

# JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

---

402. Band.

---

## Über die Methylnaphthaline;

von *Rudolf Lesser*.

[Mitteilung aus dem technisch-chemischen Laboratorium der  
Technischen Hochschule Charlottenburg.]

(Eingelaufen am 17. Oktober 1913.)

---

Die Methylnaphthaline sind wohl mit Rücksicht auf ihre schwierige Isolierung aus dem Steinkohlenteeröl nur wenig untersucht worden, während über die Konstitution der daraus dargestellten Verbindungen überhaupt nichts bekannt ist. Seitdem sie indessen technisch<sup>1)</sup> dargestellt werden und in großer Reinheit in den Handel kommen, schien es geboten, auch mit Rücksicht auf ihre eventuelle technische Verwendung diese Lücke in unseren Kenntnissen auszufüllen. Das wenige, was bisher über ihre Derivate veröffentlicht worden ist, findet sich im Beilstein II, 217 ff. zusammengestellt und knüpft sich hauptsächlich an die Namen von Fittig<sup>2)</sup>, Reingruber<sup>3)</sup>, K. E. Schulze<sup>4)</sup>, Scherler<sup>5)</sup> und Wendt<sup>6)</sup>. In der vorliegenden Arbeit sind zunächst die Nitrierungsprodukte der beiden Methylnaphthaline und die daraus

---

<sup>1)</sup> Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. Duisburg-Meiderich.

<sup>2)</sup> Diese Annalen 155, 114 (1870).

<sup>3)</sup> Diese Annalen 206, 367 (1881).

<sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 17, 842, 1527 (1884).

<sup>5)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 24, 3921 (1891).

<sup>6)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 46, 317 (1892).

entstehenden Verbindungen näher untersucht und ihre Konstitution festgestellt worden.<sup>1)</sup>

Ein Nitro- $\alpha$ -methylnaphthalin hat Scherler<sup>2)</sup> durch Nitrieren von  $\alpha$ -Methylnaphthalin in Eisessig dargestellt und als eine unter 27 mm Druck bei 194—195° siedende, bis — 21° nicht erstarrende hellgelbe Flüssigkeit beschrieben. Entgegen dieser Angabe wurde gefunden, daß bei der Nitrierung des  $\alpha$ -Methylnaphthalins in Eisessig unter mannigfach abgeänderten Versuchsbedingungen in überwiegender Menge ein festes Nitro- $\alpha$ -methylnaphthalin vom Schmelzp. 71—72° entsteht, dessen Konstitution als 1,4-Nitromethylnaphthalin durch die Identität der daraus durch Oxydation erhaltenen Säure mit der 1,4-Nitronaphthoesäure aufgeklärt wurde. Daneben bilden sich wahrscheinlich zwei Isomere, die indessen wegen der fast übereinstimmenden Siedepunkte sich weder untereinander noch vollständig von ersterem trennen ließen. Ebenso wenig gelang eine Trennung der entsprechenden Basen, da auch diese gleiche oder sehr nahe liegende Siedepunkte zeigen, und nur durch fraktionierte Krystallisation ihrer Benzoylverbindungen konnte eine Zerlegung in drei Komponenten bewerkstelligt werden. Wegen der geringen Mengen, die bisher so erhalten wurden, erwies sich indessen die Reindarstellung der Basen und die genaue Feststellung ihrer Eigenschaften als undurchführbar. Beim Weiternitrieren des 1,4-Nitromethylnaphthalins entsteht sogleich ein Trinitromethylnaphthalin, wenigstens konnte eine Dinitroverbindung nicht gefaßt werden.

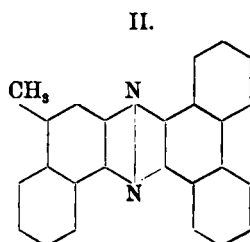
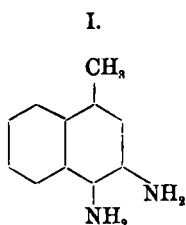
Das 1,4-Nitromethylnaphthalin geht bei der Reduktion

<sup>1)</sup> Eine kürzlich erschienene Arbeit von H. Schwarz: „Über Mono- und Dimethylnaphthaline im Steinkohlenteer“, Dissert. d. Techn. Hochschule München 1913, erwähne ich nur, weil ihre Angaben, soweit sie auch die hier beschriebenen Verbindungen betreffen, sich fast ausnahmslos als falsch erwiesen haben und Konstitutionsbestimmungen nicht gelungen sind.

<sup>2)</sup> a. a. O.

mit Zinnchlorür und Salzsäure in das *1,4-Aminomethyl-naphthalin* vom Schmelzp. 51—52° und dieses über die Diazoverbindung in das entsprechende *Naphthol*, das bei 84—85° schmilzt, über. Die Base, von der eine Anzahl Derivate dargestellt wurden, gibt mit 2,4-Dinitrochlorbenzol und Pikrylchlorid die normalen Substitutionsprodukte.

Durch Kuppeln des 1,4-Aminomethylnaphthalins mit Diazobenzolsulfosäure und Reduktion des so gewonnenen Farbstoffs wurde das *3,4-Diamino-1-methylnaphthalin* (Formel I) erhalten, dessen Konstitution durch Darstellung des *Phenanthronaphthazins* (Formel II)

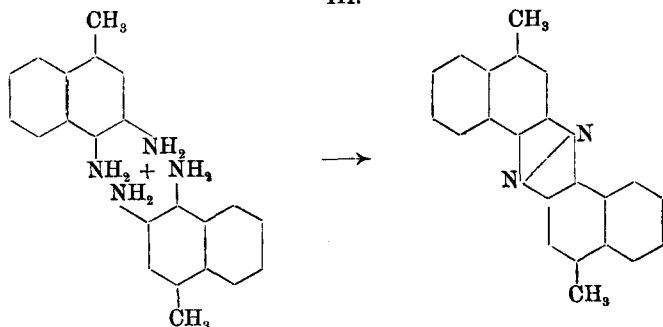


— durch Kondensation des Diamins mit Phenanthrenchinon — bewiesen wurde. Aus der Entstehung eines Orthodiamins ergab sich zugleich ein weiterer Beweis für den Eintritt der Nitro- bzw. Aminogruppe in Parastellung zum Methyl, da nur bei besetzter Parastellung Amine<sup>1)</sup> in Orthostellung kuppeln. Hierbei wurde die interessante Beobachtung gemacht, daß bei der Reduktion neben dem Diamin in beträchtlicher — manchmal sogar überwiegender — Menge eine schwer lösliche, hochschmelzende Verbindung von ganz schwach basischem Charakter entsteht, die ihrem ganzen Verhalten und der Analyse nach nichts anderes wie das entsprechende *Dimethylnaphthazin* darstellt. Während das reine Diamin ganz beständig ist, spaltet es in unreinem Zustand — wie z. B. beim Verdunsten des ätherischen Auszugs des

<sup>1)</sup> Einige Ausnahmen von dieser Regel, die  $\alpha$ -Naphthylamin-sulfosäuren zeigen, können im vorliegenden Fall unerörtert bleiben.

Diamins beobachtet wurde — namentlich unter dem Einfluß von Alkalien leicht Ammoniak ab und geht unter gleichzeitiger Oxydation durch Kondensation zweier Moleküle in das Azin (Formel III) über.

III.



Eine ähnliche Beobachtung ist von Pschorr<sup>1)</sup> beim 9,10-Diaminophenanthren gemacht worden, das sich schon beim Stehen an feuchter Luft zum entsprechenden Azin kondensiert.

Die Nitrierung des  $\beta$ -Methylnaphthalins verläuft entsprechend den Angaben von Schulze<sup>2)</sup>, indem zunächst ein Nitromethylnaphthalin vom Schmelzp.  $81^\circ$  entsteht, das durch weitere Einwirkung von Salpetersäure in eine Dinitroverbindung übergeführt wird. Neben dem festen Nitromethylnaphthalin werden noch anscheinend flüssige, bisher nicht näher untersuchte Isomere gebildet.

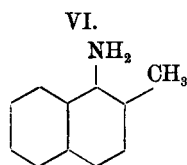
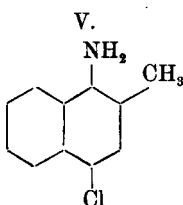
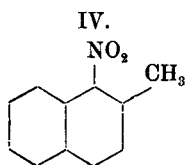
Die Ermittlung der Konstitution des festen Nitro- $\beta$ -methylnaphthalins durch Oxydation zu einer Nitronaphthoesäure gelang trotz vieler darauf verwendeter Mühe nicht, da stets schmierige, nicht krystallisierbare Reaktionsprodukte erhalten wurden. Dafür konnte auf indirektem Wege einwandfrei seine Konstitution als *1-Nitro-2-methylnaphthalin* festgestellt werden.

Die Reduktion der Nitroverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure ergab nämlich das unerwartete Resultat,

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2739 (1902).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 17, 844 (1884).

daß statt des Amino- $\beta$ -methylnaphthalins eine chlorierte Base entstanden war. Pinnow<sup>1)</sup>, der eine Reihe ähnlicher Beobachtungen zusammengestellt hat, findet die Ursache der chlorierenden Wirkung des Reduktionsmittels außer in der Reaktionstemperatur auch im Bau des Moleküls. Nach ihm soll der Nitrogruppe eine tertiäre Amino-, eine Alkoxy- oder eine Alkylgruppe benachbart sein. Schon daraus war zu schließen, daß die Nitrogruppe im vorliegenden Falle die dem Methyl benachbarte  $\alpha$ -Stellung einnimmt und somit das Nitro- $\beta$ -methylnaphthalin die Konstitution eines 1-Nitro-2-methylnaphthalins (Formel IV) hat.



