

**290. P. Friedlaender und H. Rüdtt: Untersuchungen über isomere Naphtalinderivate. III.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des technolog. Gewerbemuseums zu Wien.]

(Eingegangen am 1. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> wurde über Darstellung und Eigenschaften des 1.3-Naphtylendiamins und 1.3-Amidonaphtols berichtet. Letzteres verliert, wie angegeben, bei Einwirkung von Säuren oder Wasser bei höherer Temperatur leicht Ammoniak, doch gelang es nicht, das hierbei vermuthlich entstehende 1.3-Dioxynaphtalin in reinem Zustande in einigermaassen befriedigender Ausbeute zu erhalten. Diese Verbindung ist das einzige noch unbekannte der zehn möglichen Dioxynaphtaline und es schien uns von Interesse, sie näher zu charakterisiren. Die Darstellung aus Amidonaphtol gelang auf folgendem Umweg:

**1.3-Amidonaphtol-4-monosulfosäure.**

1.3-Amidonaphtol wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 3—4 Th. Monohydrat bis zur vollständigen Lösung digerirt, hierauf in Wasser gegossen und die ausfallende Sulfosäure durch Umlösen mit Soda und Ausfällen der filtrirten Lösung mit Salzsäure gereinigt. Dieselbe bildet weisse, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln, die sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen. Nach einer Schwefelbestimmung enthält die Verbindung eine Sulfogruppe:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_5(NH_2)(OH)(SO_3H)$

Procente: S 13.38.

Gef. » » 13.68.

Die Alkalisalze der Säure sind leicht löslich und zeigen in Lösung eine schwach grünliche Floreszenz.

Ueber die Stellung der Sulfogruppe lässt sich aus ihrem Verhalten gegen Wasser und Säuren schliessen, dass derselben jedenfalls die  $\alpha$ -Stellung, sehr wahrscheinlich 4, zukommt. Erhitzt man dieselbe nämlich mit ca. 30 Th. Wasser oder sehr verdünnter Schwefelsäure im Rohr ca. 3 Stunden lang auf ca. 120°, so wird die Sulfogruppe, gleichzeitig aber auch  $NH_2$  abgespalten, und es resultirt in befriedigender Ausbeute:

**1.3-Dioxynaphtalin (Naphtoresorcin).**

Zur Isolirung desselben verfahren wir in der Weise, dass der Röhreninhalt mit Kochsalz übersättigt und die sich hierbei ausscheidenden glänzenden Blättchen durch zweimalige Umkrystallisirung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1950.

aus wenig Wasser gereinigt wurden. Das so erhaltene Dioxynaphtalin zeigt den constanten Schmp.  $124^{\circ}$  und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8O_2$ .

Procente: C 75.00, H 5.00.

Gef. » 75.31, » 4.88.

Die Substanz löst sich in der Wärme leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, Aceton, Essigäther, schwierig in Benzol, Toluol; in Ligoïn ist sie unlöslich.

Die alkalische Lösung fluorescirt schwach bläulich grün und färbt sich an der Luft rasch braun. Die neutral-wässrige Lösung giebt mit Bromwasser eine weisse Fällung, welche sich in Natronlauge dunkelbraun löst; mit einem Tropfen Eisenchlorid entsteht eine weisse Trübung, auf weiteres Zufügen ein gelber flockiger Niederschlag, der sich allmählich braun färbt, mit Kaliumbichromat giebt sie eine dunkelbraune Lösung, mit einem Tropfen Chlorkalklösung eine gelb-rothe Färbung, welche auf weiteren Zusatz wieder verschwindet.

Die Acetylverbindung, erhalten durch  $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in farblosen derben Prismen vom Schmp.  $56^{\circ}$ .

In seinem Verhalten gegen Phtalsäureanhydrid und wasserentziehende Mittel stellt sich das 1.3-Dioxynaphtalin dem Resorcin an die Seite und unterscheidet sich in charakteristischer Weise von sämtlichen bisher bekannten Dioxynaphtalinen. — Die Reaction zu einer phtaleinartigen Verbindung erfolgt nicht so leicht wie beim Resorcin durch blosses Zusammenschmelzen, sondern erfordert den Zusatz von wasserentziehenden Mitteln, wie Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid. Das entstehende Naphtofluoresceïn ist inzwischen in dem Deutschen Reichs-Patent No. 84990 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. beschrieben. Arbeitet man nach der daselbst angegebenen Vorschrift, so erhält man es als dunkel-rothbraune, undeutlich krystallinische Masse von grünlichem Metallglanz, die sich in Wasser kaum löst; in alkalischer Lösung zeigt es eine gelblich-grüne Fluorescenz. Durch vorsichtigen Zusatz von Bromwasser wird das Naphtofluoresceïn in ein Bromderivat übergeführt, das sich in Alkohol mit wesentlich blauerer Farbe und ziegelrother Fluorescenz löst; überschüssiges Bromwasser spaltet die Verbindung auffallend leicht in farblose Producte. In alkoholischer Lösung mit Natronlauge behandelt giebt es ein schwer lösliches Natronsalz, das sich in Alkohol mit kirschrother Farbe löst.

