vielleicht 6-Aminonaphthyl-2-oxyessigsäure, welche aus Alkohol in Nadeln krystallisiert.

(3) Richard Herz, D.R.P. 360690 (Frdl. XIV. 908).

(4) F. Vannotti, Dissertation der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (1933).

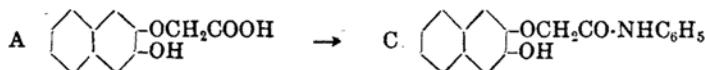
2-Naphthol-6-sulfosäure. Zunächst wendet man Schäffersche Säure als Naphthol an, um möglicherweise durch Einführung der Sulfogruppe die Anhydridbildung der 1-Aminonaphthyl-2-oxyessigsäure zu verhindern und um ferner damit auch ein Thiazol über die entsprechende Benzylidenverbindung zu synthetisieren.

2-Naphthoxyessig-6-sulfosäure XIX bildet ein Dinatriumsalz, welches aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser farblose Blättchen darstellt, wohingegen man aus der verd. Salzsäure Mononatriumsalz ohne Krystallwasser erhält. Durch Nitrierung gewann man 1-Nitrokörper XX, das Hauptprodukt und konnte aus dessen Mutterlauge ausserdem etwas 4-Nitrokörper XXI, ein Nebenprodukt in braungelben Nadeln, isolieren. Durch Reduktion gab 1-Nitrokörper XX wieder inneres Anhydrid XXIII, welches man jedoch durch Kochen mit Natronlauge in freie Oxyessigsäure XXII verwandeln kann:



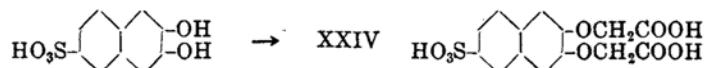
Aber es ist uns noch nicht gelungen, daraus ein Thiazol zu synthetisieren. 1-Aminonaphthyl-2-oxyessig-6-sulfosäure XXII ist diazotierbar und kuppelt sich mit β -Naphthol zu einem blaustrichigen, roten, sauren Farbstoff.

2,3-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure. Zur Erlangung der Substantivität der 2-Naphthol-3-oxyessigsäure sollte man sie weniger wasserlöslich machen. Es wäre also zweckmässiger, die Säure in ihr Anilid (Formel C) zu verwandeln:

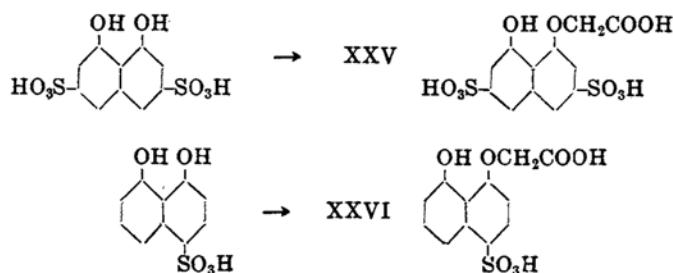


Im Gegensatz zu diesem allgemeinen Gedanken hat man zunächst 2,3-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure angenommen. Statt, wie aus 2,3-Dioxynaphthalin und Monochloressigsäure, bei Gegenwart von Soda hauptsächlich Mono-oxyessigsäure und nur spurweise Dioxoessigsäure zu bekommen, verläuft die Reaktion mit 2,3-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure gerade umgekehrt. Das heisst, die entsprechende Dioxoessigsäure XXIV ist das einzige Produkt. Man konnte dies nicht verhindern, weder durch Anwendung von weniger Soda, noch durch sonstigen milderer Kondensationsverfahren, z.B. Natriumacetat statt Soda und niedrigerer Temperatur. Dioxoessigsäure XXIV hat Kupplungsfähigkeit, obwohl die so gewonnenen Azofarbstoffe wegen ihres unschein-

baren, hellorangen Farbtons technisch wertlos sind. Beide sind vielleicht die Folge des Vorhandenseins der Sulfogruppe in 6-Stellung.