Da das Chlor, soweit bis jetzt bekannt, stets in p-Stellung zur Amidogruppe eintritt, kommt dem *Chlor-amino- $\beta$ -methylnaphthalin* die Formel V zu.

Einen ersten Beweis dafür lieferte der Versuch, die chlorierte Base mit Diazobenzolsulfosäure zu kuppeln, der negativ ausfiel und somit zeigte, daß sowohl die Ortho-, wie die Parastellung besetzt sind. In Übereinstimmung hiermit ergab die chlorfreie Base (Formel VI), die aus der Nitroverbindung durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure entsteht, mit Diazobenzolsulfosäure gekuppelt den normalen Azofarbstoff.

Bei der Darstellung von Derivaten wurde die überraschende Beobachtung gemacht, daß beide Basen, sowohl die chlorfreie, wie die chlorhaltige, mit 2,4-Dinitrochlorbenzol und Pikrylchlorid im Gegensatz zum 1,4-Aminomethylnaphthalin nur Additionsprodukte liefern, aus denen auf keine Weise Salzsäure abgespalten werden

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 63, 352 (1901).

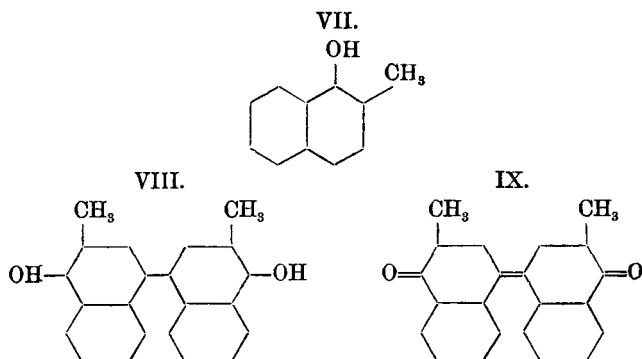
konnte. Die Ursache dieses merkwürdigen Verhaltens wenigstens bei der chlorfreien Base war von vornherein nur im molekularen Bau der Verbindung, d. h. in dem Umstand, daß das mit der Amidogruppe verbundene Kohlenstoffatom zwischen zwei tertiären Kohlenstoffatomen liegt, zu suchen. Zur Entscheidung dieser Frage wurde anhangsweise das vizinale Xylidin ebenfalls auf sein Verhalten gegenüber 2,4-Dinitrochlorbenzol und Pikrylchlorid geprüft.

Ein Trinitrodimethyldiphenylamin aus Pikrylchlorid und vizinalem Xylidin war bereits von Busch und Pungs<sup>1)</sup> dargestellt worden, so daß das Pikrylchlorid eigentlich von vornherein aus dieser Untersuchung ausscheiden mußte. Indessen konnte auch hier eine Additionsverbindung dargestellt und in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Bamberger<sup>2)</sup> gezeigt werden, daß der Bildung von Substitutionsprodukten aus aromatischen Basen und Pikrylchlorid die von Additionsprodukten vorhergehe. Mit 2,4-Dinitrochlorbenzol reagiert das vizinale Xylidin ebenfalls *nur* unter Bildung eines Additionsproduktes, so daß es sich diesem Reagens gegenüber wie die beiden Basen aus Nitro- $\beta$ -methylnaphthalin verhält. Hiernach darf es wohl berechtigt erscheinen die drei Basen in Parallele zu stellen, aus der Bildung von nur Additionsprodukten mit 2,4-Dinitrochlorbenzol eine analoge Konstitution zu folgern und der Aminogruppe in den Basen aus dem  $\beta$ -Methylnaphthalin und damit auch der Nitrogruppe im Nitro- $\beta$ -methylnaphthalin die der Methylgruppe benachbarte  $\alpha$ -Stellung anzuweisen. Die Berechtigung zu diesem Schluß wurde noch unzweifelhafter durch die Ähnlichkeit des vizinalen Xylenols mit dem über die Diazoverbindung aus der Base dargestellten Methylnaphthol (Formel VII) erwiesen.

---

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **79**, 546 (1909).

<sup>2)</sup> Bamberger u. Müller, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 102 (1900).



Die Darstellung des Naphthols stieß anfangs auf unerwartete Schwierigkeiten, indem unter den verschiedensten Bedingungen vollständige Verharzung eintrat. Erst nachdem als Ursache dieses Verhaltens die leichte Oxydierbarkeit des gebildeten Naphthols erkannt und unter Anwendung eines kleinen Kunstgriffes die Zersetzung der Diazoverbindung in einer sauerstofffreien Atmosphäre vorgenommen wurde, gelang es das Naphthol rein zu erhalten.<sup>1)</sup> Neben dem Methylnaphthol entsteht gleichzeitig auch stets ein zweites Naphthol, das nichts anderes wie das entsprechende Dimethyldinaphthol (Formel VIII) darstellt.

Die Ausbeute an beiden Verbindungen schwankt, und da die Bildung des Dinaphthols an und für sich auf einem Oxydationsvorgang beruht, so scheint seine Entstehung durch die unvermeidliche Anwesenheit von Spuren von Luft bedingt zu sein.

Beide Verbindungen werden nämlich durch Oxydationsmittel sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung sehr leicht zu ein und demselben Chinon, dem *Dimethyldinaphthon* (Formel IX) oxydiert, während letzteres um-

<sup>1)</sup> Möglicherweise ist derselben Ursache der Mißerfolg von Bezdik und Friedländer, Monatsh. 30, 282 (1909) zuzuschreiben, die vergeblich versuchten, durch Verkochen des diazotierten 1-Amino-2-naphtholmethyläthers zum entsprechenden 1-Oxy-2-naphtholäther zu gelangen, bzw. ist dessen Darstellung zu erwarten, falls die Operation in einer indifferenten Gasatmosphäre vorgenommen wird

gekehrt durch Reduktionsmittel wieder in das Dinaphthol übergeführt wird. Die Oxydation einer einkernigen Oxyverbindung zu einem Zweikernchinon, die zuerst beim Cörlignon beobachtet und dann von v. Auwers und v. Markovits<sup>1)</sup> beim vizinalen Xylenol festgestellt wurde, ist neuerdings von Decker<sup>2)</sup> für das Homologe des vorliegenden Methylnaphthols, nämlich das 2-Phenyl-1-naphthol erwiesen worden. Auch hieraus mußte der Schluß gezogen werden, daß das Hydroxyl im Methylnaphthol mit dem den beiden tertiären Kohlenstoffatomen benachbarten Kohlenstoffatom verbunden ist.

Während alle bisher aus der Literatur bekannten Tatsachen mit den hier vorgetragenen Beobachtungen bestens übereinstimmen, bleibt noch ein Punkt zu erörtern übrig, der im Widerspruch mit ihnen zu stehen scheint. Fittig und Liebmann<sup>3)</sup> hatten nämlich durch Kondensation von Brenzweinsäure mit Benzaldehyd zwei isomere Methylphenylparaconsäuren und durch Destillation der letzteren je eine Methylphenylisocrotonsäure, ein Methylnaphthol und ein Phenylbutylen erhalten und das eine Naphthol, das gänzlich verschiedene Eigenschaften von dem vorliegenden zeigt, als 2,1-Methylnaphthol bezeichnet.

Wie man aus der von Klinckhard<sup>4)</sup> gegebenen Zusammenstellung sieht, zeigen die so erhaltenen Reaktionsprodukte sämtlich fast übereinstimmende Schmelz- und Siedepunkte, und beide Naphthole geben außerdem z. B. mit Eisenchlorid und Chlorkalklösung dieselben Reaktionen, die aber verschieden sind von den für das 2,1-Methylnaphthol aus dem  $\beta$ -Methylnaphthalin beobachteten. Nun hat Klinckhard<sup>4)</sup> vor kurzem Brenzweinsäure mit  $\beta$ -Naphthaldehyd kondensiert und ge-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 226 (1905).

<sup>2)</sup> Diese Annalen **362**, 305 (1908).

<sup>3)</sup> Diese Annalen **255**, 264 (1889); ferner Fittig, ebenda **314**, 14 und 72 (1901).

<sup>4)</sup> Diese Annalen **379**, 362 (1911).



funden, daß die beiden daraus entstehenden Methyl-naphthylparaconsäuren nicht struktur-, sondern nur stereo-isomer sind und bei der Destillation identische Verbindungen, darunter das 3,1-Methylphenantrol geben. Schon Klinckhard hat auf die Möglichkeit der Stereoisomerie der beiden Methylphenylparaconsäuren von Fittig und Liebmann und damit der Identität der beiden Naphthole bzw. der sonstigen Zwischenprodukte hingewiesen, und es ist nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit nicht mehr daran zu zweifeln, daß die von ihm in Aussicht gestellte Wiederholung der Versuche von Fittig und Liebmann diese Annahme bestätigen wird und daß daher ebenso wie ihr 2,1-Methylnaphthol auch die anderen Verbindungen der sogenannten  $\alpha$ -Reihe mit Ausnahme der Methylphenylparaconsäure aus der Literatur zu streichen sind.

