

**488. F. Anselm und F. Zuckmayer: Ueber einige Derivate der Naphtalsäure.**

(Eingegangen am 23. November).

Vor einigen Jahren hat der Eine von uns im Genfer Universitätslaboratorium (vergl. darüber Graebe, Gfeller, diese Berichte 25, 652), ein Verfahren zur Darstellung der 1.8-Napthalindicarbonsäure ausgearbeitet, wonach man die bis dahin nur schwer zugängliche Säure in quantitativer Ausbeute bei der Oxydation von Acenaphthen erhält<sup>1)</sup>.

Graebe und Gfeller<sup>2)</sup> haben dieses Verfahren vereinfacht. Nach ihrer Methode haben wir die zu unseren Versuchen nötige Menge Naphtalsäure dargestellt.

Substitutionsprodukte der Naphtalsäure sind ausser der von Quincke<sup>3)</sup> erwähnten Nitrosäure unseres Wissens nicht bekannt. Wir haben daher zur Charakteristik der Naphtalsäure einige weitere Derivate derselben dargestellt und näher untersucht.

*I. Naphtalmonosulfosäure.*

Gewöhnliche conc. Schwefelsäure wirkt auf Naphtalsäure oder deren Anhydrid selbst bei höherer Temperatur nicht ein. Sulfuration tritt erst dann ein, wenn man rauchende Schwefelsäure von mindestens 25 pCt. abdestillirbarem Anhydrid anwendet. 5 Theile Naphtalsäureanhydrid werden in 30 Theilen rauchender Schwefelsäure von 25 pCt. Anhydrid gelöst und auf 90—95° erwärmt. Nach circa 30 Minuten ist ein Tropfen des Reactionsgemisches in Wasser vollkommen löslich und die Reaction beendigt. Das Ganze giesst man alsdann auf das gleiche Gewicht zerstossenes Eis. Die Sulfosäure scheidet sich alsbald quantitativ aus und wird durch Abnutschen von der überschüssigen Schwefelsäure getrennt. Sie krystallisiert aus Wasser in grossen, farblosen Prismen.

Zur Reindarstellung wurde sie in das Baryumsalz verwandelt, dieses mit Schwefelsäure zersetzt und die Säure durch wiederholtes

<sup>1)</sup> Dieses Verfahren, das seiner Zeit nicht veröffentlicht wurde, gleich wie die Reindarstellung des Anhydrids durch Krystallisation der Säure aus conc. heißer Sulpetersäure, hat G. F. Jaubert, dem in Genf meine Arbeit zur Verfügung stand, in der *Gazetta chemica* G. 25 [1], 246 veröffentlicht, ohne zu erwähnen, dass das Verfahren von mir herrührt. Die Folge war, dass meine Angaben unter seinem Namen in Beilstein's Handbuch übergingen.  
Anselm.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 654. Ann. d. Chem. 276, 1—20.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 21, 1460.

Krystallisiren gereinigt. Eine Schwefelbestimmung nach Carius zeigte, dass eine Monosulfosäure vorlag.

0.230 g (wasserfrei) Sbst.: 0.182 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H. Ber. S 10.81. Gef. S 10.8.

Die Säure ist vollkommen weiss, zieht aus der Luft begierig Wasser an und zerfliesst. Beim Erhitzen schmilzt sie bei 198° und geht dabei in das Anhydrid über. Derselbe Uebergang findet statt beim Krystallisiren der Säure aus Alkohol und Eisessig, in welchen Lösungsmitteln sie ziemlich schwer löslich ist.

Die Salze sind alle farblos und mit Ausnahme des Bleisalzes alle in Wasser löslich. Das Baryum- und Calcium-Salz krystallisiren mit je 1 Molekül Krystallwasser in zu Büscheln vereinigten Nadeln. Das Natrium- und Kalium-Salz krystallisiren mit je 1½ Molekül Krystallwasser.

0.256 g der freien Säure (mit CuO u. Bleichromat verbrannt): 0.455 g CO<sub>2</sub>, 0.072 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 48.64, H 2.7.

Gef. C 48.93, H 3.12.

0.230 g Anhydrid (ebenso verbrannt) 0.440 g CO<sub>2</sub>, 0.051 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 51.79, H 2.13.

Gef. C 52.17, H 2.17.