1,8-Dioxynaphthalin-sulfosäure. Nächst der 2,3-ortho-Stellung hat man die 1,8-peri-Abkömmlinge untersucht. Als Einwirkungsprodukt der Monochloressigsäure auf die Chromotropsäure in Gegenwart von Soda entsteht allein die entsprechende Mono-oxyessigsäure XXV, deren Mononatriumsalz in farblosen Nadeln aus Wasser krystallisiert.



Sie kuppelt sich mit dem diazierten *p*-Nitranilin zu einem roten Azofarbstoff, der als Säurefarbstoff Wolle in einem klaren, leuchtend roten Farbton färbt.

Auf dieselbe Weise gewinnt man aus Dioxynaphthalin-sulfosäure S auch nur eine Monoxyessigsäure XXVI, die aus Wasser in farblosen Nadeln krystallisiert und sich mit dem diazierten *p*-Nitranilin zu einem roten Azofarbstoffe kuppelt, der als Wollfarbstoff dient.

In beiden Fällen wurde durch Einführung einer Oxyessiggruppe der Farbton der Farbstoffe mit der Veränderung des ursprünglich blaustrichigen Rots in klares, reines Rot beeinflusst. Das Verhalten der Farbstoffe gegen die Metallbeize wurde so beeinflusst, dass die Farbveränderung durch Nachbehandlung augenscheinlich schwächer wurde.

Diese Untersuchung ist noch im Gang, aber vorliegende Mitteilung möchten wir doch hier bringen, als einen kleinen Beitrag zur Festschrift für unseren hochverehrten Professor Dr. Rikō Majima, und dabei ihm auch hier unsre besten Glückwünsche aussprechen.

An dieser Stelle sagen wir auch der Japanische Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaft und Industrie für ihre grosszügige Unterstützung unsern verbindlichsten Dank.

Beschreibung der Versuche.

I. α -Naphthol. (1) *α -Naphthoxyessigsäure.*⁽¹⁾⁽⁵⁾ 20 g. α -Naphthol wurde in 72 g. Kalilauge (1:2) gelöst. Nach Verdünnen mit 200 c.c. Wasser wurde die Lösung bei 100° unter Umrühren erhitzt, wobei man innerhalb von etwa 2 Stunden eine Lösung von 19 g. Monochloressigsäure in 90 c.c. Wasser langsam zufliessen lässt. Nach vollständigem Eingetropfen der Lösung wurde alles noch eine halbe Stunde lang erwärmt. Den Reaktionsendpunkt erkennt man, wenn die Kupplungsfähigkeit verschwindet. Nach beendet Reaktion wurde das Gemisch abgekühlt und mit verd. Salzsäure deutlich sauer auf Lackmuspapier angesäuert, woraufhin Oxyessigsäure ausschied. Man saugt die Niederschläge ab, wäscht mit kochendem Wasser, trocknet und löst alles in 80 c.c. Alkohol. Nach dem Entfärbeln mit Tierkohle lässt man die Lösung in 160 c.c. Wasser einfliessen, worauf die Säure in farblosen Säulchen auskristallisiert. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol zeigte das reine Präparat den Schmp. 193.5°. Die Ausbeute betrug 20–25 g. α -Naphthoxyessigsäure ist leicht löslich in Äthanol, Methanol, Äther, Aceton, Essigester sowie Toluol und ein wenig löslich in Benzol sowie Schwefelkohlenstoff. Sie hat keine Kupplungsfähigkeit.

(2) *4-Nitronaphthyl-1-oxyessigsäure.*⁽¹⁾⁽⁵⁾ 17 g. α -Naphthoxyessigsäure in 60 c.c. Eisessig wurden bei 20–30° mit 26 c.c. Salpetersäure von 40° Bé nitriert. Man saugt die so gewonnene gelbe Paste ab und wäscht sie mit Eisessig, danach mit Wasser aus, trocknet und kristallisiert sie aus Eisessig um. Schöne gelbe Säulchen vom Schmp. 215°–216°. Die Ausbeute betrug 15 g. Nach dem Umkristallisieren aus Xylool Schmp. 217°. Sie ist leicht löslich in Äthanol, Methanol, Aceton, Eisessig sowie Essigester und ein wenig in Äther, Benzol, Toluol, Xylool sowie in Wasser.