### Experimenteller Teil.

#### Über $\alpha$ -Methylnaphthalin und seine Derivate.

Von *Rudolf Lesser* und *Aladár Glaser*.<sup>1)</sup>

Als Ausgangsmaterial diente das technische<sup>2)</sup>  $\alpha$ -Methylnaphthalin, ein kleiner Teil war ursprünglich auch von Kahlbaum bezogen worden. Beide wiesen einen sehr hohen Reinheitsgrad auf und waren nur durch Spuren von Naphthalin und vielleicht  $\beta$ -Methylnaphthalin verunreinigt.

Um die Reinheit des technischen  $\alpha$ -Methylnaphthalins zu prüfen, wurde es zunächst fraktioniert destilliert und jede Fraktion analysiert. Die ganze fast wasserhelle Flüssigkeit destillierte bei 237—241° über, unter 12 bis 13 mm bei 117—120° (Siedepunkt in der Literatur 240 bis 242°), ohne scharfe Fraktionssiedepunkte zu zeigen. Vier willkürlich gefaßte Fraktionen ergaben nur kleine Eigenschaftsunterschiede.

---

<sup>1)</sup> Aladár Glaser, Über  $\alpha$ -Methylnaphthalin und seine Derivate. Dissertation Zürich 1912.

<sup>2)</sup> s. Einleitung.

Fraktion I, Siedep. 237—238°, wasserhell, angenehm aromatisch riechend.

0,1890 g gaben 0,6403 CO<sub>2</sub> und 0,1119 H<sub>2</sub>O.

Fraktion II, Siedep. 238—239°, wasserhell, von aromatischem Geruch.

0,1953 g gaben 0,6603 CO<sub>2</sub> und 0,1272 H<sub>2</sub>O.

Fraktion III, Siedep. 239—240°, wasserhell, wenig aromatisch riechend.

0,1890 g gaben 0,6420 CO<sub>2</sub> und 0,1226 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für	Gef.		
	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	I	II	III
C	92,9	92,4	92,3	92,9
H	7,1	7,1	7,2	7,2

Fraktion IV, Siedep. 240—241°. Durch Zersetzung bei der Destillation schwach gefärbt, etwas stechend riechend.

Zur besseren Charakterisierung wurde das *Pikrat* und das *Pikramid* des  $\alpha$ -Methylnaphthalins durch Vermischen der konzentrierten alkoholischen Lösungen der Komponenten dargestellt.<sup>1)</sup> Das *Pikrat* wurde so in orangegelben feinen Nadeln vom Schmelzp. 141—142° erhalten, der auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol sich nicht änderte.<sup>2)</sup>

0,1848 g gaben 19,1 ccm Stickgas bei 25° und 768 mm Druck.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	Gef.
N	11,32	11,61

<sup>1)</sup> Nach Versuchen von G. Aczél. Siehe dessen Dissertation S. 15.

<sup>2)</sup> Nach den Literaturangaben soll das Pikrat des  $\alpha$ -Methylnaphthalins merkwürdigerweise fast denselben Schmelzpunkt haben wie das Pikrat der  $\beta$ -Verbindung. Wie sich später herausstellte, beruht indessen diese Angabe im Beilstein II, 217, wonach unter Berufung auf Ciamician, Ber. d. d. chem. Ges. 11, 272 (1878), der Schmelzpunkt der  $\alpha$ -Verbindung bei 116—117° ( $\beta$  115—116°) liegen soll, auf einem Versehen von Beilstein, indem Ciamician aus seinem Methylnaphthalin durch Oxydation die Isonaphtoesäure vom Schmelzpunkt 182° erhielt, also  $\beta$ -Methylnaphthalin in Händen hatte. Auf diese falsche Angabe im Beilstein sind wahrscheinlich die späteren Wiederholungen, daß das  $\alpha$ -Methylnaphthalin-pikrat bei 116—117° schmelze, zurückzuführen. Das Naphthalin-pikrat zeigt in Übereinstimmung mit den bisherigen Beobachtungen den Schmelzp. 145°.

Das *Pikramid* des  $\alpha$ -Methylnaphthalins bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp.  $176^{\circ}$ .

Das  $\alpha$ -Methylnaphthalin gab keine Trübung in einer Kältemischung, ein Zeichen, daß es fast frei von Naphthalin und  $\beta$ -Methylnaphthalin war. Dagegen konnte bei der Destillation des Nitrierungsproduktes, wie weiterhin gezeigt wird, auch die Anwesenheit von Naphthalin — wenn auch in sehr geringer Menge — nachgewiesen werden.

### Nitrierung des $\alpha$ -Methylnaphthalins.

Da bei der Nitrierung die vier Fraktionen des  $\alpha$ -Methylnaphthalins sich ganz gleich verhielten, so wurde immer das Rohmaterial direkt verwendet. Nach einer größeren Reihe von Versuchen, die sich auf den Einfluß von Lösungsmittel, Temperatur, Menge der angewendeten Salpetersäure usw. erstreckten, erwies sich folgende Vorschrift als zweckmäßig.

Die Lösung von 42,6 g ( $\frac{3}{10}$  Mol)  $\alpha$ -Methylnaphthalin in 65 g Eisessig wird in einer Kältemischung auf etwa  $-5^{\circ}$  abgekühlt und langsam unter Rühren mit 24 g wasserfreier Salpetersäure (bzw. 99,8% Gehalt) versetzt. Nach etwa viertägigem Stehen im Eisschrank läßt man den Eisessig bei Zimmertemperatur sich verflüssigen und saugt die zurückgebliebenen gelblichen Krystalle direkt von der Flüssigkeit ab. Durch Nachwaschen mit etwas Alkohol erhält man so fast reines *Nitro- $\alpha$ -methylnaphthalin*, das nach dem Trocknen bereits den Schmelzp.  $68-70^{\circ}$  zeigt und für die meisten Zwecke genügend rein ist. Die Ausbeute beträgt etwa 8 g.

Durch Fällen der Eisessigmutterlauge mit etwa 50 g Eis wird ein gelbes Öl ausgeschieden, daß im Scheidetrichter von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt, mehrere Male mit Wasser gewaschen und dann durch Durchleiten von Luft unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbad im Vakuum, bis kein Schäumen mehr eintritt, möglichst von Feuchtigkeit befreit wird. Das so

erhaltene Öl scheidet bei längerem Stehen im Eisschrank nach Impfen mit der festen Nitroverbindung manchmal noch etwas von dieser aus. Andernfalls wird es der Vakuumdestillation unterworfen, deren Resultate weiterhin beschrieben sind. Vorausgreifend sei hier nur bemerkt, daß die Ausbeute an rohem festen Nitromethylnaphthalin im ganzen etwa 35% der Theorie beträgt, die Gesamtmenge des entstehenden aber mit wenigstens 50 bis 60% angenommen werden kann, da ein beträchtlicher Teil auch durch Destillation nicht von den Isomeren zu trennen ist.

Zusatz von Essigsäureanhydrid beim Nitrieren — beispielsweise Nitrieren von 14,2 g  $\alpha$ -Methylnaphthalin in einer Lösung von 20 g Eisessig und 11 g Essigsäureanhydrid mit 9 g wasserfreier Salpetersäure bei  $-4^{\circ}$  — ergibt ungefähr dieselben Ausbeuten, so daß es nicht dieselbe orientierende Wirkung auf den Eintritt der Nitrogruppe wie beim Acetanilid<sup>1)</sup> zu haben scheint.

Das feste Nitromethylnaphthalin wird am besten aus Alkohol eventuell unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Man erhält es so in zentimeterlangen hellgelben Nadeln vom Schmelzp.  $71-72^{\circ}$ , die unter 12 mm Druck bei  $176^{\circ}$ , unter 18 mm bei  $182-183^{\circ}$  unzersetzt überdestillieren. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich; konz. Schwefelsäure löst unverändert mit roter Farbe.

0,1507 g gaben 0,3903  $\text{CO}_2$  und 0,0679  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1567 g „ 10,4 ccm Stickgas bei  $21^{\circ}$  und 775 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$	Gef.
C	70,59	70,63
H	4,81	5,0
N	7,49	7,66

#### *Aufarbeitung der flüssigen Nitrierungsprodukte.*

Die beim Nitrieren des  $\alpha$ -Methylnaphthalins gewonnenen flüssigen Nitrierungsprodukte, die auch bei

<sup>1)</sup> Otto N. Witt und Utermann, Ber. d. d. chem. Ges. 39, 3901 (1906).

längerem Stehen im Eisschrank keine feste Verbindung mehr ausschieden, wurden gereinigt und der Vakuumdestillation unterworfen.

Den Verlauf derselben geben folgende Tabellen an:

Frakt.	Sdp. bei 12 mm	Menge	Eigenschaften des Öls
I	167—168°	5 Proz.	Durch Naphthalin getrübbtes Öl
II	168—172	20 „	Hellgelbes klares Öl
III	171—172	55 „	Gelbes klares Öl
IV	über 172°	20 „	Dunkelgelbes Öl, das bald Krystalle der festen Verbindung ausscheidet

Frakt.	Sdp. bei 18 mm	Menge	Eigenschaften des Öls
I	110—175°	10 Proz.	Hellgelb. Naphthalinhaltig. 2,17 Proz. Stickstoff
II	175—180	60 „	Gelb. 5,9 Proz. Stickstoff anstatt 7,5
III	180—200	30 „	Rötlich
IV	über 200	—	Tritt Zersetzung ein. Schwarzer kohligter Rückstand

Die in den Tabellen angegebenen Siedepunkte sind willkürlich herausgegriffen, da das Thermometer ziemlich gleichmäßig anstieg. Das Naphthalin konnte durch Schmelzpunkt, Geruch und sonstige Eigenschaften nachgewiesen werden.