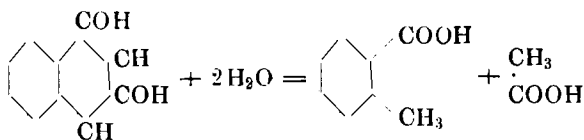
Nitrosodimethylanilin wirkt auf 1.3-Dioxynaphtalin in essigsaurer Lösung unter Bildung eines rothvioletten Farbstoffes ein, der mit concentrirter Salzsäure sich grün färbt. 2.3-Dioxynaphtalin, der-

selben Reaction unterworfen, liefert ein indigblaues Oxazin, dessen Nuance mit Salzsäure nicht verändert wird.

Die Azoderivate des 1.3-Dioxynaphtalins unterscheiden sich von ihren Isomeren in sehr charakteristischer Weise, sowohl in ihrer Nuance, wie auch in ihrem Verhalten bei der Reduction. Sie sind durchgängig auffallend gelb gefärbt und unterscheiden sich nur unbedeutend von den Azoderivaten des Resorcins. Die Combination mit Diazoverbindungen erfolgt in schwach saurer wie in alkalischer Lösung. Die mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung reducirten Azofarbstoffe enthalten Amidodioxynaphtalin, vermuthlich in 2,1,3-Stellung, das sich bei Gegenwart von Alkali ausserordentlich schnell an der Luft oxydirt. Die ursprünglich farblose Lösung färbt sich auf Filtrirpapier gegossen schnell intensiv dunkelgrün, dann schmutziggelblichgrün, eine Reaction, welche auch die Sulfoderivate des 1.3-Dioxynaphtalins theilen und welche gestattet, noch sehr kleine Mengen eines Azoderivates zu erkennen.

#### *o*-Toluylsäure.

Sehr charakteristisch für das 1.3-Dioxynaphtalin ist sein Verhalten gegen Natronlauge bei höherer Temperatur; es bildet sich hierbei glatt unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser und Abspaltung von Essigsäure *o*-Toluylsäure:



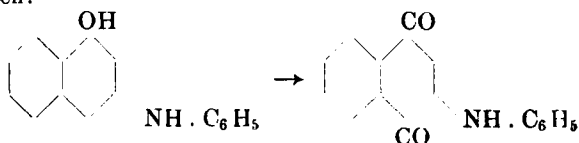
Die Reaction erfolgt am leichtesten beim Erhitzen mit 60 pCt. Natronlauge auf 180—190° während einiger Stunden. Nebenproducte wurden nicht beobachtet; *o*-Toluylsäure resultirt aus der angesäuerten Lösung durch Extraction mit Aether direct in reiner Form und wurde durch ihren Schmp. 105° etc. auf's Schärfste charakterisirt. Auf der gleichen Reaction basirt offenbar die in den Patenten No. 79028 (Kalle & Co.) und 81333, 81281 (Farbwerke Höchst) beschriebene Umwandlung von 1.3-Naphtalindisulfosäure resp.  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure G (2,6,8) in Toluylsäure resp. Oxytoluylsäure, in dem eine intermediäre Bildung von 1.3-Dioxynaphtalin resp. 1.3.7-Trioxynaphtalin anzunehmen ist.

Weniger leicht als von wässriger Natronlauge wird 1.3-Dioxynaphtalin von wasserfreiem Aetznatron beim Schmelzen angegriffen. Immerhin ist hiernach die Schwierigkeit, 1.3-Dioxynaphtalin aus 1.3-Naphtalindisulfosäure oder 1.3-Naphtolsulfosäure durch Schmelzen von Alkalien darzustellen, ohne Weiteres verständlich. Dem gegenüber geben Armstrong und Wynne (Proc. Chem. Soc. 1890, 136)

an, beim Schmelzen von 1.3-Naphtalindisulfosäure mit Aetzkali bei 289—300° ein Trioxynaphtalin erhalten zu haben, das aus Wasser in kleinen Schuppen vom Schmp. 120—121° krystallisirt. Eine Bestätigung dieser auffallenden Angabe dürfte jedenfalls von Interesse sein.