(3) *4-Aminonaphthyl-1-oxyessigsäure.*⁽¹⁾ 5 g. feinpulveriger Nitrokörper in 40 c.c. Eisessig wurden bei 100–110° mit 8 g. Zinnpulver und 20 c.c. konz. Salzsäure reduziert, nach Beendigung der Reaktion mit 400 c.c. heissem Wasser verdünnt und heißfiltriert. Man entfernt das in die Lösung übergegangene Zinn mittels Schwefelwasserstoff und engt das Filtrat unter verminderter Druck ein, wodurch man Chlorhydrat des Aminokörpers in farblosen Nadeln vom Schmp. 230° (zers.) gewinnt. Die Ausbeute betrug 4.1 g. Die freie Base kann man aus der alkalischen wässerigen Lösung durch Ansäubern mittels Essigsäure isolieren. Nach Umkristallisieren aus Äthanol zeigt die reine, freie Base den Schmp. 220–225° (zers.) und stellt farblose Nadeln dar.

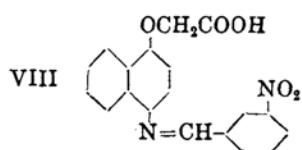
Behandelt man die Salzsäurelösung des Aminokörpers mit Natriumnitrit, so tritt eine blaue Farbe⁽⁶⁾ auf. Der diazotierte Aminokörper kuppelt sich mit β -Naphthol zu einem violettroten Azofarbstoff.

Der Aminokörper ist in verd. Alkalien leicht löslich, aber kaum in verd. Mineralsäure und ein wenig löslich in heissem Wasser, in organischen Lösungsmitteln aber meistens nicht löslich, jedoch in Essigester wieder ziemlich leicht löslich. Für Analyse wurde die Substanz über Benzylidenverbindung (Formel VIII) gereinigt. (Gef.: N, 5,55. Ber. für $C_{12}H_{12}NO_3Cl$: N, 5,53%).

(4) *m-Nitrobenzyliden-(1)-aminonaphthyl-(4)-oxyessigsäure.* Durch 2-stündiges Kochen von 5 g. Aminokörper in 20 c.c. verd. Natronlauge und 20 c.c. Wasser mit 4 g. *m*-Nitro-

(5) B.H. Ingham, *J. Chem. Soc.*, 1931, 895.

(6) Jacobs und Heiderbergér, *J. Am. Chem. Soc.*, 39 (1917), 2217, erklärten diese Erscheinung als einer partiellen Oxydation.



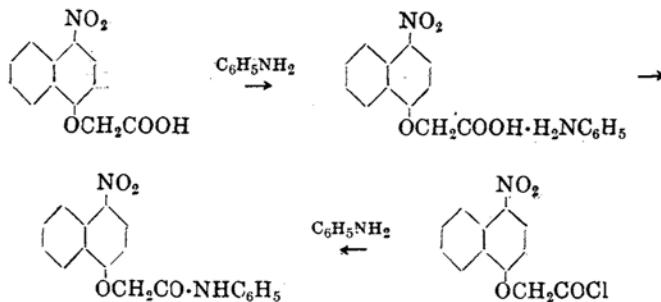
benzaldehyd scheidet die Benzylidénverbindung in gelben Blättchen aus. Zieht man den Krystallbrei aus und erwärmt ihn mit verd. Essigsäure, so erhält man die Säure im freien Zustand. Rohausbeute 4.5 g. Nach Umkristallisieren aus Alkohol zeigt sie den Schmp. 182.5°. Durch Kochen mit verd. Mineralsäure spaltet sie sich leicht in den Aminokörper und in Aldehyd. Sie ist leicht löslich in Äthanol, Methanol, Äther, Aceton, Toluol sowie Essigester und ein wenig in Benzol. (Gef.: N, 7.65. Ber. für $C_{19}H_{16}N_2O_6$: N, 7.63%).