Da Fraktion I, wie aus dem geringen Stickstoffgehalt hervorging, zum größten Teil aus unverändertem  $\alpha$ -Methylnaphthalin — neben wenig Naphthalin — bestand, so wurden für die weitere Fraktionierung nur die zunächst bei 18 mm über 175° siedenden Anteile benutzt, die durch Impfen und Stehenlassen im Eisschrank möglichst von der festen Nitroverbindung befreit worden waren. Durch oftmals wiederholte Destillation konnte dann festgestellt werden, daß die feste Nitroverbindung

den höchsten Siedepunkt hat und zwei weitere Fraktionen existieren.<sup>1)</sup>

Eine scharfe Trennung gelang nicht, da, wie die Analyse zeigte, immer noch etwas unverändertes  $\alpha$ -Methylnaphthalin beigemischt bleibt. Als annähernde Siedepunkte bei 18 mm Druck konnten für sie 173—174° und 179° festgestellt werden; bei der Reduktion zeigte sich indessen, daß auch hier Gemische vorlagen, die noch festes Nitromethylnaphthalin enthielten.

*Weiternitrierung des festen Nitro- $\alpha$ -methylnaphthalins.*

Da das feste Nitro- $\alpha$ -methylnaphthalin in Eisessiglösung nur schwierig von Salpetersäure angegriffen wird, so wurde die Weiternitrierung in konz. Schwefelsäure mittelst Nitriersäure vorgenommen.

Die Lösung von  $\frac{1}{100}$  Mol = 1,87 g der Nitroverbindung in 30 g konz. Schwefelsäure wurde unter Wasserkühlung tropfenweise mit 3 g einer 26prozentigen Nitriersäure versetzt, dann 5 Stunden auf 30—40° erwärmt und nach dem Erkalten auf Eis gegossen. Der getrocknete Niederschlag krystallisierte aus Alkohol in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 90—91°. Eine Analyse ergab 13,05 Proz. Stickstoff anstatt 12,06 für Dinitromethylnaphthalin. Durch Krystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff gelang es dann die Verbindung in zwei Fraktionen zu zerlegen, eine leicht lösliche vom Schmelzpunkt 71 bis 72°, die sich als unverändertes Nitro- $\alpha$ -methylnaphthalin erwies, und eine schwerlösliche vom Schmelzpunkt 180—181°. Letztere bildet strohgelbe, glänzende Krystallnadeln von deutlicher Flächenausbildung, die sehr schwer in Alkohol, leichter in Eisessig löslich sind. Die Analyse ergab, daß nicht eine Dinitro-, sondern eine *Trinitroverbindung* vorlag.

---

<sup>1)</sup> Über eine praktische Vorlage für die fraktionierte Vakuumdestillation siehe Dissertation S. 25 und Glaser, Chemiker-Ztg. 1912, 437.

0,1733 g gaben 22,9 ccm Stickgas bei 21° und 761 mm Druck.		
Ber. für $C_{11}H_7O_6N_3$		Gef.
N	15,16	15,07

Auch unter mannigfach abgeänderten Versuchsbedingungen, die sich auf Nitrierungstemperatur, Konzentration der Schwefelsäurelösung und Menge der Nitriersäure erstreckten, gelang es nicht eine Dinitroverbindung zu erhalten.<sup>1)</sup>

### Oxydation der Nitroverbindungen.

Zur Konstitutionsermittlung wurden die Nitroverbindungen mit Oxydationsmitteln behandelt, um sie in eine der bekannten Nitronaphthoesäuren überzuführen. Die Nitroverbindungen des  $\alpha$ -Methylnaphthalins sind noch schwerer oxydierbar wie dieses selbst.<sup>2)</sup> Sowohl die Oxydation mit Kaliumpermanganat, die in wässriger und Acetonlösung unter verschiedenen Bedingungen vorgenommen wurde, wie die mit Chromsäure lieferte nur Spuren einer Säure. Bessere Resultate wurden mit verdünnter Salpetersäure erzielt, und zwar wurde ein Teil Nitromethylnaphthalin vom Schmelzp. 71° mit 12 Teilen 8 prozentiger Salpetersäure im Einschlußrohr oder — unter Beobachtung der nötigen Vorsichtsmaßregeln — in einer Druckflasche im Ölbad etwa 12 Stunden auf 135—140° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Soda schwach alkalisch gemacht, zur Entfernung von unverändertem Nitromethylnaphthalin ausgeäthert und

<sup>1)</sup> Eigentümlicherweise zeigt das Gemisch der Nitro- und Trinitroverbindung, daß durch Krystallisation aus Alkohol in hellgelben Krystallen vom ungefähren Schmelzp. 90° erhalten wurde, eine auffallende Lichtempfindlichkeit, die bei dem reinen Trinitro- $\alpha$ -methylnaphthalin gar nicht, beim Nitro- $\alpha$ -methylnaphthalin eben noch wahrnehmbar ist. Sehr rasch, ungefähr in 10 Sekunden im direkten Sonnenlicht geht die ursprünglich hellgelbe Farbe in rötlich und schließlich dunkelbraun über. Das  $\alpha$ -Nitronaphthalin und das 1,8-Dinitronaphthalin, die darauf hin geprüft wurden, erwiesen sich als vollkommen lichtunempfindlich.

<sup>2)</sup> Über die Oxydation des  $\alpha$  Methylnaphthalins, Fittig, diese Annalen 155, 116 (1870).

die Säure durch eine Mineralsäure als gelbliche krystallinische Masse gefällt. Die von vielen Versuchen gesammelte Säure wurde mehrere Male aus Alkohol, in dem sie ziemlich leicht löslich ist, unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und so in schwach gelblich gefärbten feinen Nadeln von konstanten, für die 1,4-Nitronaphthoesäure angegebenen Schmelzp. 220—221° erhalten.

0,1713 g gaben 0,3812 CO<sub>2</sub> und 0,0522 H<sub>2</sub>O.

0,1784 g „ 10,4 ccm Stickgas bei 16° u. 760,5 mm Druck.

	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> N	Gef.
C	60,82	60,69
H	3,32	3,38
N	6,45	6,76

Das feste Nitro- $\alpha$ -methylnaphthalin ist also die 1,4-Verbindung, wofür später noch andere Beweise beigebracht werden. (Über die Reduktion der 1,4-Nitronaphthoesäure zum  $\alpha$ -Naphthylamin siehe weiterhin.)

Erhitzt man das Nitro- $\alpha$ -methylnaphthalin mit konz. Salpetersäure, kocht beispielsweise einen Teil der Nitroverbindung mit der 3—4fachen Menge 60 prozentiger Salpetersäure 15 Stunden lang am Rückflußkühler, so erhält man eine gelblich gefärbte Säure, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol über 220° unscharf unter Zersetzung schmilzt, also jedenfalls ein Gemisch darstellt. Sie gibt mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung behandelt einen charakteristischen blauen Farbstoff, der höchstwahrscheinlich identisch mit dem von Eckstrand<sup>1)</sup> in gleicher Weise durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf 4,5-Dinitro-1-naphthoesäure erhaltenen ist, so daß in dieser Konzentration die Salpetersäure gleichzeitig nitrierend und oxydierend gewirkt hat.

Beiläufig sei hier bemerkt, daß auch die acetylierte Base aus dem festen Nitro- $\alpha$ -methylnaphthalin äußerst schwer oxydierbar ist.

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 38, 258 (1888).



*Oxydation des flüssigen Nitro- $\alpha$ -methylnaphthalins.*

Zur Oxydation wurde ein unter 12 mm Druck bei 168–169° siedender Anteil verwendet, der auch nach längerem Stehen nichts Festes mehr ausschied. Trotzdem enthielt er, wie die Weiterverarbeitung des Rohproduktes zeigte, noch beträchtliche Mengen der festen Verbindung. Durch Erhitzen mit der 10fachen Menge einer 8prozentigen Salpetersäure, die in der früher beschriebenen Weise vorgenommen wurde, wurde eine hellgelb gefärbte Rohsäure erhalten, die zunächst über das sehr leicht in Wasser lösliche, aber schlecht krystallisierende Calciumsalz gereinigt und dann noch mehrere Male aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wurde. Eine Trennung der Isomeren gelang indessen nicht und der Schmelzpunkt blieb unscharf zwischen 187–209°. Das Säuregemisch wurde daher, wie später beschrieben, der Reduktion unterworfen.

*Oxydation des Trinitro- $\alpha$ -methylnaphthalins.*

Die Oxydation mit 20prozentiger Salpetersäure im Einschlußrohr führte zu einer Säure, die nach dem Ausäthern und Kochen der alkalischen Lösung mit Tierkohle aus Petroläther in farblosen Nadeln krystallisierte, die bei 200–202° schmolzen und auf 206° erhitzt unter Gas- bzw. Wasserabspaltung in eine Verbindung vom Schmelzp. 156–157° übergingen.

