

560. R. Schmitt und E. Burkard: Ueber Naphtolcarbonsäuren.

(Eingegangen am 4. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Abhandlung von R. Nietzki und A. L. Guitermann¹⁾ über Naphtolcarbonsäuren veranlasst uns zur Publication folgender Notiz. Die bezüglichen Arbeiten sind von uns schon vor langer Zeit ausgeführt worden.

Die quantitative Umsetzung des trockenen Phenolnatriums durch flüssige Kohlensäure in salicylsaures Natrium²⁾ veranlasste uns, die Anwendbarkeit dieser Synthese bei α - und β -Naphtol zu studiren.

Durch Einwirkung von flüssiger Kohlensäure auf absolut trockenes α -Naphtolnatrium und nachheriges Erhitzen auf 130° im Autoclaven wird die

α -Naphtolcarbonsäure vom Schmp. 187°

gebildet, welche in ihren Eigenschaften mit der von Eller und Schaeffer³⁾ beschriebenen α -Oxynaphtoësäure vollkommen übereinstimmt. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchloridlösung blau mit einem Stich in's Grüne gefärbt. Die von Nietzki angeführte grosse Zersetzbarkeit dürfte sich aber wohl nur auf die später zu besprechende β -Säure beziehen, da doch die α -Naphtolcarbonsäure sich bei langem heftigen Kochen mit Wasser nur ganz partiell in Kohlensäure und α -Naphtol spaltet und aus Wasser, in dem sie ausserordentlich schwer löslich ist, mit unverändertem Schmelzpunkt auskrystallisirt. Da wir uns durch das angeführte Verfahren, welches gegenwärtig in der Salicylsäurefabrik Dr. von Hayden Nachfolger in Radebeul im Grossen ausgeführt wird, leicht beliebige Quantitäten dieser Säure darstellen konnten, unternahmen wir es, die Salze und Derivate derselben eingehend zu untersuchen.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_7OHCOONa$, krystallisirt aus Wasser in grossen, dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen mit 3 Molekülen Krystallwasser, aus 90procentigem Alkohol wasserfrei in gut ausgebildeten rhombischen Blättchen.

Das Ammonsaltz, $C_{10}H_7OHCOONH_4$, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus Wasser, wie auch aus verdünntem Alkohol in wasserfreien langen Nadeln.

Das Kalksaltz, $(C_{10}H_7OHCOO)_2Ca$, und das Barytsaltz, $(C_{10}H_7OHCOO)_2Ba$, zeichnen sich durch ihre Schwerlöslichkeit aus, lassen sich aber aus Wasser oder sehr verdünntem Alkohol in

¹⁾ Diese Berichte XX, 1274.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 31, 410.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 152, 277 und 291.

langen Nadeln krystallisirt erhalten. Besonders hervorzuheben ist, dass beide Salze kein Krystallwasser binden.

Das Blei- wie auch das Silbersalz sind als in Wasser äusserst schwer lösliche, mikrokrySTALLINISCHE Niederschläge charakterisirt.

Der Methylester, $C_{10}H_6OHCOOCH_3$, Schmp. 78° , und der Aethylester, $C_{10}H_6OHCOOC_2H_5$, Schmp. 49° , bilden sich bei mehrstündigem Erhitzen der Säure mit Methyl- resp. Aethylalkohol und Schwefelsäure.

Der Phenylester, $C_{10}H_6OHCOOC_6H_5$, Schmp. 96° , wird vortheilhaft nach der von R. Seiffert¹⁾ für Salol angegebenen Methode gewonnen.

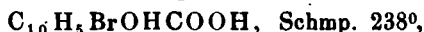
Von den Derivaten dieser Säure hat der eine von uns dargestellt und untersucht:

1. Die Acetyl- α -naphtolcarbonsäure,



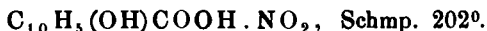
und Salze derselben.

2. Die Monobrom- α -naphtolcarbonsäure,



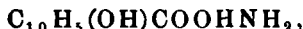
und Salze derselben.

3. Die Mononitro- α -naphtolcarbonsäure,



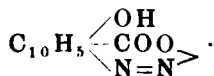
Diese liefert mit Kalk erhitzt β -Nitro- α -naphtol, erweist sich also als Meta-nitrosubstitutionsproduct.

4. Die *m*-Amido- α -naphtolcarbonsäure,

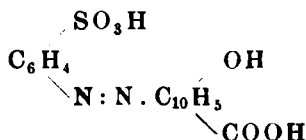


zerlegt sich vor dem Schmelzpunkt über 200° .

5. Die *m*-Diazonaphtolcarbonsäure,



6. Die *p*-Azo-sulfonylbenzol- α -naphtolcarbonsäure,



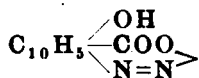
Letztere giebt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von Zinnchlorid eine

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1355.

7. Amido- α -naphtholcarbonsäure, die sich kaum von der obigen als Metasubstitution aufgefassten Amidosäure unterscheidet. Sie zersetzt sich wie diese vor dem Schmelzpunkt oberhalb 200°.

In Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie ausserordentlich schwer löslich, ausgenommen in verdünntem Alkohol, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, und wird aus dieser Lösung durch Einleiten von Salzsäure, aber ohne diese zu binden, in farblosen, gut ausgebildeten prismatischen Nadeln gefällt.

Durch salpetrige Säure wird auch diese Verbindung in die Diazosäure,



übergeführt, welche sich der entsprechenden Metaverbindung analog verhält.

Der einzige wesentliche Unterschied, der zwischen den beiden Säuren festgestellt werden konnte, besteht in den verschiedenen Schmelzpunkten der aus den beiden Amidosäuren dargestellten Acetylverbindungen. Die acetylierte *m*-Amido- α -naphtholcarbonsäure schmilzt bei 185°; die entsprechende Paraverbindung bei 195°.

Bei Einwirkung von flüssiger Kohlensäure auf trockenes β -Naphtholnatrium und Erhitzen im Autoclaven auf 130° ist die Gewichtszunahme beinahe die theoretische. Bei der Aufarbeitung des Natriumsalzes auf freie Säure hat man aber stets erhebliche Verluste, bedingt durch die ausserordentlich grosse Zersetzbarkeit der gebildeten

β -Naphtholcarbonsäure.

Sie schmilzt bei raschem Erhitzen bei 156—157°; bei langsamem Erhitzen beginnt schon bei 124—128° eine regelmässige Kohlensäureentwicklung; quantitativ findet der Zerfall in β -Naphthol und Kohlensäure bei längerem Kochen mit Wasser statt.

Zur Trennung der Säure vom β -Naphthol behandelt man das Gemenge in der Kälte mit kohlensaurem Ammon und fällt mit Salzsäure. Beim Umkrystallisiren der β -Säure aus Alkohol ist die Temperatur nicht über 30—40° zu steigern, sonst tritt Kohlensäureentwicklung ein.

Die Eigenschaften dieser β -Naphtholcarbonsäure¹⁾ stimmten in ihrem Verhalten vollständig überein mit der von G. Kauffmann²⁾ beschriebenen, durch Oxydation des β -Naphthaldehyds dargestellten β -Oxynaphtoësäure.

Die Salze sind etwas beständiger als die freie Säure.

¹⁾ Diese Säure wird jetzt auch im Grossen in der Salicylsäurefabrik Radebeul dargestellt.

R. Schmitt.

²⁾ Diese Berichte XV, 804.

Wir haben dargestellt und analysirt:

Das Ammonsalz, $C_{10}H_6OHCOONH_4$, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und in gelben Nadeln krystallisirt.

Das Kalksalz, $(C_{10}H_6OHCOO)_2Ca$, das Barytsalz, $(C_{10}H_6OHCOO)_2Ba$, und das Silbersalz, $C_{10}H_6OHCOOAg$, welche von den entsprechenden Salzen der α -Naphtholcarbonsäure wenig verschieden sind.

Der Aethylester, $C_{10}H_6OHCOOC_2H_5$, Schmp. 55° , der Methylester, $C_{10}H_6OHCOOCH_3$, Schmp. 76° , wurden erhalten bei längerem Stehenlassen des Natriumsalzes der Säure mit Jodäthyl resp. Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung dieser Säure rein blau.

Unsere Versuche, mittels der Kolbe'schen Salicylsäuresynthese zu einer β -Oxynaphtoësäure zu gelangen, blieben bei Temperaturen von $100-130^\circ$ erfolglos, wie dies auch schon Schaeffer¹⁾ festgestellt hat.

Bei höherer Temperatur erhielten wir in geringer Menge eine Oxycarbonsäure und als wir die Temperatur bis $280-290^\circ$ steigerten, absorbirte das feingepulverte β -Naphtholnatrium sehr rasch Kohlensäure unter Naphtholabspaltung. Nachdem die Kohlensäure nicht mehr absorbirt wurde, liessen wir das Reactionsproduct im Kohlensäurestrom erkalten. Letzteres erwies sich als ein Gemenge von Naphthol, unzersetztem Naphtholnatrium und dem Natriumsalz der Oxycarbonsäure.

Die Trennung gelang in leichter Weise durch Anwendung von kohlensaurem Ammon.

Die auf beschriebene Weise dargestellte β -Naphtholcarbonsäure zeichnet sich durch ausserordentliche Beständigkeit aus. Sie schmilzt unzersetzt bei 216° ; krystallisirt aus Wasser in prachtvoll glänzenden rhombischen, gelbgefärbten Blättchen. Sie ist wenig löslich in heissem, fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Toluol, Benzol und Chloroform, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung der Säure blau. — Sie ist von den drei bekannten β -Naphtholcarbonsäuren entschieden verschieden. W. Harmsen erwähnt²⁾ die Darstellung einer β -Oxynaphtoësäure unter obigen Verhältnissen, charakterisirt aber die Säure nicht.

Wir behalten uns vor, auch diese Säure näher zu untersuchen und werden in Kurzem in einer ausführlichen Abhandlung eingehend die aufgeführten 3 Naphtholcarbonsäuren und ihre Stellung zu den anderen 4 bekannten Naphtholcarbonsäuren besprechen.

Dresden, im September. Organisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 152, 291.

²⁾ D. R.-P. 22707.