(5) *1-Nitronaphthyl-4-oxyessigsäureanilid*. 1-Nitronaphthyl-4-oxyessigsäure wirkt durch gelindes Erwärmen leicht auf Anilin, wodurch sich eine lockere Verbindung bildet, vielleicht von der Zusammensetzung $C_{18}H_{16}N_2O_5 \cdot C_6H_5NH_2$, die so unbeständig ist, dass sie sich durch Kochen in organischen Lösungsmitteln schon abgespalten. Nach sorgfältigem Umkristallisieren aus Alkohol erhielt man aus ihr schwachgelbe, feine Nadelchen, welche bei 124–125° fast völlig schmelzen, aber gänzlich erst bei 218°.

Durch 10-stündiges Kochen einer Lösung von 2.5 g. Nitrokörper in 10 g. Anilin erhält man aber 2.5 g. Anilid vom Schmp. 181.5° in schwachgelben Nadeln, was ganz mit dem Anilid, das man über dem Säurechlorid synthetisiert hat, übereinstimmt (Mischschmelzpunkt). (Gef.: N, 9.02. Ber. für $C_{18}H_{14}N_2O_4$: N, 8.70%).

In eine Suspension von 7.5 g. gut getrockneter Nitrokörper in 80 c.c. Benzol wurden 6 g. Phosphorpentachlorid in 60 c.c. Benzol unter Umrühren langsam getropft. Nach 2-stündigem Erhitzen engt man die Benzollösung auf etwa ein Drittel des Volums ein, fügt dasselbe Volum Petroläther hinzu, und lässt alles so stehen, worauf das Säurechlorid in schwachgelben Nadeln ausscheidet. Nachdem Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin wurden 7.8 g. vom Schmp. 96° erhalten.

Durch Eintun von 2.5 g. Säurechlorid in 2.5 g. Anilin tritt sofort die Reaktion ein, wobei sich Gas und Wärme entwickeln. Man lässt sich alles durch Erhitzen lösen, fügt die dreifache Menge Alkohol hinzu, worauf das Anilid in schwachgelben Nadeln ausscheidet. Nach Umkristallisieren aus Alkohol wurden 3.3 g. vom Schmp. 181.5° erhalten. Die Reaktion verläuft also folgendermassen:



Das Anilid ist in Aceton, Nitrobenzol sowie Anilin leicht löslich und beim Kochen ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol sowie Methanol. Man kann das Anilid in Mineralsäure erwärmen, ohne dass es sich zersetzt.

(6) *1-Nitronaphthyl-4-oxyessigsäure-1'-naphthylamid*. Aus 2 g. α -Naphthylamin in 10 c.c. Alkohol und 2.5 g. Säurechlorid wurde 2.5 g. Naphthylamid gewonnen. Nach

Umkristallisieren aus Aceton fast farblose Nadeln vom Schmp. 241°, welche in Wasser, verd. Säure u. Alkalien beständig sind. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln wenig löslich. (Gef.: N, 7.67. Ber. für $C_{22}H_{16}N_2O_4$: N, 7.52%).

(7) *1-Aminonaphthyl-4-oxyessigsäureanilid*. 1.4 g. 1-Nitronaphthyl-4-oxyessigsäureanilid in 90 c.c. Alkohol wurde mit 2 g. Zinnpulver und 7 c.c. konz. Salzsäure reduziert. Nach weiterem 30 Minuten langen Erhitzen filtriert man heiss und kühl das farblose Filtrat ab; dann scheidet das Zinndoppelsalz aus, das man mit verd. Natronlauge behandelt. Die so ausgeschiedene Base wurde mit Äther aufgenommen. Nach Eindampfen des Äthers wurde 1.1 g. Base vom Schmp. 136° erhalten. Nach Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin Schmp. 142.5°. Es stellt etwas rötlich gefärbte, weisse Nadeln dar, welche in Aceton leicht und in Methanol, Äthanol, Äther, Benzol, Toluol und verd. Essigsäure beim Kochen löslich sind, wobei es den Lösungen eine schwach violette Fluoreszenz sich verleiht. (Gef.: N, 9.83. Ber. für $C_{18}H_{16}N_2O_2$: N, 9.58%).