Die Analyse, die in der Mitte für Nitro- und Dinaphthalsäure liegende Werte gab, zeigte, daß noch keine einheitliche Säure vorlag. Bei der geringen Ausbeute und der schlechten Krystallisierbarkeit der Säure konnte die Frage nach der Konstitution des Trinitromethylnaphthalins daher noch nicht entschieden werden.

**Reduktion des festen Nitro- $\alpha$ -methylnaphthalins.**

Etwas mehr wie die berechnete Menge Zinnchlorür wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad mit

der berechneten Menge heißer Salzsäure (spez. Gew. 1,19) versetzt und unter gutem Rühren die Hälfte des in wenig heißem Alkohol gelösten Nitrokörpers zugeführt. Wenn die Reduktion, die rasch vor sich geht, beendet ist, wird die andere Hälfte des feingepulverten Nitrokörpers in größeren Portionen eingetragen und die dickflüssige hellgelbe Masse unter weiterem Rühren so lange erwärmt, bis keine Öltropfen von geschmolzenem Nitrokörper mehr zu beobachten sind. Das Reduktionsprodukt gesteht nach dem Erkalten zu einem Brei des in großen farblosen Blättchen krystallisierenden Zinndoppelsalzes der Base, das scharf abgesaugt wird.

Die Abscheidung der Base kann entweder durch Wasserdampfdestillation des mit Natronlauge zerlegten Zinndoppelsalzes — wobei es sich als vorteilhaft erwies, zur Entfernung von Spuren unveränderten Nitromethylnaphthalins zunächst in saurer Lösung zu destillieren — oder auch durch Ausäthern der mit überschüssigem Alkali versetzten Lösung erfolgen. In ersterem Falle scheidet sich die Base im Destillat in langen farblosen Nadeln ab. Der Rückstand des ätherischen Auszuges wird zunächst in das salzsaure Salz übergeführt, dieses mit Tierkohle gekocht und die Base aus dem Filtrat mit Sodalösung in farblosen Flocken ausgefällt. Die Ausbeute beträgt bis zu 70 Proz. der theoretischen.

Das *1,4-Aminomethylnaphthalin* ist sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von niedrigsiedendem Petroläther, schwer in Wasser. Es ist zunächst schwer krystallisiert zu erhalten später leicht durch Impfen.

Aus Petroläther Siedep. 30—50° krystallisiert es in langen, farblosen, zu Rosetten vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 51—52°, die an der Luft ziemlich beständig sind. Mit Eisenchlorid gibt es die beim  $\alpha$ -Naphthylamin beobachtete Reaktion mit dem Unterschied, daß sich zunächst ein grüner Farbstoff bildet, dessen Farbe erst nach einigen Minuten in blau umschlägt.

0,1798 g gaben 0,5550  $\text{CO}_2$  und 0,1179  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1777 g „ 12,99 ccm Stickgas bei  $18^\circ$  u. 782 mm Druck

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$	Gef.
C	84,07	84,18
H	7,00	7,28
N	8,91	8,64

Das *salzsaure Salz* wurde durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung der reinen Base in trockenem Äther dargestellt und so analysenrein in feinen, farblosen, aus mikroskopischen glänzenden Nadeln bestehenden Krystallen vom Schmelzp.  $233\text{--}234^\circ$  erhalten. Es ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser.

0,1772 g gaben 0,1283  $\text{AgCl}$ .

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl}$ (193,5)	Gef.
Cl	18,3	17,9

Das *schwefelsaure Salz* ist ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und krystallisiert aus beiden Lösungsmitteln in schönen farblosen Blättchen.

0,2005 g gaben 0,1141  $\text{BaSO}_4$ .

	Ber. für $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (412)	Gef.
$\text{H}_2\text{SO}_4$	23,78	23,88

*Acetylverbindung*. Übergießt man die in wenig Eisessig gelöste Base mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid, so erstarrt die Lösung unter starker Erwärmung zu einem Krystallbrei. Die ausgeschiedene Acetylverbindung krystallisiert aus Alkohol, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, in farblosen Nadeln vom Schmelzp.  $166\text{--}167^\circ$ .

0,2315 g gaben 0,6644 g  $\text{CO}_2$  und 0,1377  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1810 g „ 10,5 ccm Stickgas bei  $19^\circ$  u. 773,5 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON}$	Gef.
C	78,39	78,27
H	6,53	6,6
N	7,03	6,75

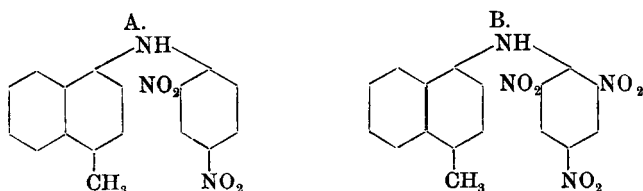
Zur Darstellung der *Benzoylverbindung* wurden 3,4 g Base in 50 g Benzol mit 3,5 g Benzoylchlorid unter Rückfluß bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung

gekocht. Die ausgeschiedene Benzoylverbindung ist schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Eisessig, sehr leicht in Chloroform. Durch Krystallisation aus Eisessig erhält man sie in farblosen, aus mikroskopischen, glänzenden Nadeln bestehenden Krystallen vom Schmelzpt. 238—239°.

0,1769 g gaben 8,7 ccm Stickgas bei 20,5° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{15}ON$ (261)	Gef.
N	5,37	5,60

### Kondensationsprodukte der Base mit 2,4-Dinitrochlorbenzol und Pikrylchlorid.



#### 1-Methyl-2,4-dinitrophenyl-4-naphthylamin (Formel A).

Molekulare Mengen der Base und 2,4-Dinitrochlorbenzol wurden mit der berechneten Menge geschmolzenem Natriumacetat in der zehnfachen Menge Alkohol am Rückflußkühler gekocht, bis die Menge der sich abscheidenden gelbroten Krystalle nicht mehr zunahm. Das Kondensationsprodukt ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und krystallisiert aus letzterem in mikroskopischen flachen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 176—177°.

0,1724 g gaben 19,7 ccm Stickgas bei 22,5° u. 769 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{13}O_4N_3$	Gef.
N	13,0	13,17

#### 1-Methyl-2,4,6-trinitrophenyl-4-naphthylamin (Formel B)

Die Verbindung wurde aus molekularen Mengen der Base mit Pikrylchlorid genau wie im vorigen Versuch dargestellt. Sie ist sehr schwer löslich in Alkohol, etwas

leichter in Eisessig und krystallisiert daraus in scharlachroten Prismen vom Schmelzp. 237—238°.

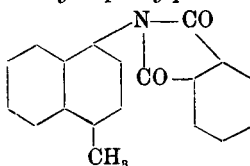
0,1742 g gaben 22,9 ccm Stickgas bei 22,5° und 769 mm Druck.

Ber. für $C_{17}H_{12}O_6N_4$			Gef.
N	15,21		15,12

Die Substanz besitzt bereits sauren Charakter, da sie sich in alkoholischem Kali mit dunkelroter Farbe löst. Das Kalisalz ist ziemlich beständig und wird erst bei starker Verdünnung mit Wasser langsam und nur teilweise zersetzt. Auf Zusatz von Säure fällt die unveränderte Verbindung wieder aus. Das zuvor beschriebene 1-Methyl-2,4-dinitrophenyl-4-naphthylamin ist unlöslich in alkoholischer Kalilauge.

*Kondensationsprodukt der Base mit Phthalsäureanhydrid.*

*1,4-Methylnaphthylphthalimid.*



Erhitzt man molekulare, innig gemischte Mengen der Base und Phthalsäureanhydrid im Ölbad auf etwa 150°, so geht die Schmelze unter Wasserabspaltung in eine rasch krystallinisch erstarrende Masse über. Diese ist so gut wie unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und krystallisiert aus letzterem in farblosen glasglänzenden Krystallen — unter dem Mikroskop flache Nadeln — vom Schmelzp. 233 bis 234°.

0,1675 g gaben 0,4880  $CO_2$  und 0,0689  $H_2O$ .

Ber. für $C_{19}H_{14}O_2N$			Gef.
C	79,44		79,45
H	4,5		4,57

*Reduktion der flüssigen Nitrierungsprodukte des  $\alpha$ -Methylnaphthalins.*

Bei der Reduktion einer bei 173—174° unter 18 mm Druck siedenden Fraktion der flüssigen Nitroverbindung,

die mit Zinnchlorür und Salzsäure in der früher beschriebenen Weise vorgenommen war, wurde der Hauptsache nach eine Base erhalten, die als wasserhelles, farbloses Öl bei 167—168° unter 18 mm Druck siedete und an der Luft sich allmählich dunkel färbte. Die Analyse ergab einen etwas zu geringen Stickstoffgehalt (8,32 Proz. Stickstoff anstatt 8,91 für Aminomethylnaphthalin), so daß anscheinend noch keine ganz reine Base vorlag. Die Acetylierung führte zu einer schlecht krystallisierenden Acetylverbindung, die zwischen 120 und 138° schmolz. Zur Fraktionierung wurde sie daher mit der Acetylverbindung der Base vereinigt, die, wie in folgendem beschrieben, durch Reduktion der unter 18 mm Druck bei 179° siedenden Nitroverbindung erhalten worden war.

Die Reduktion der letzteren mit Zinnchlorür und Salzsäure ergab ein farbloses Öl, das in drei Fraktionen aufgefangen wurde, I: 167—168°, II: 173—174°, III: 178 bis 180°.