### *11. Nitronaphthsäureanhydrid.*

Eine Nitronaphthsäure wurde zuerst von Quincke<sup>1)</sup> beschrieben. Er erhielt dieselbe in geringer Menge bei der Oxydation von Acenaphthen mit verdünnter Salpetersäure. Es wurde versucht, diesen Körper durch Nitrieren von Naphtalsäure zu erhalten. 5 g Naphtalsäureanhydrid wurden in 20 ccm Schwefelsäuremonohydrat gelöst und die Lösung auf 5° abgekühlt. Sodann wurden 1.6 g Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 (genau molekulare Verhältnisse) mit 5 ccm Schwefelsäuremonohydrat gemischt und mittels eines Tropftrichters der Lösung des Naphtalsäureanhydrids zugesetzt, und zwar so, dass die Temperatur nicht über 20° stieg. Nachdem alle Mischsäure eingetragen war, wurde unter Röhren ungefähr eine Stunde lang auf 30° erwärmt. Die Operation ist dann als beendet anzusehen. Das Reactionsgemisch wurde auf Eis gegossen, wobei sich ein gelblich-weißer Brei ausschied, der abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Zur Reinigung wurde die Eisessiglösung mehrere Minuten mit reiner Thierkohle gekocht. Aus dem Filtrat scheidet sich das Nitronaphthsäureanhydrid in schönen, stark glänzenden Blättchen ab, die auch nach nochmaligem Umkrystallisiren ihre etwas bräunliche Färbung beibehalten. In Alkohol, Benzol und Wasser ist das

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1460.

Nitronaphtalsäureanhydrid auch in der Hitze fast unlöslich. Der Schmelzpunkt dieses Körpers wurde bei  $249^{\circ}$  gefunden, während Quineke für sein Nitronaphtalsäureanhydrid  $220^{\circ}$  als Schmelzpunkt angiebt. Das Nitrosäureanhydrid löst sich in conc. Schwefelsäure mit orangerother Farbe, die beim Erwärmen unverändert bleibt; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fällt es in mikroskopisch kleinen, gelblichen Nadelchen aus.

0.3370 g Sbst.: 18 ccm N ( $26^{\circ}$ , 774 mm).

0.2086 g Sbst.: 0.4523 g CO<sub>2</sub>, 0.0434 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 59.25, H 2.05, N 5.75.

Gef. » 59.10, » 2.30, » 5.98.

Die Analysen zeigen, dass Mononitronaphtalsäureanhydrid vorliegt. Das Nitroproduct löst sich leicht in Ammoniak, und beim Erwärmen resp. Kochen scheidet sich das Imid desselben als schön krystallisirter Körper ab.

### *III. Dinitronaphtalsäureanhydrid.*

Dieser Körper wurde so erhalten, dass man eine auf zwei Moleküle Salpetersäure berechnete Menge Salpetersäure auf ein Mol.-Gew. Naphtalsäureanhydrid bei etwas höherer Temperatur einwirken liess. Es wurden 5 g Naphtalsäureanhydrid in 20 ccm Schwefelsäuremonohydrat gelöst und 4 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 mit 5 ccm Schwefelsäuremonohydrat gemischt. Der Naphtalsäureanhydridlösung wurde nun die Mischsäure mit der Vorsicht zugegeben, dass während des Einlaufens der Salpetersäure die Temperatur nicht über  $40^{\circ}$  stieg. Nachdem alle Säure eingetragen war, wurde auf  $60^{\circ}$  erwärmt und ungefähr eine Stunde diese Temperatur beibehalten. Hierauf wurde auf Eis gegossen, wobei sich eine gelbbraune Masse abschied. Dieselbe wurde auf der Saugpumpe von der Säure getrennt, mit Wasser mehrmals gewaschen und getrocknet. Die getrocknete Substanz wurde aus Toluol umkristallisiert. Aus der erkaltenen Lösung scheidet sich das Dinitronaphtalsäureanhydrid in gelblich-braunen Nadeln ab, die bei  $130^{\circ}$  getrocknet, bei einer Temperatur von  $214^{\circ}$  schmelzen. In Alkohol und Benzol ist das Dinitronaphtalsäureanhydrid wenig löslich, in Eisessig etwas mehr, in Wasser unlöslich; dagegen löst heißes Toluol grössere Mengen, die beim Erkalten sich fast vollständig abscheiden. Das Dinitronaphtalsäureanhydrid löst sich in conc. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe auf; Wasser fällt weisse Flocken aus der Lösung, die sich unter dem Mikroskop als feine Nadelchen erkennen lassen.

Die Analysen bestätigten, dass wir es mit einem Dinitronaphtalsäureanhydrid zu thun haben.

0.2978 g Sbst.: 26.4 ccm N (20°, 740 mm).

0.2648 g Sbst.: 24.2 ccm N (17°, 740 mm).

0.2169 g Sbst.: 0.3959 g CO<sub>2</sub>, 0.030 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 50.00, H 1.38, N 9.72.

Gef. » 49.79, » 1.52, • 10.43, 10.50.

#### *IV. Amidonaphthsäureanhydrid.*

Die Reduction des Nitronaphthsäureanhydrids gelingt am besten mit Eisenpulver und Salzsäure. Es wurden 20 g Nitronaphthsäureanhydrid mit wenig Wasser zu einem dicken Brei angerieben und portionsweise in ein heisses Gemisch von 70 g Eisenpulver, 70 g Wasser und 5 g Salzsäure eingetragen. Die gebildete Amidonaphthsäure wurde dem Reactionsgemisch durch Kochen mit verdünnter Natronlauge entzogen. Die erhaltene, dunkelbraune Lösung wurde kalt mit Salzsäure neutralisiert, wobei die Amidonaphthsäure sich in braunen Flocken abschied. Zur Reinigung der rohen Säure wurde folgendermaassen verfahren: Sie wurde unter Kochen in verdünnter Salzsäure gelöst, von Verunreinigungen abfiltrirt und mit der berechneten Menge Natriumacetat gefällt. Die so erhaltene Amidonaphthsäure stellt ein feines, gelbes Pulver dar, dessen Schmelzpunkt über 300° liegt.