(8) *m-Nitrobenzyliden-(1)-aminonaphthyl-(4)-oxyessigsäureanilid*. Durch 30 Minuten langes Erhitzen einer Alkohollösung von 0.25 g. Aminokörper (VII) und 0.25 g. *m*-Nitrobenzaldehyd bekam man 0.4 g. Benzylidenverbindung vom Schmp. 216°.

Nach Umkristallisieren aus Aceton, Schmp. 217.5°, schöne gelbe Nadeln, welche in Aceton, Benzol, Toluol und Essigester beim Kochen leicht löslich und in Methanol, Äthanol und Äther nur ganz wenig löslich sind. In verd. Mineralsäure verseifen sie sich leicht. (Gef.: N, 9.69. Ber. für $C_{25}H_{19}N_3O_4$: N, 9.88%).

(9) *p-Nitrobenzyliden-(1)-aminonaphthyl-(4)-oxyessigsäureanilid*. Aus 1-Aminonaphthyl-4-oxyessigsäureanilid und *p*-Nitrobenzaldehyd wurde durch einstündiges Kochen ihrer Alkohollösung die entsprechende *p*-Nitrobenzylidenverbindung synthetisiert; goldgelbe Nadeln vom Schmp. 243° aus Aceton. (Gef.: N, 9.89. Ber. für $C_{25}H_{19}N_3O_4$: N, 9.88%).

(10) *Einwirkung des Schwefelchlorurs auf 1-Aminonaphthyl-4-oxyessigsäure*. In eine Suspension von 2 g. gut getrockneten gepulverten Chlorhydrats der 1-Aminonaphthyl-4-oxyessigsäure (Formel III) in 50 c.c. wasserfreiem Benzol wurden 2 g. Chlorschwefel in 50 c.c. wasserfreiem Benzol innerhalb von 2 Stunden bei 40° getropft. Danach wurde die Temperatur allmählich auf 85° gesteigert. Nach 10 stündigem Erhitzen unter stetigem Umrühren und Luftfeuchtigkeitabschluss wurde das gesamte Gemisch abgekühlt. Man saugt die Niederschläge ab, wäscht mit Benzol aus und trocknet im Vakuum. Die Rohausbeute beträgt 2 g. Dieses Thiazthoniumsalz hat keinen Schmp. und kein Lösungsmittel. Mit Anilin stellt es ein Anilid dar; z.B. werden 4 g. davon in eine Lösung von 6 g. Anilin und 10 g. Eisessig langsam getan. Erst dieses Gemisch löst sich und färbt sich blutrot. Bald aber scheidet das Anilid in goldglänzenden, rotbraunen Blättchen aus. Nach einige Stunden langem Stehenlassen verdünnt man es mit 20 c.c. eines aus 20 c.c. Eisessig, 20 c.c. Wasser und 30 c.c. 2 N Salzsäure bestehenden Säuregemisches, filtriert dies dann ab, wäscht mit dem Säuregemisch aus und trocknet alles im Vakuum über Ätznatron. Die Rohausbeute beträgt 3.5 g. Zur Analyse wurde es aus einem Säuregemisch, das aus 160 c.c. 2 N Salzsäure und 200 c.c. 2 N Eisessig bestand, umkristallisiert. Aus der anfänglichen Mutterlauge wurde 0.6 g. 1-Aminonaphthyl-4-oxyessigsäure zurückgewonnen. (Gef. für Anilid XII: C, 58.25; H, 3.68; N, 8.62; S, 19.02; Cl, 10,66. Ber. für $C_{16}H_{11}N_2S_2Cl$: C, 58.10; H, 3.33; N, 8.47; S, 19.36; Cl, 10.74%).