Trotz oft wiederholter systematischer Fraktionierung konnte keine Fraktion von scharfem Siedepunkt herausdestilliert und eine Trennung der Isomeren auf diesem Wege nicht erreicht werden. Bemerkt sei noch, daß keine der Fraktionen auch nach längerem Stehen im Eisschrank oder in einem Kältegemisch zum Erstarren gebracht werden konnte.

Die Analyse der Fraktion II stimmte auf ein Aminomethylnaphthalin.

0,2015 g gaben 0,6241 CO<sub>2</sub> und 0,1307 H<sub>2</sub>O.

0,2187 g „ 16,6 ccm Stickgas bei 22° u. 770,5 mm Druck.

	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N	Gef.
C	84,07	84,16
H	7,00	7,18
N	8,91	8,65

Die Acetylverbindung dieser Fraktion zeigte ähnliche Eigenschaften wie die früher beschriebene, so daß sie mit dieser vereinigt und einer systematischen frak-

tionierten Krystallisation aus Alkohol unterworfen wurde. Hierbei wurden eine höher und eine niedriger schmelzende Fraktion erhalten. Erstere, die in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 166—167° krystallisierte, erwies sich als identisch mit der Acetylverbindung des festen Aminomethylnaphthalins, wodurch dessen Anwesenheit in dem flüssigen Basengemisch sichergestellt wurde, letztere, die in der alkoholischen Mutterlauge zurückbleibt, wurde durch Zusatz von Wasser als eine klebrige, zähe, halbfeste Masse erhalten, die zwar aus viel Wasser krystallisierte, aber nicht zerlegt werden konnte. Ebenso wenig Erfolg hatte der Versuch, die Acetylverbindungen durch fraktionierte Destillation zu trennen, indem das Thermometer bei 12 mm Druck bis 340° stieg, wo deutliche Zersetzung eintrat.

Schließlich wurde noch der Versuch gemacht, die Basen über die Benzoylverbindungen, die in der früher beschriebenen Weise mittelst Benzoylchlorid in Benzollösung dargestellt waren, zu trennen. Durch Umkrystallisieren zuerst aus Alkohol und dann aus Benzin vom Siedep. 80—100° gelang es aus dem Gemisch drei Komponenten zu isolieren, wovon die schwer lösliche, in Nadeln vom Schmelzp. 238—239° krystallisierende, das 1,4-Benzoylaminomethylnaphthalin ist, während die beiden anderen Blättchen vom Schmelzp. 161—162° bzw. 153 bis 154° bilden. Ob hier wirklich schon reine Verbindungen vorlagen, kann wegen der geringen schließlich erhaltenen Mengen nicht mit Sicherheit gesagt werden, jedenfalls geht aber aus den Versuchen hervor, daß das flüssige Basengemisch, bzw. das flüssige Nitrierungsprodukt des  $\alpha$ -Methylnaphthalins aus mindestens drei Isomeren besteht, der festen Verbindung und zwei flüssigen Isomeren.

*Reduktion der aus dem flüssigen Nitro- $\alpha$ -methylnaphthalin erhaltenen Nitronaphtoesäure.*

Da die 1,4-Aminonaphtoesäure sehr unbeständig ist und namentlich bei Gegenwart von Mineralsäuren unter

Kohlensäureabspaltung in  $\alpha$ -Naphthylamin übergeht<sup>1)</sup>, so war ihre Trennung von den isomeren Aminonaphthoesäuren leicht ermöglicht.

5 g der aus der flüssigen Nitroverbindung dargestellten Nitronaphthoesäuren wurden mit etwa 25 ccm Schwefelammoniumlösung 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Die dunkelrote Lösung wurde noch heiß mit Salzsäure übersäuert, wobei sehr deutliche Kohlensäureentwicklung auftrat. Nach dem Erkalten wurde der entstandene Niederschlag abgesaugt, in verdünnter Soda gelöst und die Lösung ausgeäthert. Der ätherische Rückstand bestand aus einer dunklen krystallinischen Masse, die durch Umkrystallisieren aus Petroläther unter Zusatz von Tierkohle in flachen farblosen Nadeln erhalten wurden, die sich in allen ihren Eigenschaften, Geruch, Schmelzpunkt, Schmelzpunkt der Benzoylverbindung als identisch mit  $\alpha$ -Naphthylamin erwiesen. Aus der wäßrigen Lösung wurden durch Ansäuern mit Essigsäure und Ausschütteln mit Äther nur 0,3 g eines bald erstarrenden rötlichen Öles gewonnen, das durch Alkohol anscheinend in zwei Säuren zerlegt, aber der geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden konnte.

#### *Darstellung des 1,4-Methylnaphthols.<sup>2)</sup>*

Das 1,4-Aminomethylnaphthalin wird ziemlich schwierig und infolge eintretender Verharzung in schlechter Ausbeute in das entsprechende Naphthol übergeführt. Folgende Arbeitsweise ergab die besten Resultate.

9,5 g der Base wurden mit 9 g konz. Schwefelsäure und 300 ccm Wasser bis zur völligen Lösung erwärmt. Die behufs feiner Abscheidung des Salzes abgekühlte

---

<sup>1)</sup> Friedländer und Weisberg, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1842 (1895).

<sup>2)</sup> Über das 1,2-Methylnaphthol siehe Fries und Hübner, Ber. d. d. chem. Ges. 39, 435 (1906) und D. R.-P. Nr. 161 450 (Friedländer VIII, 163).



Lösung wurde dann diazotiert und nach kurzem Stehen mit 200 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, wobei starke Erwärmung und Zersetzung der Diazoverbindung stattfand, die nötigenfalls durch Erhitzen auf dem Wasserbad beendet wurde. Der nach dem Erkalten ausgeschiedene braune, klebrige Klumpen wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natronlauge durchgeschüttelt und die alkalische Lösung des Naphthols mit Tierkohle gekocht. Aus dem Filtrat fiel auf Zusatz von Schwefelsäure das Naphthol in gelbbraunen Flocken aus. Da es indessen etwas wasserlöslich ist, so wurde es mit Äther ausgeschüttelt und so als gelbes, bald erstarrendes Öl erhalten.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzin vom Siedep. 60—80° unter Zusatz von Tierkohle erhält man es in farblosen, kurzen, dicken, zu Rosetten vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 84—85°. Die Ausbeute an reinem Naphthol beträgt etwa 20 Proz. der theoretischen. Es krystallisiert bisweilen erst nach längerem Stehen, ist etwas löslich in Wasser, leicht in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln und besitzt einen charakteristischen, von dem des  $\alpha$ -Naphthols etwas verschiedenen Geruch.

0,1695 g gaben 0,5179 CO<sub>2</sub> und 0,0936 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O	Gef.
C	83,54	83,33
H	6,32	6,32

Beim Kuppeln mit Diazobenzolsulfosäure in alkalischer Lösung entsteht ein roter Azofarbstoff.

### *1,4-Methylbenzoylnaphthol.*

1,6 g Naphthol wurden mit 0,5 g festem Natronhydrat in 30 ccm Wasser gelöst und mit 1,4 g Benzoylchlorid so lange geschüttelt, bis der Geruch des letzteren verschwunden war. Die Benzoylverbindung, die in Äther aufgenommen und mit Tierkohle behandelt

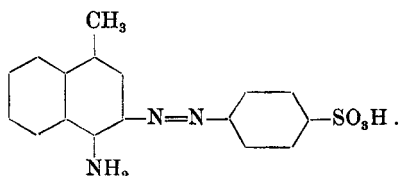
wurde, scheidet sich aus der ätherischen Lösung nach dem Einengen in großen, wasserhellen Prismen vom Schmelzp. 81—82° aus, die leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich sind.

0,1747 g gaben 0,5245 CO<sub>2</sub> und 0,088 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	82,4	81,9
H	5,3	5,6

**Azofarbstoff aus 1,4-Aminomethylnaphthalin und Diazobenzolsulfosäure.**

*p*-Benzolsulfosäure-3-azo-4-amino-1-methylnaphthalin,



6,3 g Amino- $\alpha$ -methylnaphthalin werden mit 5 g konz. Schwefelsäure und 400 ccm Wasser bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Zu der abgekühlten Lösung setzt man langsam unter Rühren die diazotierte Lösung von 7 g sulfanilsaurem Natrium mit der zum größten Teil ausgeschiedenen Diazobenzolsulfosäure hinzu, worauf sich der Azofarbstoff sogleich in tiefvioletten, metallglänzenden Blättchen abzuscheiden beginnt. Nachdem die Reaktion durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt ist, wird der Farbstoff abgesaugt. Er ist so gut wie unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Mit Soda gibt er das leicht wasserlösliche *Natriumsalz*, das aus verdünntem Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisiert und zur Analyse verwendet wurde.

