

Der Schmelzpunkt wurde in Uebereinstimmung mit Kehrman bei 141—142° gefunden. Von dem isomeren Isochloranilsäure-methyläther unterscheidet er sich in charakteristischer Weise dadurch, dass er durch Alkalien in chloranilsaure Salze übergeführt wird.

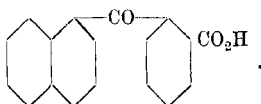
Bei diesen Versuchen bin ich aufs beste von Herrn Dr. H. Hess unterstützt worden.

VI. Ueber Naphtoylbenzoësäure;

von C. Graebe.

Die Naphtoylbenzoësäure ist wiederholt in meinem Laboratorium untersucht worden und zwar wesentlich im Zusammenhange mit Arbeiten über die Constitution des Chrysens. Verschiedene Beobachtungen, die noch nicht publicirt sind, theile ich mit, damit sie unsere Kenntnisse über diese Säure abrunden.

1-Naphtoyl-2'-benzoësäure, $C_{18}H_{12}O_3$.

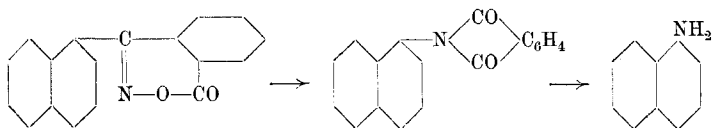


Ador und Crafts¹⁾ hatten zuerst die Säure aus Naphtalin und Phtalsäureanhydrid durch Condensation mittelst Chloraluminium dargestellt. Ich hatte dann mitgetheilt²⁾, dass sie als ein α -Derivat anzusehen ist, da sie nach Versuchen, welche Montfort³⁾ auf meine Veranlassung ausgeführt hatte, beim Schmelzen mit Alkalien neben Benzoësäure nur α -Naphtoësäure liefert. Um dieses Resultat ganz sicher festzustellen, hatte ich das Oxim der Naphtoylbenzoësäure in α -Naphtylamin übergeführt.

¹⁾ Bull. soc. chim. **34**, 531.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 826 (1896).

³⁾ J. Montfort, Dissert. Genf 1888.



Das so erhaltene Naphtylamin enthielt keine Beimengung von β -Naphtylamin.

Da Ador und Crafts bei der Einwirkung von Chloraluminium auf Phtalsäureanhydrid und Naphtalin eine sehr schlechte Ausbeute, nur 2 g aus 200 g Phtalsäureanhydrid erhielten, so hatten Montfort und ich Schwefelkohlenstoff hinzugesetzt, in gleicher Weise wurde auch von Gabriel und Colmann⁴⁾ verfahren. Dieselben erhielten aus 40 g Phtalsäureanhydrid 24 g einer bei 150° schmelzenden, also noch ziemlich unreinen Säure. Ich habe nun theils selbst, theils unter Mitwirkung meiner Praktikanten eine grosse Zahl von Darstellungen ausgeführt, um zu besseren Ausbeuten zu gelangen, doch blieben dieselben weit hinter den theoretischen zurück, während Benzol und vor allem Toluol beim Condensiren mit Phtalsäureanhydrid die entsprechenden Ketonsäuren mit sehr reichlichen, fast theoretischen Ausbeuten liefern. An roher, bei 140° schmelzender Naphtoylbenzoësäure wurden bei den meisten Versuchen dem Gewicht nach nur eben so viel wie angewandtes Phtalsäureanhydrid erhalten, während sich 182 pC. bilden sollten. Auch konnte aus der rohen Säure durch Krystallisation nie mehr wie die Hälfte in Form reiner Naphtoylbenzoësäure gewonnen werden.

Neben der Naphtoylbenzoësäure bildet sich immer und auch bei Ueberschuss von Phtalsäureanhydrid eine niedrig schmelzende Säure, die sich aus den Lösungsmitteln harzig ausscheidet. Ich hatte wiederholt versucht, aus diesem in den Mutterlaugen enthaltenen Producte eine reine Säure zu isoliren, doch gelang es nicht, sie von beigemengter Naphtoylbenzoësäure zu trennen. Den Analysen nach ist die niedrig schmelzende Säure kohlenstoffreicher. Die analytischen Resultate

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 448 (1900).

sprechen dafür, dass sie aus einem Gemenge von Naphtoylbenzoësäure mit einer vom Binaphtyl derivirenden Säure, $C_{28}H_{18}O_3$, besteht. Die Bildung einer β -Naphtoylbenzoësäure scheint niemals zu erfolgen; ich konnte das Auftreten derselben bei allen meinen Darstellungen nicht nachweisen. Die aus den Mutterlaugen erhaltenen niedrig schmelzenden Säuren lieferten beim Verschmelzen mit Aetznatron neben etwas α -Naphtoësäure nur schlecht krystallisirende Körper von höherem Kohlenstoffgehalt, aber keine β -Naphtoësäure.