II. *β-Naphthol*. (11) *2-Naphthoxyessigsäure*. Aus 5 g. *β*-Naphthol und 7 g. Mono-chloressigsäure in Gegenwart von 27 g. Kalilauge (1:2) wurden nach Spitzer⁽¹⁾ 6-7 g. rohe 2-Naphthoxyessigsäure gewonnen. Man löst sie in verd. Ammoniak, verdünnt sie mit

Wasser auf 500 c.c. und filtriert sie. Man schüttelt das Filtrat mit Äther, um das unveränderte β -Naphthol zu trennen. Man säuert die wässrige Lösung mit konz. Salzsäure an, filtriert die abgeschiedenen Niederschläge und wäscht sie mit Wasser. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser wurden 5 g. reine Naphthoxyessigsäure vom Schmp. 156° erhalten. Aus dem Ätherabfalle wurde 0.7-0.8 g. Naphthol zurückgewonnen.

(12) *Einwirkung der Salpetersäure.* 2-Naphthoxyessigsäure wurde ganz genau nach Spitzer nitriert. Man erhält aus 24 g. Oxyessigsäure 26.7 g. rohes Nitroprodukt vom Schmp. 161-181°. Nach 2-maligem Umkristallisieren aus Eisessig zeigte die reine 1-Nitro-2-naphthoxyessigsäure den Schmp. 191-192°. Sie stellt gelbe Nadeln dar, die in Äther und Benzol bei Zimmertemperatur und in Äthanol und Eisessig durch Kochen löslich sind. Es gibt mit Anilin ein Anilid vom Schmp. 169°, Spitzer hat dagegen 139° angegeben.

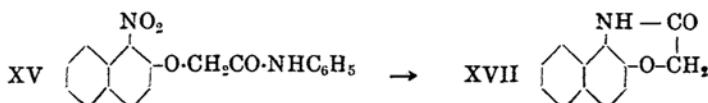
Aus der Mutterlauge beim Umkristallisieren wurde das zweite Produkt vom Schmp. 157-185° isoliert. Das ist ein isomerer Körper, der ein anderes Anilid vom Schmp. 217° ergibt.

(13) *Anilid des Nitrokörpers.* (A) Durch 10 Minuten langes Erwärmen bei 150-160° einer Lösung von 5 g. 1-Nitronaphthyl-2-oxyessigsäure (Schmp. 185-192°) in 10 g. Anilin wurden 3.9 g. Anilid vom Schmp. 168.5-171° gewonnen. Nach Umkristallisieren aus Alkohol zeigte die reine 1-Nitronaphthyl-2-oxyessigsäureanilid den Schmp. 169°, was mit dem über Säurechlorid synthetisierten Präparat ganz identisch ist. Sie ist löslich in heissem Äthanol und Anilin. (Gef.: N, 9.00. Ber. für $C_{18}H_{14}O_4N_2$: N, 8.69%).

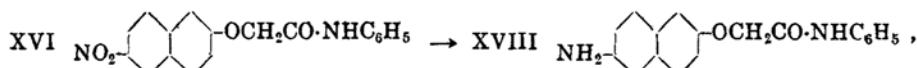
(B) Anderseits wurde durch 20 Minuten langes Erhitzen einer Lösung von 8.2 g. des Produkts vom Schmp. 157-185° in 50 g. Anilin 2.1 g. Anilid vom Schmp. 213-218° erhalten. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol gab das neue Anilid schwachgelbe, lange Nadeln vom Schmp. 217°. Nach der Analyse ist es auch ein Anilid eines Mononitrokörpers. (Gef.: N, 9.05. Ber. für $C_{18}H_{14}O_4N_2$; N, 8.69%).

Daraus erhellt dass das zweite Produkt aus einem isomeren Mononitrokörper bestand.

(14) *Reduktion des Anilids.* (A) 2 g. Anilid in 150 c.c. Alkohol wurden mittels 3 g. Zinnpulver und 8 c.c. konz. Salzsäure behandelt. Nach 15 Minuten langem Kochen filtriert man heiss und fügt 100 c.c. Wasser hinzu. Das Produkt wurde mit Äther aufgenommen, nachdem man alles mit Natronlauge alkalisch gemacht hat. Verdampft man den Äther und kristallisiert den Rückstand aus Äthanol um, so gewinnt man 0.5 g. farblose Nadeln vom Schmp. 218-219°, was mit dem inneren Anhydrid der 1-Aminonaphthyl-2-oxyessigsäure identisch ist (Mischschmelzpunkt). Das Anilid wurde also zerstört.