Die Amidonaphthsäure ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, es musste deshalb von einem Umkristallisiren abgesehen werden. Die mehrmals in heißer, verdünnter Salzsäure gelöste und mit Natriumacetat gefällte Säure wurde nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser bei 120° getrocknet und zur Analyse verwandt. Die reine Amidosäure löst sich in conc. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe und blaugrüner Fluorescenz; Wasser scheidet sie aus der Lösung als gelbes Pulver ab.

Die Analyse zeigt, dass auch in diesem Fall nicht die freie Säure, sondern das Anhydrid vorliegt.

0.3071 g Sbst.: 17.85 ccm N (20°, 738 mm).

Ber. N 6.57. Gef. N 6.59.

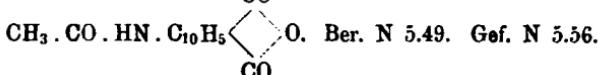
#### *Acetamidonaphthsäureanhydrid.*

Die Acetylierung des Amidonaphthsäureanhydrids gelingt leicht beim Kochen von 2 g Amidosäure mit 20 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Natriumacetat. Beim Aufgiessen des Reactionsgemisches auf Eis scheidet sich das Acetylproduct in bräunlichen Flocken ab. Dieselben lassen sich aus Eisessig umkristallisiren; man erhält nach Reinigung mit Thierkohle ein gelblich-weisses, aus feinen Nadelchen bestehendes Product. Das Acetamidonaphthsäureanhydrid

löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und Benzol, besser beim Erwärmen mit diesen Lösungsmitteln.

Sein Schmelzpunkt liegt über 300°.

0.3847 g Sbst.: 18.9 ccm N (21°, 739 mm).



#### V. Diamidonaphthalsäureanhydrid.

Die Reduction des Dinitrokörpers gelingt am besten unter Anwendung von Zinnchlorür als Reduktionsmittel. Das Product krystallisiert als farbloses Zinndoppelsalz aus der Lösung aus; doch ist es uns nicht gelungen, die freie Diamidoverbindung darzustellen.

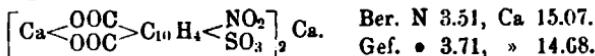
#### VI. Nitronaphthsulfosäureanhydrid.

Um die Naphtalsulfosäure zu nitrieren, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen: 5 g Naphtalsulfosäure wurden in 20 ccm Schwefelsäuremonohydrat gelöst und vorsichtig ein Gemisch von 2 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 und 5 ccm Schwefelsäuremonohydrat zugesetzt, sodass die Temperatur 40° nicht überstieg. Nach beendigtem Eintragen wurde unter stetem Umrühren auf dem Wasserbade auf 60° erwärmt, eine Stunde stehen gelassen und sodann auf Eis gegossen. Die wässrige Lösung des Reactionsgemisches wurde unter Erhitzen mit Aetzkalk bis zur alkalischen Reaction versetzt, heiß auf der Saugpumpe abfiltrirt, der Rückstand wiederholt mit heißem Wasser ausgezogen, die gesammelten Filtrate auf ungefähr 10 ccm eingedampft und von dem abgeschiedenen Kalk heiß abfiltrirt. Beim Erkalten schieden sich aus der braunrothen Flüssigkeit schöne Krystalle ab, die mehrmals aus wenig Wasser umkrystallisiert wurden. Sie stellen gelbe, derbe Krystalle dar, die, nach dem Trocknen bei 130°, analysirt wurden.

Die Analyse zeigte, dass man das Calciumsalz der Nitronaphthsulfosäure erhalten hatte.

0.5045 g Sbst.: 16.2 ccm N (17°, 746 mm).

0.4917 g Sbst.: 0.2455 g CaSO<sub>4</sub>.



#### VII. Amidonaphthsulfosäure.

Das eben beschriebene Calciumsalz wird, wie bei der Nitronaphthsäure angegeben, mit Eisen und wenig Säure reducirt. Dem Reactionsgemisch wird die Amidosäure durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge entzogen. Salzsäure fällt aus dieser Lösung unter Eiskühlung

feine, farblose Nadelchen, die sich beim Erwärmen mit Wasser lösen. Aus der Lösung scheidet sich jedoch nicht der ursprüngliche Körper aus, sondern ein gelbrother Körper, der vielleicht das Anhydrid der farblosen zweibasischen Säure darstellt.

### *VIII. Oxynaphthsulfosäureanhydrid und dessen Derivate.*

Es ist bekannt, dass man eine anhydridfreie Naphtalsäure nur unter Einhaltung gewisser Bedingungen erhalten kann, denn die Reactionswärme, die bei der Ausfällung der Säure aus ihren Salzlösungen auftritt, genügt, einen Theil derselben in ihr Anhydrid zu verwandeln. Durch den Eintritt der Oxygruppe wird diese Fähigkeit, in das Anhydrid überzugehen, noch wesentlich erhöht, und ist es überhaupt unmöglich, die Säure selbst darzustellen.