0,1740 g gaben 16,8 ccm Stickgas bei 22° und 776 mm Druck.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> SNa	Gef.
N	11,5	11,12

*Reduktion des Azofarbstoffs zum 3,4-Diamino-1-methylnaphthalin (Formel I).<sup>1)</sup>*

20,7 g des trocknen Azofarbstoffs werden mit 26 g Zinnchlorür und etwas Alkohol zu einem Brei verrieben und dieser langsam in 25—30 g kochende Salzsäure (spez. Gew. 1,19) eingetragen. Nach beendigter Reduktion wird das aus der erkalteten Lösung abgeschiedene Zinndoppelsalz scharf abgesaugt, in soviel überschüssige Natronlauge eingetragen, daß das ausfallende Zinnhydroxyd wieder in Lösung geht und die Lösung ausgeäthert, bis nichts mehr in den Äther hineingeht, was erst nach oftmaligem Ausschütteln der Fall ist. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein krystallinischer, rötlich gelber Rückstand, der zum Teil im Vakuum bei 14 mm Druck zwischen 187 und 195° als ein schwach gelbgefärbtes, bald erstarrendes Öl überdestilliert. Die größere Menge der Substanz bleibt im Kolben zurück und zersetzt sich bei dem Versuch sie zu destillieren.

Das Destillat ist bis auf eine geringe Menge eines rotgelben, krystallinischen Pulvers in Ligroin löslich, in dessen bedurfte es, da sich anscheinend immer neue Mengen desselben bilden, bis zu achtmaligen Umkrystallisierens, um einen vollkommen ligroinlöslichen Anteil zu erhalten. So wurden schließlich farblose, zu Rosetten vereinigte, feine Nadeln vom Schmelzp. 91—92° gewonnen, die das 3,4-Diamino-1-methylnaphthalin (Formel I) darstellen. Es ist leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und gibt, wenn rein, mit konz. Schwefelsäure keine Färbung. Färbt es sich damit blau, so ist das ein Zeichen, daß es mit der schwer löslichen Substanz verunreinigt ist.

0,1792 g gaben 0,5034 CO<sub>2</sub> und 0,1163 H<sub>2</sub>O.

0,1738 g „ 24,2 cem Stickgas bei 21,5° u. 775 mm Druck.

---

<sup>1)</sup> Die mit Ziffern versehenen Formeln finden sich in der Einleitung.

	Ber. für $C_{11}H_{12}N_2$	Gef.
C	76,72	76,66
H	6,97	7,21
N	16,27	16,20

Das Diamin ist in feuchtem und unreinem Zustand sehr unbeständig und geht leicht unter Ammoniakabsplattung in die gelbe, schwer lösliche Verbindung über. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung machte sich starker Ammoniakgeruch bemerkbar und meistens wurde mehr von diesem Nebenprodukt wie von dem Diamin selbst erhalten.

Sowohl das salzsaure wie das schwefelsaure Salz des Diamins krystallisieren schlecht und konnten nicht in analysenreiner Form erhalten werden.

Die in Eisessiglösung mittelst Essigsäureanhydrid dargestellte *Diacetylverbindung* ist leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol und krystallisiert aus letzterem in farblosen, zu Büscheln vereinigten Prismen vom Schmelzp.  $261^{\circ}$ .

0,1209 g gaben 11,8 ccm Stickgas bei  $19^{\circ}$  u. 759,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{16}O_2N_2$	Gef.
N	10,93	11,21

Den Beweis, daß wirklich ein Orthodiamin vorlag, lieferte die Kondensation mit Phenanthrenchinon zum Phenanthro-1-methyl-3,4-naphthazin (Formel II).

Man gibt molekulare Mengen Diamin und Phenanthrenchinon in wenig Eisessig gelöst zusammen und kocht auf, worauf sich das *Azin* sogleich als gelbe, krystallinische Verbindung ausscheidet. Es ist schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mäßig leicht in Tetrachlorkohlenstoff, leicht in heißem Anilin. Aus letzterem krystallisiert es in langen, gelben Nadeln, die von etwa  $330^{\circ}$  an sublimieren und auf dem Bloc Maquenne bei  $341$ — $342^{\circ}$  schmelzen.

0,1868 g gaben 0,5984  $CO_2$  und 0,0760  $H_2O$ .

0,1649 g „ 11,5 ccm Stickgas bei  $22,5^{\circ}$  u. 769 mm Druck.

	Ber. für $C_{25}H_{16}N_2$	Gef.
C	87,2	87,36
H	4,65	4,52
N	8,13	7,96

Das Azin löst sich in konz. Schwefelsäure mit prachtvoll blauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Lila und Rot übergeht, bis es schließlich unverändert wieder ausfällt.

In kalter wasserfreier Salpetersäure löst es sich unverändert unter Grünfärbung, die aber rasch in Rot übergeht.

Um die bei der Reduktion des Azofarbstoffs neben dem Diamin entstehende, in Äther schwer lösliche Verbindung zu gewinnen, ist es vorteilhafter, anstatt die ganze Lösung auszuäthern, den Niederschlag, der sich beim Zerlegen des Zinndoppelsalzes mit überschüssiger Natronlange bildet, abzusaugen und ihn zur Entfernung des leicht löslichen Diamins mit Äther zu behandeln. Die Verbindung ist fast unlöslich in Alkohol, Eisessig und Ligroin, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, leicht in heißem Anilin. Zur Reinigung wurde sie aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert und so in goldgelben, glänzenden Nadeln erhalten, die bei  $305-306^\circ$  schmelzen und schon vorher sublimieren.

Wie in der Einleitung erwähnt war liegt der Analyse und dem ganzen Verhalten nach das *1,1-Dimethyl-3,4-3',4'-naphthazin* vor (Formel III).

0,1657 g gaben 0,5192  $CO_2$  und 0,0810  $H_2O$ .

0,1517 g „ 12 ccm Stickgas bei  $18,5^\circ$  u. 761,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{16}N_2$	Gef.
C	85,71	85,45
H	5,19	5,43
N	9,09	9,09

Das Azin ist dem früher beschriebenen Phenanthromethylnaphthazin in seinem Verhalten sehr ähnlich. Wie dieses, löst es sich in konz. Schwefelsäure mit prachtvoll blauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über

Lila in Rot übergeht, bis zuletzt die unveränderte Verbindung wieder ausfällt. Auch gegen konz. Salpetersäure und Salzsäure verhält es sich ebenso.

Um festzustellen, ob dieser Übergang eines Diamins in das entsprechende Azin in der Naphthalinreihe eine allgemeine Erscheinung ist, wurde auch das 1,2-Naphthylendiamin, das durch Reduktion des Azofarbstoffs aus  $\beta$ -Naphthylamin und Diazobenzolsulfosäure entsteht, daraufhin untersucht. Die Bildung eines Azins konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, obwohl aus dem Reduktionsprodukt eine minimale Menge einer in gelben Nadeln krystallisierenden Verbindung gewonnen wurde, die mit konz. Schwefelsäure dieselben Farbreaktionen wie das methylierte Azin gab.

Schließlich wurde noch das Reaktionsprodukt des Azofarbstoffs aus der flüssigen Base und Diazobenzolsulfosäure untersucht und durch Destillation unter vermindertem Druck daraus eine geringe Menge eines nicht erstarrenden Öls erhalten. Mit Phenanthrenchinon lieferte es indessen in der Hauptsache das schon beschriebene Naphthophenanthrazin, so daß es zum größten Teil aus dem 3,4-Diamino-1-methylnaphthalin bestehen mußte. Auch der Destillationsrückstand erwies sich in der Hauptsache als das Naphthazin.

### Über $\beta$ -Methylnaphthalin und seine Derivate.

Bearbeitet von *Rudolf Lesser* und *Géza Aczél*.<sup>1)</sup>

Als Ausgangsmaterial wurde das technische  $\beta$ -Methylnaphthalin verwendet, das in Blättern vom Schmelzpunkt  $32^{\circ}$  krystallisierte und laut Analyse so gut wie chemisch rein war (Gef. C 92,4, H 7,1; ber. 92,9 und 7,1).

Nach Krystallisation aus Petroläther schmolz es konstant bei  $32\text{--}33^{\circ}$  in Übereinstimmung mit den Angaben von Schulze<sup>2)</sup> und Wendt<sup>3)</sup>, wogegen Wichel-

<sup>1)</sup> Géza Aczél, Über  $\beta$ -Methylnaphthalin und seine Derivate, Dissertation d. Technischen Hochschule Charlottenburg 1913.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 842 (1884).

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **46**, 317 (1892).

haus<sup>1)</sup> und Fittig und Liebmann<sup>2)</sup> den Schmelzpunkt bei 37—38° fanden. Möglicherweise könnte hier ein Dimorphismus vorliegen, doch gelang es nicht, die bei 38° schmelzende Modifikation zu erhalten. Auch das durch Spaltung des Pikrats gewonnene und wiederholt umkrystallisierte  $\beta$ -Methylnaphthalin schmolz konstant bei 32,5°, das Pikrat selbst schmolz übereinstimmend mit den bisherigen Angaben bei 115—116°. Das bisher unbekannte *Pikramid* des  $\beta$ -Methylnaphthalins bildet lange gelbe Nadeln und schmilzt bei 145°. Sowohl das Pikrat wie das *Pikramid* des  $\beta$ -Methylnaphthalins zeigen also einen niedrigeren Schmelzpunkt wie dasjenige der  $\alpha$ -Verbindung.