(B) Aus dem Anilid des isomeren Nitrokörpers konnte man aber in derselben Weise leicht den entsprechenden Aminokörper gewinnen, der aus Alkohol gelbbraune Nadeln vom Schmp. 187-188° darstellt:



wobei die Stellung der NO_2 - und der NH_2 -Gruppe fraglich ist. (Gef.: N, 9.75. Ber. für $C_{18}H_{16}O_2N_2$: N, 9.58%).

III. Schäffersche Säure. (15) *2-Naphthoxyessig-6-sulfosäure.* Aus 20 g. 2-Naphthol-6-sulfosaurem Natrium, 10 g. Monochloressigsäure, 8.4 c.c. Natronlauge (40° Bé) und 100 c.c. Wasser wurden 22 g. 2-Naphthoxyessig-6-sulfosaures Natrium erhalten, dessen Dihydrat glänzende weisse Tafeln darstellt. (Gef.: Na, 12.60; H₂O (Trocknen beim Xylolsiedepunkt über P₂O₅ in Vakuum), 9.89. Ber. für C₁₂H₈O₆NSNa₂ · 2H₂O : Na, 12.70; H₂O, 9.94%. Gef. für getrocknete Subst.: Na, 14.04. Ber. für C₁₂H₈O₆NSNa₂ : Na, 14.11%).

Nach Umkristallisieren aus verd. Salzsäure erhält man Mononatriumsalz, welches krystallwasserfrei ist. (Gef.: Na, 7.40. Ber. für C₁₂H₈O₆NSNa : Na, 7.56%).

(16) *1-Nitronaphthyl-2-oxyessig-6-sulfosäure.*⁽⁷⁾ In 15 c.c. Salpetersäure ($D = 1.397$) wurde 5 g. 2-Naphthoxyessig-6-sulfosaures Natrium bei 20° getan. Nach weiterem 12-stündigen Umrühren bei $15-20^{\circ}$ wurden der nitrierten Masse 30 g. Eiswasser zugefügt. Man neutralisiert sie bei Kälte mit etwa 25 c.c. Natronlauge (40° Bé), versetzt sie mit 25 c.c. gesättigter Kochsalzlösung, lässt sie über Nacht stehen und saugt die dann ausgeschiedenen Niederschläge ab. Nach 5-maligem Umkristallisieren aus Wasser gewinnt man 4 g. 1-Nitrokörper in gelben Nadeln. (Gef.: Na, 12.45; N, 3.62. Ber. für C₁₂H₇O₈NS Na₂ : Na, 12.64; N, 3.77%).

Ausserdem wurde durch Einengen des von der nitrierten Masse abgesaugten Filtrats 0.7 g. als zweite Ausbeute gewonnen. Nach dem Umkristallisieren, erst aus verd. Natronlauge, dann 5-mal aus Wasser wurde die Substanz in gelbbrauner Nadeln erhalten. Das ist ein Nebenprodukt, vielleicht 4-Nitrokörper. (Gef.: Na, 12.59; N, 3.51. Ber. für C₁₂H₇O₈NSNa₂ : Na, 12.64; N, 3.77%).

(17) *Reduktion des Nitrokörpers.* In ein siedende Lösung von 1 g. Nitrokörper in 0.5 c.c. 20%iger Essigsäure und 2 c.c. Wasser wurde 0.5 g. Eisenpulver getan. Nach 40 Minuten langem Erhitzen wurde alles abgekühlt, mit Natronlauge neutralisiert, nochmals erwärmt und filtriert, worauf 0.8 g. Aminokörper gewonnen wurde. Nach Umkristallisieren aus Wasser stellt das Produkt etwas rötlich gefärbte Blättchen dar, deren Analyse mit der Zusammensetzung des inneren Anhydrids des erforderlichen Aminokörpers übereinstimmt. (Gef.: Na, 7.52; N, 4.73. Ber. für C₁₂H₈O₆NSNa : Na, 7.64; N, 4.65%).