Das Oxynaphthsulfosäureanhydrid wurde durch Verschmelzen der Naphtalsulfosäure mit freien Alkalien dargestellt.

10 g naphtalsulfosaures Natrium wurden in eine Schmelze von 50 g Kalibhydrat und 1.5 g Wasser bei 180° eingetragen. Alsdann wurde die Temperatur etwa eine Viertelstunde auf 220° gehalten. Die erkaltete grünliche Schmelze wurde in Wasser gelöst und in der Kälte mit Säure fast neutralisiert, von wenig humusartiger Verunreinigung abfiltrirt und mit Salzsäure übersättigt. Aus der sauren Lösung scheidet sich nach einiger Zeit die Oxynaphtsäure als Anhydrid in gelben Nadeln vom Schmp. 287° aus; die Abscheidung kann sofort durch Erwärmen hervorgerufen werden. Das Anhydrid wurde aus Alkohol umkristallisiert. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich in schön gelben, zu Büschelchen vereinigten Nadeln aus. Aus Eisessig krystallisiert es in schönen, hellgelben, seideglänzenden Nadeln, die jedoch beim Trocknen unter Gewichtsverlust ihren lebhaften Glanz verlieren. In Wasser und Benzol ist es fast unlöslich.

Wie erwähnt, scheidet sich aus der farblosen, sauren Lösung das Anhydrid erst nach einiger Zeit, sofort beim Erwärmen aus, woraus hervorgeht, dass die Lösung die freie, in Wasser leicht lösliche Säure enthält. Bei längerem Stehen, sofort beim Erwärmen, bildet sich das in Wasser unlösliche Anhydrid, welches sich alsdann in gelben Kristallen abscheidet.

Zur Darstellung der freien Dicarbonsäure wurde wie folgt verfahren: 1 g Oxynaphtsäureanhydrid wurde in der nötigen Menge Alkali und 50 ccm Wasser gelöst und die Lösung alsdann unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Aether nimmt aus dieser Lösung die Oxydicarbonsäure leicht auf; beim Verdunsten scheidet sich aber nicht, wie gehofft, die freie Dicarbonsäure ab, sondern sie geht merkwürdigerweise hierbei in ihr Anhydrid über.

0.3922 g Substanz verloren beim Trocknen auf 130° bis zum constanten Gewicht 0.0344 g Essigsäure = 8.77 pCt. Der Gewichtsverlust entspricht einem Drittel-Molekül Krystall-Eisessig, wofür 8.54 pCt. verlangt werden. Concentrirtre Schwefelsäure löst Oxynaphtalsäure-anhydrid mit gelber Farbe, die sich beim Erwärmen nicht verändert; Wasser fällt das Anhydrid unverändert in feinen gelben Nadelchen aus.

0.1816 g Sbst.: 0.4491 g CO<sub>2</sub>, 0.0586 g H<sub>2</sub>O.

0.1984 g Sbst.: 0.4875 g CO<sub>2</sub>, 0.0582 g H<sub>2</sub>O.

0.2034 g Sbst.: 0.5018 g CO<sub>2</sub>, 0.0526 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 67.29, H 2.80.

Gef. » 67.45, 66.98, 67.25. » 3.57, 3.22, 2.85.

Das Oxynaphtalsäureanhydrid löst sich in Alkalien unter Bildung von farblosen Salzen auf; doch bemerkt man, dass beim Zugeben von Oxsäure zu Alkali zuerst ein gelbgefärbtes Salz entsteht, welches sofort in die farblose Verbindung übergeht. Die Gelbfärbung tritt deutlich hervor, wenn man statt fixen Alkalis Soda verwendet. Die Oxynaphtalsäure löst sich hierin mit intensiv gelber Farbe, die bei längerem Stehen, sofort beim Erwärmen, farblos wird.

Jedenfalls ist dieses Verhalten darauf zurückzuführen, dass zuerst das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Alkali ersetzt wird, wodurch ein gefärbtes Salz entsteht, und dann erst unter Spr engung des Anhydridringes sich das Salz der zweibasischen Säure bildet, welches farblos ist. Leider gelang es nicht, das oben erwähnte gefärbte Salz zu fassen; denn auch beim Arbeiten mit Mengen, die genau einem Molekül Kalihydrat auf ein Molekül Oxsäure entsprachen, wurde das ungefärbte basische Salz erhalten. Man muss annehmen, dass nach Sprengung des Anhydridringes das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe nicht mehr fähig ist, durch Metalle ersetzt zu werden. Wurde anstatt Kalihydrat Natriumalkoholat angewandt, so erhielt man eine gelbe Lösung des Salzes, aus der es nicht gelang, dasselbe abzuscheiden. Das neutrale Kaliumsalz, sowie das Natriumsalz der Oxynaphtalsäure bildet fast farblose Nadeln, zu deren Darstellung man am besten wie folgt verfährt. Man schlümmt Oxynaphtalsäure-anhydrid mit wenig Alkohol an und giebt bis zur alkalischen Reaction unter Kochen alkoholische Kalilauge zu. Nach einiger Zeit scheidet sich das Kaliumsalz der Oxynaphtalsäure in schönen, fast weissen Nadeln ab.