Bei den Darstellungen der Naphtoylbenzoësäure wurde anfangs doppelt so viel Naphtalin wie Phtalsäureanhydrid genommen. Es ist aber zweckmässiger, keinen oder nur einen geringen Ueberschuss von Naphtalin anzuwenden, da dann weniger harzige Nebenproducte entstehen. Benutzt man genau gleiche Moleküle Naphtalin und Phtalsäureanhydrid, so enthält die Naphtoylbenzoësäure ziemlich viel Phtalsäure, doch lässt sich die Trennung leicht durch Chloroform bewirken.

Folgendes Verfahren hat sich als geeignet erwiesen. Zehn Theile Naphtalin, zehn Theile Phtalsäureanhydrid und 35 bis 40 Theile Schwefelkohlenstoff werden in einen Kolben gebracht, an dessen Hals eine seitliche, nach oben gerichtete Röhre angeblasen ist. Der Kolben wird mit einem aufsteigenden Kühler und die seitliche Röhre mittelst eines weiten Kautschukrohres mit einem Kölbchen verbunden, welches zur Aufnahme von zehn Theilen Chloraluminium dient. Man erwärmt auf dem Wasserbade und lässt nach und nach das Chloraluminium in den Kolben fallen. Dann erwärmt man noch während zwei bis drei Stunden, fügt nach dem Erkalten durch den Kühler Wasser hinzu und destillirt den Schwefelkohlenstoff ab. Die aus dem vom Chloraluminium befreiten Rückstände durch Ausziehen mit Alkali und Fällen erhaltene Säure wird am besten durch Lösen in Chloroform gereinigt. Sollte Phtalsäure vorhanden sein, was aber bei obigen Verhältnissen gewöhnlich nicht der Fall ist, so bleibt diese zurück. Man concentrirt die Lösung und lässt nach Zusatz von Benzol krystallisiren. Es wurden so zehn

Theile rohe Säure und $4\frac{1}{2}$ —5 Theile Säure von ungefähr 170° Schmelzpunkt erhalten. Reine Naphtoylbenzoësäure schmilzt bei $173,5^{\circ}$. Zur vollkommenen Reinigung lässt sie sich, nachdem die meiste harzige Säure entfernt ist, auch aus Alkohol krystallisiren.

Während die rohe Säure in Benzol, Chloroform und Alkohol sehr reichlich löslich ist, wird die reine Säure nicht so reichlich gelöst. Von siedendem Chloroform sind ungefähr zwölf Theile nöthig; bei 15° lösen 100 Theile Chloroform 4,4 Theile Naphtoylbenzoësäure.

Reine Naphtoylbenzoësäure ist in Alkalien vollkommen farblos löslich. Ich hebe dies hier hervor, da das 2'-Oxy-naphtylphenylketon mit Alkalien eine deutlich gelbe Lösung liefert. Die Ester wurden dargestellt, um auf eine Beimengung einer β -Säure zu prüfen.

Der *Methylester* wurde durch directe Esterification dargestellt. Er lässt sich gut aus Methylalkohol krystallisiren und schmilzt bei 120° .

0,1607 g gaben 0,4630 CO_2 und 0,0711 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$	
C	78,59	78,58
H	4,86	4,91

Durch Verseifen des Esters wurde wieder die Säure vom Schmelzp. 173° erhalten.

Der *Aethylester* schmilzt bei 123 — 124° .

0,1444 g gaben 0,4172 CO_2 und 0,0679 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_3$	
C	78,92	78,84
H	5,29	5,21

Verhalten gegen Phosphorchlorid.

Gegen Phosphorchlorid verhält sich die Naphtoylbenzoësäure wie die Benzoylbenzoësäure⁵⁾, wenn man gleiche Mole-

⁵⁾ Graebe und Ullmann, diese Annalen **291**, 10 (1896).

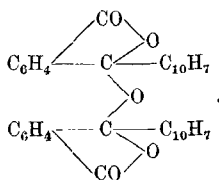
küle anwendet. Erwärmt man dieselben mit Benzol, so entsteht nur das Chlorid, erhitzt man auf höhere Temperatur, so wird gleichzeitig Naphtanthrachinon gebildet, und letzteres entsteht ausschliesslich, wenn die Temperatur bis auf 200° gesteigert wird.