Wie zu erwarten, wird bei der Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen zunächst die  $\beta$ -Hydroxylgruppe, bei längerer Einwirkung aber auch die  $\alpha$ -Hydroxylgruppe durch Ammoniak resp. Ammoniakreste ersetzt. So erhielten wir bei 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>stündigem Erhitzen von 1 Th. Dioxynaphtalin mit 4—5 Th. Ammoniak auf 130—140° neben etwas alkalionlöslichem 1.3-Naphtylendiamin, 3.1-Amidonaphtol isomer mit der früher beschriebenen Verbindung. Dasselbe liefert ein in Salzsäure schwer lösliches salzsaures Salz, ist in Wasser ziemlich schwer löslich und oxydirt sich in Lösung, namentlich in Gegenwart von Alkalien, ausserordentlich schnell unter Braunfärbung. Die Farbe seiner Azoderivate und ihr Verhalten gegen Reductionsmittel ist fast identisch mit der des 1.3-Amidonaphtols.

Kocht man Dioxynaphtalin einige Zeit mit überschüssigem Anilin und entfernt den Ueberschuss des letzteren durch Destillation mit Wasserdampf, so hinterbleibt ein in weissen Nadeln krystallisirendes Phenylamidonaphtol, dessen alkalische Lösung sich in sehr charakteristischer Weise an der Luft verändert. Aus der sich schnell bräunlich färbenden Flüssigkeit scheiden sich violett-rothe Kryställchen ab, welche aus Alkohol in dunkelrothen glänzenden Nadelchen krystallisiren und durch ihren Schmp. (192—193°) und ihr Verhalten gegen Natriumalkoholat (Bildung von Oxynaphtochinon) sich als Naphtochinonanil erwiesen. Die Bildung lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:



Sie verläuft anscheinend glatt und quantitativ und wirft ein Licht auf ähnliche Oxydationsvorgänge anderer Amidonaphtole.

### 1.3-Dioxy-6-monosulfosäure.

Mit derselben Leichtigkeit, mit welcher in 1.3-Amidonaphtol die  $\text{NH}_2$ -Gruppe eliminirt wird, lassen sich auch einige Sulfoderivate des 1.3-Amidonaphtols in Naphtoresorcinsulfosäuren durch Erhitzen mit Wasser überführen. Wir untersuchten in dieser Richtung eine Amidonaphtolmonosulfosäure, welche sich nach den Angaben des D. R.-P. 82676 durch Einwirkung von concentrirter Kalilauge auf  $\alpha$ -Naphtylamin-3.6-disulfosäure darstellen lässt und durch die schwerere Löslichkeit ihres Natronsalzes von der gleichzeitig gebildeten 1.6-Amidonaphtol-3-sulfosäure getrennt werden kann.

Erhitzt man die Säure mit Wasser einige Stunden lang auf ca. 120° im Rohr, so geht sie in Lösung; durch Zusatz von Kochsalz lässt sich daraus ein in Wasser leicht lösliches Natronsalz ab scheiden, das aus Spirit in weissen Nadelchen krystallisirt. Die alkalische Lösung desselben zeigt eine smaragdgrüne Fluorescenz. Das Barytsalz, aus dem Natronsalz durch überschüssiges Chlorbaryum dargestellt, bildet leicht lösliche, breite Nadelchen und besitzt die Zusammensetzung:  $(C_{10}H_5(OH)_2SO_3)_2Ba$ .

Analyse: Ber. Procente: 22.2 Ba.

Gef. » 22.3 »

Die Azoderivate dieser Säure sind rein gelb bis gelbroth und geben die für 1.3-Amidonaphtol charakteristische Farbenreaction bei der Reduction. Das gleiche Verhalten in dieser Hinsicht zeigt endlich auch die sogen.

#### Gelbsäure (1.3-Dioxynaphtalin-5.7-disulfosäure).

Diese Säure bildet sich nach der Patentbeschreibung 79057, 80474 neben einer isomeren beim Schmelzen von Naphtalintetrasulfosäure mit Aetznatron bei ca. 200° und kann mittels des sauren Kaliumsalzes isolirt werden. Wir stellten aus demselben das neutrale Baryumsalz her, welches in Wasser ziemlich schwer löslich ist und in weissen wasserfreien Nadeln von der Zusammensetzung:  $C_{10}H_4(OH_2)(SO_3)_2Ba$ .

Analyse: Ber. Procente: 33.10.

» Gef. » 29.52.

Den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. und L. Cassella & Co. sagen wir für die uns zur Verfügung gestellten Naphtalinderivate auch an dieser Stelle unsern besten Dank.

#### Berichtigung.

Jahrgang 29, Heft 9, S. 1446, Z. 13 v. u. lies: »C 66.67« statt »66.97.