0.4077 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.2814 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>K<sub>3</sub>. Ber. K 33.81.

C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>K<sub>2</sub>. » » 25.32.

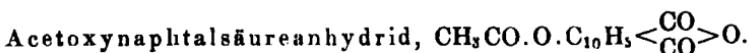
Gef. » 25.44.

Zur Aufklärung der Stellung der Hydroxylgruppe gegenüber dem Carbonylrest kann dienen, dass das Oxynaphtalsäureanhydrid sich mit den Diazoverbindungen zu Farbstoffen kuppeln lässt, woraus der

Schluss zu ziehen ist, dass die Hydroxylgruppe nicht in Orthostellung zur Carboxylgruppe steht, vielmehr der Vermuthung Raum giebt, dass sie die Parastellung eingenommen hat.

Als Analogon des Phtalsäureanhydrids bildet das Oxynaphthal-säureanhydrid kirsroth gefärbte Naphtaleine resp. Rhodamine, die vorläufig nicht weiter untersucht wurden.

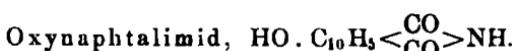
Zu dem oben beschriebenen Oxynaphthal-säureanhydrid gelangt man auch aus der bereits erwähnten Amidonaphthal-sulfosäure durch Verkochen ihrer Diazoverbindung, was den Beweis liefert, dass in dem Nitro- resp. Amido-Naphtalsäureanhydrid die Nitro- und Amido-Gruppe dieselbe Stellung einnehmen wie die Sulfo- resp. Hydroxyl-Gruppe in den betreffenden Naphtalsäurederivaten, welche wahrscheinlich die Parastellung ist.



4 g Oxynaphthal-säureanhydrid wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 5 ccm Eisessig eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Die entstandene farblose Lösung wurde auf Eis gegossen, wobei sich das Acetylproduct abschied; dasselbe wurde aus Eisessig und dann aus Essigester umkristallisiert. Es stellt einen weissen, in Blättchen krystallisirenden Körper vom Schmp. 216° dar. In Wasser ist das Acetylproduct unlöslich, in heissem Alkohol wenig, in Benzol besser löslich; aus Alkohol und Benzol scheidet es sich in Form feiner Nadelchen ab.

0.1846 g Sbst.: 0.4467 g CO<sub>2</sub>, 0.0576 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 65.62, H 3.12. Gef. C 65.98, H 3.46.



Beim Kochen des Oxynaphthal-säureanhydrids mit Ammoniak scheidet sich das Imid als gelber Körper aus. Um eine vollständige Umwandlung zu erreichen, wurde folgender Weg eingeschlagen: 5 g Oxynaphthal-säureanhydrid wurden mit 30 ccm alkoholischem Ammoniak in ein Einschlusserohr gegeben und drei bis vier Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Rohr geöffnet und die entstandene gelbe Krystallmasse von der bräunlichen Flüssigkeit getrennt. Die gelbe Substanz wurde wiederholt mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Eisessig umkristallisiert. In Wasser, Alkohol und auch Benzol ist das Imid auch in der Hitze fast ganz unlöslich.

0.3935 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 24.1 ccm N (12°, 739 mm).

0.3232 g Sbst.: 19.8 ccm N (17°, 741 mm).

Ber. N 6.57. Gef. N 7.12, 7.5.

Es stellt einen gelbgrünen, in feinen Nadelchen krystallisirenden Körper dar, der keinen Schmelzpunkt zeigt. Beim Vermischen mit

verdünnter Kalilauge bildet es ein weisses, ziemlich schwer lösliches Kaliumsalz. Es wurde noch versucht, die Hydroxylgruppe des Oxy-naphthalimids durch die Amidogruppe zu ersetzen; aber es zeigte sich, dass bei einer Temperatur von 180° und mehrstündiger Einwirkungszeit das Ammoniak nicht weiter reagirte.

#### Acetoxynaphthalimid.

Das Oxynaphthalimid lässt sich leicht mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas entwässertem Natriumacetat acetylieren. Ist ein grosser Ueberschuss von Essigsäureanhydrid angewandt, so entsteht nach halbstündigem Kochen eine klare Lösung, aus der das Acetylproduct durch Zusatz von Eis abgeschieden wird. Es krystallisiert aus Eisessig in weissen Blättchen, die in Wasser, Alkohol und Benzol unlöslich sind. Der Schmelzpunkt des Acetoxynaphthalimids liegt bei 278°.

0.2881 g Sbst.: 14.85 ccm N (19°, 739 mm).

$C_{12}O_3NH_6.CO.CH_3$ . Ber. N 5.49. Gef. N 5.87.