Lässt man auf zwei Mol. in Benzol gelöster Naphtoylbenzoësäure nur ein Mol. Phosphorchlorid einwirken, so bildet sich ein Anhydrid. Man schüttelt nach dem Erkalten mit verdünnter Natronlauge, welche etwas Säure auflöst und verdampft das von der alkalischen Lösung getrennte Benzol. Man erhält so eine chlorfreie Substanz mit einer Ausbeute von 50 pC. Durch Umkrystallisiren aus Benzol kann man sie reinigen; sie ist farblos und schmilzt bei 217°. Von wässrigen Alkalien wird sie nur schwierig angegriffen; alkoholisches Kalihydrat verwandelt sie leicht in Naphtoylbenzoësäure. Ammoniak in die Benzollösung des Anhydrid geleitet, verändert es nicht. Wässriges Ammoniak wirkt erst bei höherer Temperatur ein; beim Erhitzen auf 130° bildet sich das Ammoniumsalz der Naphtoylbenzoësäure.

0,1620 g gaben 0,4793 CO₂ und 0,0608 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₃₆ H ₂₂ O ₅	
C	80,89	80,68
H	4,11	4,20

Die grosse Beständigkeit spricht dafür, dass das Anhydrid als ein Oxyd, welches sich von der Lactonformel der Naphtoylbenzoësäure ableitet, anzusehen ist.



Amid der Naphtoylbenzoësäure.

Wie ich früher mitgetheilt hatte, wurde dieses Amid dargestellt, um die Synthese des Chrysofluorens auszuführen.

10 g Naphtoylbenzoësäure und 9 g Phosphorchlorid werden mit Benzol (100 ccm) während einer halben Stunde am aufsteigenden Kühler erhitzt, dann wird der Kolben in kaltes Wasser gestellt und durch eine weite Röhre Ammoniak eingeleitet, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Man destillirt das Benzol mit Wasserdampf ab und giebt noch etwas Ammoniaklösung hinzu. Das Amid bleibt ungelöst und aus dem Chlorid regenerirte Säure geht in Lösung. Das rohe Amid schmilzt gegen 190° und enthält meist etwas Anhydrid der Naphtoylbenzoësäure, welches beim Erwärmen in Alkohol ungelöst bleibt. Aus Alkohol bei Zusatz von etwas Thierkohle wurden farblose Nadeln erhalten, welche bei 215° schmelzen. Dasselbe ist kaum in kaltem Wasser, wenig in heissem Alkohol und leicht in Benzol und Toluol löslich.

0,1560 g gaben 0,4475 CO_2 und 0,0675 H_2O .

0,1514 g „ 7,3 ccm Stickgas bei 24° und 729 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$	Gefunden
C	78,54	78,26
H	4,72	4,81
N	5,09	5,23

Schestakoff und ich hatten die Umwandlung des Amids in Aminonaphtylphenylketon mittelst Natriumhypobromit bewirkt, zweckmässiger verwendet man Hypochlorit. Mit frisch dargestelltem Hypobromit wurden aber auch gute Ausbeuten erhalten.

Zur Ergänzung der früheren Angaben theile ich die Resultate der Analyse des 2'-Amino-1-naphtylphenylketons mit.

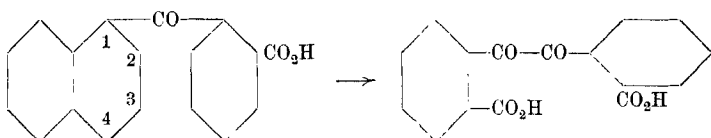
0,1560 g gaben 0,4708 CO_2 und 0,0756 H_2O .

0,1466 g „ 8 ccm Stickgas bei $25,5^{\circ}$ und 731 mm Druck.

	Berechnet für $C_{17}H_{13}ON$	Gefunden
C	82,59	82,31
H	5,26	5,38
N	5,67	5,84

Oxydation der Naphthoylbenzoësäure.

Die Naphthoylbenzoësäure wird durch Oxydation in Diphthalsäure übergeführt. Es ist dies ein dritter Beweis dafür, dass die erstere ein α -Derivat ist. Der Ring des Naphtalins, welcher substituirt ist, wird zerstört, die Kohlenstoffatome 2 und 3 eliminirt und 1 und 4 verbinden sich mit Sauerstoff.



4,5 g Naphthoylbenzoësäure, 1,4 g Kalihydrat, 15,6 g übermangansaures Kalium und 275 g Wasser wurden in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler erwärmt und zwar zuerst während $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade und dann noch während $1\frac{1}{2}$ Stunden zum Sieden. Das Permanganat war alsdann vollständig reducirt. Die vom Manganbioxyd abfiltrirte Lösung wurde möglichst weit eingedampft und mit Salzsäure übersättigt. Die ausgeschiedene Säure wurde zum Entfernen von Phtalsäure mit siedendem Wasser ausgezogen und der Rückstand zuerst aus Alkohol und dann aus Eisessig krystallisirt. Es wurden bei 270° schmelzende Krystalle erhalten.