1 g. Anhydrid wurde in 5 c.c. Natronlauge (40° Bé) und 5 c.c. Wasser gekocht und heißfiltriert. Beim Abkühlen scheidet 1 g. 1-Aminonaphthyl-2-oxyessig-6-sulfosäure in weissen Blättchen aus. Zur Analyse wurde die Substanz einige Male in folgender Weise umkristallisiert. Man löst die Substanz in einer kleinen Menge Wasser, fügt etwas Natronlauge (40° Bé) hinzu und lässt sie in der Kälte stehen. Man saugt die ausgeschiedenen Krystalle ab und wäscht sie erst mit gesättigter Kochsalzlösung, dann mit Wasser und zuletzt mit Alkohol und trocknet sie. Nach der Analyse entsteht sie aus Dinatriumsalz. (Gef.: Na, 13.15; N, 4.13. Ber. für C₁₂H₉O₆NSNa₂ : Na, 13.49; N, 4.11%).

Durch Kochen mit Mineralsäure geht das Natriumsalz wieder in inneres Anhydrid über.

IV. Peri- u. o-Dioxynaphthalinsulfosäure. (18) *1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure.* 5 g. Chromotropsäure wurden in einer Lösung von 4.3 g. kalz. Soda und 9 c.c. Wasser gelöst, worauf man unter Umrühren allmählich innerhalb von etwa 2 Stdn. eine vorher mit Soda neutralisierte Lösung von 1.9 g. Monochloressigsäure in 9 c.c. Wasser tropft, währenddem die Temperatur im Ölbad auf etwa 100° stehen bleiben muss. Nachdem man alles hinzugefügt hat, erhitzt man eine weitere halbe Stunde bei 100° und lässt es

(7) D.R.P. 58614 (Frdl. III. 438).

abkühlen. Man krystallisiert die abgesaugten Krystalle aus verdünnter aus 20 c.c. konz. Salzsäure und 40 c.c. Wasser bestehender Salzsäure um. Die Ausbeute beträgt 2.2 g. weisse Nadeln, welche nach der Analyse Mononatriumsalz der entsprechenden Monoxyessigsäure sind. (Gef.: Na, 5.72; S, 16.01. Ber. für $C_{12}H_9O_8S_2Na$: Na, 5.75; S, 16.00%.) Aus der Mutterlauge konnte man 3 g. unveränderte Chromotropsäure zurückgewinnen. (Gef.: Na, 12.28; S, 17.40. Ber. für $C_{10}H_6O_8S_2Na_2$: Na, 12.63; S, 17.60%).

(19) *Monochloressigsäure auf 1,8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure.* 5 g. Dioxynaphthalin-sulfosäure S wurden genau nach Vorschrift (18) behandelt, wodurch man 3 g. grauweisse, rohe Monoxyessigsäure gewann. Nach Umkrystallisieren aus Wasser reine weisse Nadeln. (Gef.: S, 10.64; keine Asche. Ber. für $C_{12}H_{14}O_7S$: S, 10.78%.) Dabei betrug die unveränderte, aus dem Abfall bei der Alkoholwäsche zurückgewonnene Dioxynaphthalinsulfosäure S, 2 g. (Gef.: Na, 6.19; S, 8.84. Ber. für $C_{10}H_7O_5Na_2S \cdot 6H_2O$: Na, 6.21; S, 8.64%).

(20) *Monochloressigsäure auf 2,3-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure.* Durch Behandlung von 5.3 g. 2,3-Dioxynaphthalin-6-sulfosaurem Natron nach Vorschrift (18) wurden 5.5 g. grauweisser Niederschlag gewonnen. Nach Umkrystallisieren aus Wasser 3.8 g. reine 2,3-Dioxyessignaphthalin-6-sulfosäure in weissen Nadeln erhalten. (Gef.: S, 8.38; Na, 6.62. Ber. für $C_{14}H_{11}O_9SNa$: S, 8.46; Na, 6.10%).

*Chem. Techn. Institut d. Kaiserlichen
Universität, Sendai.*