$C_{12}O_3NH_5.(CO.CH_3)_2$ . » » 4.71.

Die Analyse zeigt, dass ein Monoacetylproduct vorliegt, das der Formel  $C_{12}O_3NH_6.CO.CH_3$  entspricht.

#### Methyloxynaphthalimid.

6 g Kaliumsalz des Oxynaphthalimids wurden mit einer überschüssigen Menge Jodmethyl und 10 ccm Methylalkohol während sechs Stunden im Einschlussrohr auf 100° erhitzt.

Nach dem Erkalten zeigte sich die Röhre mit schönen, spießigen Krystallen angefüllt, die von der Flüssigkeit getrennt wurden. Die Krystallmasse wurde zur Entfernung etwaigen Jods mit stark verdünnter Soda-Lösung gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert, wobei jedoch nicht mehr die schönen Krystalle erhalten werden konnten, sondern sich der Methyläther in unansehnlichen, gelblich-weißen Massen abschied, die unter dem Mikroskop Krystallform zeigen.

0.3467 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 18 ccm N (24°, 744 mm).

$HO.C_{10}H_5<\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}>N.CH_3$ . Ber. N 6.16.

$CH_3O.C_{10}H_5<\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}>N.CH_3$ . Ber. N 5.87. Gef. N 5.87.

Die Analyse lässt auf ein dimethylirtes Product schliessen.

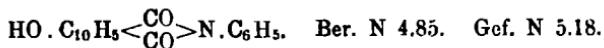
#### Oxynaphthalanilid.

5 g Oxynaphthsäureanhydrid wurden mit 25 g Anilin im Bombenrohr vier Stunden lang auf 185° erhitzt. Als man die Röhre dem Schiessofen entnahm, war in ihr das Reactionsgemisch zu einer dicken Krystallmasse erstarrt, die mit Alkohol aus dem Rohre gespült wurde. Nach wiederholtem Waschen wurden die Krystalle aus Alkohol um-

krystallisiert. Das Oxynaphthalanilid stellt gelblich-weisse, verfilzte Nadeln dar, die bei 300° noch nicht schmelzen.

Die Löslichkeit des Anilids in kaltem Eisessig ist sehr gering, bedeutend grösser ist sie in heissem; in Wasser und Benzol ist die selbe verschwindend klein.

0.3340 g Sbst.: 15.3 ccm N (18°, 732 mm).

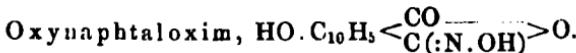


Wie zu erwarten war, liess sich das Oxynaphthalanilid mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 5 ccm Eisessig auf 1 g Anilid acetyliren. Der weisse, flockige Niederschlag, der sich beim Abscheiden mit Eiswasser bildete, wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Das Acetoxynaphthalanilid stellt weisse, lange, verfilzte Nadeln dar, die bei 212° schmelzen.

Das Acetylproduct ist leicht löslich in Benzol, heissem Alkohol und Eisessig, dagegen unlöslich in Wasser.

0.3177 g Sbst.: 13.2 ccm N (17°, 733 mm).

Ber. N 4.22. Gef. N 4.73.



Dass Hydroxylamin auf Oxynaphthsäureanhydrid einwirkt, erkennt man leicht daran, dass die Oxysäure beim Kochen mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung in ein dunkler gefärbtes Product übergeht.

2 g salzaures Hydroxylamin wurden ungefähr in 200 ccm Alkohol gelöst, 4 g Oxynaphthsäureanhydrid eingetragen und 1 g entwässertes Natriumacetat zugesetzt. Das Gemisch wurde zwei Stunden am Rückflusskühler erhitzt, wobei sich das gebildete Oxim schon fast ganz rein ausschied. Zur völligen Reinigung wurde es aus Alkohol umkristallisiert; es stellt citronengelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln dar, die keinen Schmelzpunkt zeigen.

0.3934 g Sbst.: 20 ccm N (18°, 743 mm).

0.4060 g Sbst.: 23.2 ccm N (21°, 732 mm).

Ber. N 6.11. Gef. N 5.87, 6.44.

In Wasser und Benzol ist das Oxynaphthaloxim selbst in der Hitze fast nicht löslich; in Eisessig schwer, in Alkohol etwas leichter; bei dem Erkalten scheidet es sich fast vollständig aus beiden Lösungsmitteln ab. Es löst sich in Natronlauge und Soda mit rother Farbe: Säuren fällen es daraus unverändert.

Dass durch den alleinigen Eintritt der :N.OH-Gruppe die Salze dieses Körpers so intensiv gefärbt sind, ist kaum anzunehmen, viel-

mehr ist die starke Färbung auf den als chromophore Gruppe auftretenden Anhydridring zurückzuführen, der selbst durch anhaltendes Kochen mit Alkali nicht gesprengt werden kann. Das Natrium- und Kalium-Salz sind zinnoberrote Körper, die man am besten dadurch darstellt, dass man das Oxim in Alkohol löst und der Lösung bis zur alkalischen Reaction unter Kochen alkoholische Kali- resp. Natron-Lauge zufügt. Das schön rothgefärbte Kaliumsalz fällt sofort krystallinisch aus, während sich das Natriumsalz in Form einer rothen Gallerte abscheidet.