0,1329 g gaben 0,3138 CO_2 und 0,0402 H_2O .

	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_6$	Gefunden
C	64,43	64,40
H	3,35	3,36

Es wurde noch festgestellt, dass beim Erhitzen der so dargestellten Diphtalsäure Diphtalyl und Phtalsäureanhydrid entsteht.

Naphtanthrachinon.

Beim Erwärmen der Naphtoylbenzoësäure mit concentrirter Schwefelsäure entsteht, wie Elbs zuerst angegeben hat⁶⁾, Naphtanthrachinon. Dass dasselbe ein 1—2-Derivat des Naphtalins ist, wurde schon von Elbs als wahrscheinlich angenommen und dann von mir auf Grund der Constitution der Naphtoylbenzoësäure bewiesen. Elbs giebt eine Ausbeute von 60—70 pC. der theoretischen an; Montfort hatte je nach der Art des Erhitzens 50—65 pC. erhalten. Es entstehen immer gleichzeitig Sulfonsäuren, deren Bildung offenbar vor der Ringschliessung erfolgt, da Naphtanthrachinon von concentrirter Schwefelsäure erst bei höherer Temperatur angegriffen wird. Eine fast quantitative Ausbeute erhält man durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Naphtoylbenzoësäure, wobei ganz reine Säure auch sofort reines Naphtanthrachinon liefert. Man vermischt fünf Theile Naphtoylbenzoësäure mit vier Theilen Phosphorchlorid, erwärmt erst mässig im Oelbade auf 100—120°, steigert dann allmählich die Temperatur des Bades bis auf 210—220° und erhält sie auf derselben 15—20 Minuten. Nach dem Erkalten behandelt man das Product mit verdünnter Natronlauge. Man erhält einen Rückstand, der bei 160° schmilzt, also fast reines Naphtanthrachinon ist. Es wurden so 85—93 pC. der theoretischen Ausbeute erhalten. Man kann aber auch direct die rohe Naphtoylbenzoësäure mit Phosphorchlorid erwärmen und dann das stark dunkelgefärbte Chinon durch Krystallisation aus Benzol oder Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure reinigen. Man vermeidet dann das Umkrystallisiren der Säure und erhält in Bezug auf die ursprünglich angewandte Menge von Phtalsäure auch eine etwas bessere Ausbeute an Naphtanthrachinon. Folgendes Verfahren hat sich hierbei als zweckmässig erwiesen. 10 g rohe Naphtoylbenzoësäure und 8 g Phosphorchlorid werden in einem Kölbchen zuerst auf 100—120° und allmählich bis auf 210—220° erhitzt.

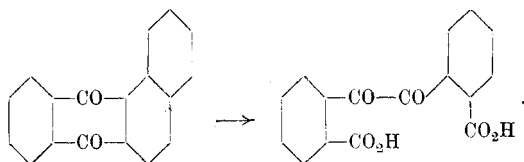
⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2209 (1886).

Hierbei bemerkt man gewöhnlich eine Sublimation von etwas Phtalsäureanhydrid. Man lässt erkalten, fügt dann 30 g concentrirte Schwefelsäure hinzu und erwärmt während einer Stunde auf Wasserbadtemperatur. Damit sich nachher das Naphtanthrachinon gut filtriren lässt, giesst man auf die erkaltete Masse Wasser ohne umzurühren oder zu schütteln und lässt einige Stunden stehen. Dann erwärmt man auf dem Wasserbade und nach dem Entfernen der Schwefelsäure kocht man mit verdünnter Natronlauge, welche die beigemengten Säuren löst und sich dabei dunkelbraun färbt. Der Rückstand muss dann heiss mit Benzol ausgezogen werden. Nach dem Abdampfen des Benzols erhält man direct ein bei ungefähr 160° schmelzendes Naphtanthrachinon. Aus 10 g der rohen Säure wurden 4,3 bis 4,5 g Naphtanthrachinon erhalten, d. h. ungefähr ebensoviel wie aus derselben Menge roher Säure durch Krystallisation reine Naphtoylbenzoësäure erhalten wird.