0.1982 g Sbst.: 0.1097 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Ber. K 25.57. Gef. K 24.81.

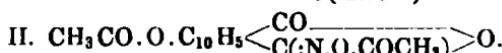
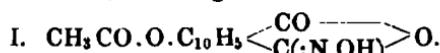
Das Kaliumsalz ist stark hygroskopisch und ausserordentlich leicht in Wasser löslich.

#### Acetoxynaphthaloxim.

Zur Acetylierung des Oxims wurde 1 g Oxynaphthaloxim mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und ebensoviel Eisessig eine Stunde lang am Rückflussküller gekocht. Man erhielt eine farblose Lösung, die auf Eis gegossen, eine flockige, weisse Masse abschied. Aus Alkohol krystallisiert, stellt das Acetoxynaphthaloxim lange, farblose Nadeln dar, die bei  $194^\circ$  schmelzen und in Alkohol, Eisessig und Benzol löslich. in Wasser dagegen unlöslich sind.

0.3032 g Sbst.: 13.5 ccm N ( $190^\circ$ , 736 mm).

Bei der Acetylierung konnten entweder eine oder zwei Acetylgruppen eingetreten sein, was folgenden Formeln entsprechen würde.



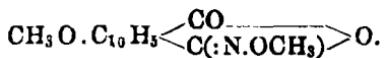
Ber. N (für I) 5.16, (für II) 4.47. Gef. N 5.05.

Der Unterschied des Stickstoffgehaltes der beiden möglichen Körper liegt innerhalb der Fehlergrenze der angewandten Methode zur Stickstoffbestimmung; eine solche Analyse kann daher keine Aufklärung verschaffen. Zur Klarlegung wurde eine Acetylbestimmung vorgenommen, indem man die Substanz mit Kalilauge verseifte, so dann mit einem Ueberschuss von Phosphorsäure versetzte und die freie Essigsäure mit Wasserdampf übertrieb. Die auf diese Art aus 1.4473 g Substanz erhaltene Essigsäure verbrauchte 94.6 ccm  $1/10$ -Normalnatronlauge, was 0.5676 g oder 39.23 pCt. Essigsäure entspricht.

Ber. (für I) Essigsäure 22.14, (für II) Essigsäure 38.33.

Aus der Analyse geht deutlich hervor, dass ein Diacetoxy-naphthaloxim vorliegt.

## Methyloxynaphthaloxim,

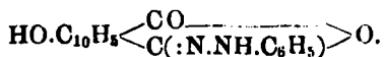


Dasselbe erhält man, indem man 3 g Kaliumsalz des Oxynaphtaloxims mit einem Ueberschuss von Jodmethyl und etwas Methylalkohol während vier bis fünf Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhre zeigten sich die Wände derselben mit schönen Krystallen bedeckt. Diese wurden der Röhre entnommen, mit Alkohol zur Entfernung des Jods mehrmals gewaschen und schliesslich aus Alkohol umkristallisiert. Das Methyloxynaphthaloxim stellt weisse, verfilzte Nadeln dar, die bei 191° schmelzen.

Benzol löst das methylirte Oxim in der Kälte fast nicht, etwas mehr in der Hitze; ebenso verhält es sich gegen Eisessig; in Wasser ist es unlöslich.

0.2358 g Sbst.: 12 ccm N (18°, 737 mm). Ber. N 5.44. Gef. N 5.65.

## Oxynaphthalphenylhydrazon,



1 g Oxynaphtalsäureanhydrid wurde mit 5 g Eisessig und 1 g Phenylhydrazin eine halbe Stunde lang am Luftkühler gekocht. Schon während des Kochens schieden sich gelbe Krystalle ab; beim Erkalten erstarrte das Reactionsgemisch zu einem dicken Krystallbrei, der abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert wurde. Das Oxynaphthalhydrazon bildet lange, dunkelgelbe Nadeln, die bei 265° schmelzen. Benzol sowohl wie Wasser lösen das Hydrazon fast nicht; Eisessig löst es in der Hitze und scheidet beim Erkalten fast alles Hydrazon in Form von Nadelchen ab.

0.2536 g Sbst.: 20.8 ccm N (11°, 744 mm). Ber. N 9.21. Gef. N 9.67.

## Methyläther des Oxynaphtalsäureanhydrids.

10 g Oxynaphtalsäureanhydrid wurden mit 20 g Jodmethyl, 70 ccm 5-proc. Natriummethylat und ebensoviel absolutem Methylalkohol während sechs Stunden in einer Champagnerflasche im Dampfbad erhitzt. Nach dem Erkalten zeigt die Flasche, neben einer bräunlichen Flüssigkeit, eine Menge kleiner Krystallchen, die sich als Jodnatrium erwiesen. Die Flüssigkeit wurde abfiltrirt und in Wasser gegossen. Hierbei scheidet sich nichts ab; erst nachdem das überschüssige Alkali durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure neutralisiert war, fiel ein gelblich-weißer Körper in reichlicher Menge aus. Derselbe löst sich schwer in Alkohol, etwas besser in Essigester,

in beiden Lösungsmitteln ist er in der Kälte unlöslich; in heissem Benzol und Eisessig ist er leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich. Er wurde mehrmals aus Essigester umkristallisiert und stellte so feine, lange, seidenglänzende, gelblich-weiße Nadeln dar, die einen Schmelzpunkt von 244° zeigten.