Sehr gut lässt sich rohes Naphtanthrachinon auch durch Reduction mittelst eines Hydrosulfits rein erhalten. Man übergiesst dasselbe mit verdünnter Natronlauge, giebt etwas festes käufliches Hydrosulfit hinzu, füllt den Ballon oder die Flasche vollkommen mit Wasser an und lässt denselben verschlossen einige Zeit stehen. Das Naphtanthrachinon geht mit rother Farbe in Lösung und die Beimengungen bleiben zum Theil ungelöst. Man filtrirt und saugt durch die Flüssigkeit so lange Luft hindurch, bis sie ganz farblos geworden ist. Das Naphtanthrachinon scheidet sich schön gelb und vollkommen rein aus. Der Schmelzpunkt wurde bei 168° beobachtet, genau den Angaben von Elbs entsprechend. Gegen concentrirte Schwefelsäure zeigt das Naphtanthrachinon dieselbe Beständigkeit wie Anthrachinon. Während einstündigem Erhitzen mit zwei bis drei Theilen concentrirter Schwefelsäure auf 100° wurde es nicht angegriffen und dieselbe Gewichtsmenge zurückerhalten.

Durch übermangansaures Kalium wird Naphtanthrachinon in derselben Weise oxydirt wie das isomere Chrysochinon und bilden sich auch die gleichen Producte; in beiden Fällen wird

der Naphtalinkern und nicht der Benzolkern angegriffen. Es entsteht Diphtalylsäure und durch weiter gehende Oxydation auch Phtalsäure.

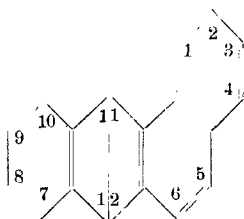


1,67 g fein gepulvertes Naphtanthrachinon, 3,34 g Kaliumpermanganat und 190 g Wasser wurden am aufsteigenden Kühler bis zur vollständigen Entfärbung gekocht, wozu neun Stunden erforderlich waren. Genau wie oben bei der Oxydation der Naphtoylbenzoësäure angegeben ist, wurde die Diphtalylsäure isolirt und durch Schmelzpunkt, sowie Ueberführen in Diphtalyl nachgewiesen. Diese Oxydationsversuche, wie diejenigen der Naphtoylbenzoësäure und des Naphtanthracens, habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Peter im Zusammenhange mit der folgenden Arbeit ausgeführt.

Oxydation des Naphtanthracens.

Elbs hat das Naphtanthracen durch Kochen von Naphtanthrachinon mit Zinkstaub und Ammoniak dargestellt. Herr Peter und ich haben es auch beim Glühen des Chinons mit Zinkstaub erhalten und hierbei die Ausbeuten festgestellt. Nach dem Verfahren von Elbs wurde aus 1 g Naphtanthrachinon 0,86 g rohes Naphtanthracen vom Schmelzp. 120—130° erhalten; reines Naphtanthracen schmilzt bei 141°. Beim Glühen mit Zinkstaub wurde aus 1 g Naphtanthrachinon nur 0,6 g Kohlenwasserstoff erhalten.

Der Formel des Naphtanthracens nach könnte bei der Oxydation ebenso gut ein o- wie ein p-Chinon entstehen, je nachdem die Kohlenstoffatome 5,6 oder 11,12 angegriffen werden.



Es hat sich nun gezeigt, dass sich Naphtanthracen wie ein Anthracen und nicht wie ein Isomeres des Chrysens verhält; es bildet sich fast quantitativ Naphtanthrachinon.

2 g Naphtanthracen wurden in 15 ccm Eisessig gelöst, dann 2,5 g Natriumbichromat in kleinen Stücken zugegeben und noch während einer halben Stunde am aufsteigenden Kühler gekocht. Auf Wasserzusatz schieden sich 2,03 g Naphtanthrachinon vom Schmelzp. 166° aus.

VII. Ueber Tetrachlor- und Dichlornaphtoylbenzoësäure; von C. Graebe und Walter Peter.

Die Darstellung gechlorter Derivate der Naphtoylbenzoësäure hatten wir unternommen, um so zu gechlorten Naphtanthrachinonen zu gelangen. Die Säure, welche durch Condensation von Tetrachlorphtalsäureanhydrid und Naphtalin entsteht, wollten wir in Tetrachlornaphtanthrachinon umwandeln und aus diesem die 1,2-Naphtalindicarbonsäure darstellen und zwar so wie aus Tetrachloranthrachinon Phtalsäure entsteht. Es gelang uns nicht diese Idee durchzuführen, da wir das Tetrachlornaphtanthrachinon nicht erhalten konnten. Doch haben wir eine Reihe von Beobachtungen gemacht, die wir im Folgenden zusammenstellen. Es ergibt sich aus denselben, dass bei der Condensation des Naphtalins mit der vierfach