0.0944 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.2369 g CO<sub>2</sub>, 0.0311 g H<sub>2</sub>O.

0.1931 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.4824 g CO<sub>2</sub>, 0.0628 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 68.42, H 3.50.

Gef. » 68.44, 68.15, » 3.60, 3.57.

### Oxynaphthalsulfosäure.

Dieses Derivat der Oxynaphthalsäure wurde dargestellt, um die derselben entsprechende Dioxynaphthalsäure näher kennen zu lernen. Die Sulfuration gelingt leicht mit rauchender Schwefelsäure von 25 pCt. Anhydridgehalt bei 115—120°.

10 g Oxynaphthalsäure-anhydrid wurden in der fünffachen Menge rauchender Schwefelsäure von obigem Prozentgehalt gelöst und kurze Zeit auf circa 115° erwärmt. Nach 10 Minuten ist Alles in die Sulfosäure übergeführt. Das Reactionsgemisch wird mit Eis so verdünnt, dass eine 50-proc. Schwefelsäure resultirt, aus der die Sulfosäure sich als krystallisierte, gelblich-weiße Masse abscheidet.

Zur weiteren Reinigung wurde die Säure durch Baryumcarbonat in das Baryumsalz übergeführt, welches sich aus den eingedampften Lösungen in harten Krusten abscheidet. Wir bemühten uns vergeblich, dasselbe zu krystallisiren, schliesslich wurde es aus der wässrigen Lösung mit Alkohol abgeschieden; da die Analysen keine stimmenden Zahlen lieferten, versuchten wir das Natriumsalz rein darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde die Oxynaphthalsulfosäure in wenig Wasser gelöst und mit gesättigter Kochsalzlösung gefällt; das sich ausscheidende Salz wurde mehrere Male aus wenig Wasser umkristallisiert und so in zu Büscheln vereinigten, gelben Nadeln erhalten. Die bei 120° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse Zahlen, die zeigten, dass das saure Natriumsalz vorlag.

0.3395 g Sbst.: 0.0755 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

0.2550 g Sbst.: 0.1947 g BaSO<sub>4</sub>.



Zur Darstellung der freien Sulfosäure wurde der Weg über das Bleisalz genommen; aus der concentrirten, wässrigen Lösung kristallisiert sie auf Zusatz von Alkohol in schwach gelb gefärbten, zu Büscheln vereinigten Nadeln.

Die Sulfogruppe kann leicht wieder unter Druck bei 130° mittels 20-proc. Schwefelsäure abgespalten werden; man erhält dabei Oxynaphthsäureanhydrid von Schmp. 287°.

#### Verschmelzen der Oxynaphtalsulfosäure mit Kalihydrat.

Der Versuch wurde genau so ausgeführt, wie bei der Darstellung von Oxynaphthsäureanhydrid angegeben; es traten beim Ausfällen mit Säure auch ganz ähnliche Erscheinungen auf, es entweichen Ströme von schwefriger Säure und aus der farblosen Lösung scheiden sich mit der Zeit oder sofort beim Erwärmen gelbe Krystalle aus, die jedoch in Alkohol vollkommen unlöslich sind. Bei näherer Untersuchung zeigte es sich, dass der ausgeschiedene Körper noch Schwefel und Kalium enthielt. Da er aus keinem Lösungsmittel krystallisiert erhalten werden konnte, wurde die alkalische Lösung fractionirt gefällt und die mittlere Fraction analysirt. Es resultirten Zahlen, die darauf schliessen lassen, dass sich ein Sulfon folgender Constitution gebildet hätte.



0.131 g Sbst.: 0.0205 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

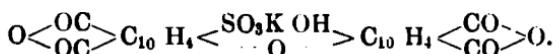
0.336 g Sbst.: (nach Carius) 0.1454 g BaSO<sub>4</sub>.

0.1702 g Sbst.: 0.3382 g CO<sub>2</sub>, 0.0410 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 52.74, H 2.01, K 7.12, S 5.86.

Gef. C 53.34, H 2.67, K 7.01, S 5.92.

Die Analysen stimmen auch auf einen Körper, der dadurch entstanden wäre, dass ein Molekül Oxynaphtalsulfosäure sich mit einem Molekül Dioxyphthaltsulfosäure unter Wasseraustritt zu folgendem Körper vereinigt hätte:



Auf jeden Fall bedarf es zur Aufklärung des Verlaufes dieser Reaction noch eines eingehenden Studiums.

Basel. Organisches Laboratorium. Prof. Nietzki.