#### *Nitrierung des $\beta$ -Methylnaphthalins.*

Als unzuweckmäßig erwies sich die Vorschrift von Schulze<sup>3)</sup>, der  $\beta$ -Methylnaphthalin mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,36 unter Zusatz von konz. Schwefelsäure nitrierte, da neben der Mononitro- auch höher nitrierte Verbindungen entstehen. Die besten Resultate wurden bei der Nitrierung in Eisessiglösung unter den im folgenden beschriebenen Bedingungen erhalten. 42,6 g  $\beta$ -Methylnaphthalin werden in 70—90 g Eisessig gelöst und in die Lösung unter Eiskühlung unter Rühren 23 g wasserfreie Salpetersäure langsam eingetropft. Dann rührt man eine Stunde bei Zimmertemperatur und noch 4 Stunden unter allmählichem Erwärmen bis 80°. Die Lösung läßt man einen Tag im Eisschrank stehen, saugt die in schönen gelben Krystallen ausgeschiedene Nitroverbindung ab und versetzt das Filtrat mit Eis. Aus den abgeschiedenen gelben halbfesten Klumpen erhält man durch Absaugen des anhaftenden Öls und Trocknen auf Tontellern noch eine weitere Menge der Nitroverbindung. Die Ausbeute beträgt etwa 40—50 g, doch ist

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 3918 (1891).

<sup>2)</sup> Diese Annalen **255**, 273 (1889).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 844 (1884).

natürlich nicht ausgeschlossen, daß in dem noch nicht näher untersuchten öligen Gemisch der isomeren Nitroverbindungen noch mehr der festen Nitroverbindung enthalten ist. Wenn es sich um rasche Gewinnung von reinem Nitro- $\beta$ -methylnaphthalin handelt, kann man auch so verfahren, daß man das nach Zusatz von Salpetersäure zur Eisessiglösung des  $\beta$ -Methylnaphthalins erhaltene Reaktionsprodukt ohne vorheriges Erwärmen gleich abkühlt und erst nach dem Absaugen der ausgeschiedenen Krystalle zur Vervollständigung der Reaktion weiter einige Stunden bei 80° rührt. Die Weiterverarbeitung bleibt die nämliche.

Zusatz von Essigsäureanhydrid scheint ohne Einfluß auf den Verlauf der Reaktion und die Ausbeute zu sein.

Das Nitro- $\beta$ -methylnaphthalin, dem, wie schon früher dargelegt, die Formel IV zukommt, krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln und zeigt übereinstimmend mit den Angaben von Schulze<sup>1)</sup> den Schmelzp. 81°. Unter 18 mm Druck siedet es unzersetzt bei 185—186°.

0,1823 g gaben 12,7 ccm Stickgas bei 21° und 754 mm Druck.

Ber. für $C_{11}H_9O_2N$		Gef.
N	7,49	7,83

#### *Weiternitrierung des 1-Nitro-2-methylnaphthalins.*

Schon Schulze<sup>2)</sup> erhielt bei der Nitrierung des  $\beta$ -Methylnaphthalins als Nebenprodukt eine Verbindung vom Schmelzp. 206°, die er ohne nähere Charakterisierung und Analysenangabe als eine Dinitroverbindung ansprach. Zur Darstellung kocht man am besten die in Eisessig gelöste Mononitroverbindung mit dem doppelten der berechneten Menge wasserfreier Salpetersäure eine Stunde am Rückflußkühler. Die nach dem Erkalten abgesaugten Krystalle sind schwer löslich in absolutem Alkohol und

<sup>1)</sup> a. a. O.

<sup>2)</sup> a. a. O.



krystallisieren daraus in gelblichen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp.  $209^{\circ}$ . Die Analyse zeigte, daß tatsächlich ein Dinitro- $\beta$ -methylnaphthalin vorliegt, doch konnte noch nicht entschieden werden, an welcher Stelle die zweite Nitrogruppe eingetreten ist.

0,1937 g gaben 20 ccm Stickgas bei  $19,5^{\circ}$  u. 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_8O_4N_2$	Gef.
N	12,06	11,87

Aus der Eisessigmutterlauge erhält man fast reines unverändertes 1-Nitro-2-methylnaphthalin.

#### *Oxydationsversuch der Nitroverbindung.*

Die Versuche, die Nitroverbindung zur Konstitutionsbestimmung zu einer Nitronaphthoesäure zu oxydieren, verliefen resultatlos. Durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure von 12—18 Proz. im Einschlußrohr wurde trotz mannigfaltigster Abänderung der Versuchsbedingungen stets nur eine schmierige gelbe Säure erhalten — augenscheinlich ein Gemisch verschiedener Säuren —, aus dem weder über die Salze noch durch Krystallisation eine einheitliche gut charakterisierte Verbindung gewonnen werden konnte.

#### *Einwirkung von Brom auf die Nitroverbindung.*

Brom wirkt auf die Lösung des 1-Nitro-2-methylnaphthalins in Eisessig nur langsam ein, und die Reaktion ist erst nach mehrstündigem Kochen unter Rückfluß beendet. Es entsteht ein schwierig zu trennendes Gemisch von Isomeren, das daher nicht näher untersucht wurde. Versetzt man die feste Nitroverbindung mit der molekularen Menge Brom, so tritt unter Erwärmung und starker Bromwasserstoffentwicklung eine lebhafte Reaktion ein, die durch Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt wird. Nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank erstarrt die braune Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Man löst die ganze Masse in absolutem Alkohol, kocht mit Tierkohle und krystallisiert die aus-

geschiedene Verbindung nochmals aus Petroläther um. Man erhält so das *Brom-1-nitro-2-methylnaphthalin* in schwach gefärbten Nadeln vom Schmelzp.  $94^{\circ}$ .

0,2042 g gaben 0,1444 AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_8O_2NBr$	Gef.
Br.	30,07	30,09

Da die Verbindung bei der Einwirkung von Anilin unverändert bleibt, so ist das Brom jedenfalls in den Kern eingetreten.

### **Reduktion der Nitroverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure.**

Etwas mehr wie die berechnete Menge Zinnchlorür wird in der berechneten Menge konz. Salzsäure gelöst, die Lösung in zwei Teile geteilt und in die eine Hälfte, die man in gelindem Sieden erhält, die mit Alkohol angeriebene Nitroverbindung abwechselnd mit der anderen Hälfte der Zinnchlorürlösung eingetragen. Nachdem die Reduktion, die ziemlich rasch vonstatten geht, beendet ist, saugt man das ausgeschiedene Zinndoppelsalz scharf ab. Zur Gewinnung der Base erwies es sich am vorteilhaftesten, sie aus der mit Alkali zersetzten Lösung des Salzes mit Wasserdampf zu destillieren; man erhält sie so in kleinen Öltröpfchen, die anfänglich auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen waren. Auch nach der Destillation im Vakuum, wobei die Base als fast farbloses Öl unter 38 mm Druck bei  $195\text{--}205^{\circ}$  überging, konnte sie nicht zum Erstarren gebracht werden. Als Ursache wurde die Anwesenheit minimaler Mengen der Nitroverbindung erkannt. Als demgemäß durch die schwach saure Lösung des Zinndoppelsalzes Wasserdampf geleitet und erst als nichts mehr überging, alkalisch gemacht und weiter mit Wasserdampf destilliert wurde, schied sich aus der mit Eis gekühlten Vorlage nach einigem Stehen die Base in schönen farblosen Nadeln aus. Bei späteren Darstellungen impft man die Vorlage vorteilhaft mit der festen Verbindung. Zur weiteren

Reinigung krystallisiert man die Base, die sehr leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich ist, aus Petroläther um und erhält sie so in farblosen langen Nadeln vom Schmelzp.  $65^{\circ}$ , die sich aber an der Luft rasch grau färben. Die Ausbeute beträgt etwa 50 Proz. der theoretischen.

Wie schon erwähnt, liegt nicht das 1-Amino-2-methylnaphthalin, sondern das *4-Chlor-1-amino-2-methylnaphthalin* vor (Formel V).

0,1880 g gaben 0,4757  $\text{CO}_2$  und 0,0940  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0,2025 g „ 13,2 cem Stickstoff bei  $22^{\circ}$  u. 758 mm Druck.  
 0,2694 g „ 0,1958 AgCl.

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NCl}$	Gef.
C	68,95	69,00
H	5,22	5,55
N	7,31	7,33
Cl	18,52	18,04

Das *salzsaure Salz* der Base, das man aus ihrer alkoholischen Lösung mit verdünnter Salzsäure ausfällt oder direkt rein durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung erhält, bildet farblose Nadeln, die schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind und sich an der Luft wie die freie Base leicht grau färben. Von etwa  $200^{\circ}$  an färbt es sich dunkel ohne zu schmelzen.

0,2802 g gaben, mit  $\text{AgNO}_3$  gefällt, 0,1776 AgCl.<sup>1)</sup>

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NCl.HCl}$	Gef.
HCl	16,00	16,12

Das *schwefelsaure Salz* wurde dargestellt, indem die alkoholische Lösung der Base mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und dann erwärmt wurde. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in farblosen Nadeln ab, die ebenfalls luftempfindlich sind. Es ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

<sup>1)</sup> Der Chlorsilberniederschlag muß geglüht werden, um die freie Base, die sich ebenfalls ausscheidet, zu verbrennen.

0,2346 g gaben 0,1130 BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für (C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> NCl) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Gef.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20,37	20,24

Die *Acetylverbindung*, die durch Erwärmen entweder der Eisessig- oder der Benzollösung<sup>1)</sup> der Base mit Essigsäureanhydrid dargestellt wurde, bildet farblose, in Alkohol und Methylalkohol leicht, in Benzol schwer lösliche Nadeln. Sie wurden aus Toluol umkrystallisiert und schmelzen bei 206°.

0,2375 g gaben 11,7 ccm Stickgas bei 18° und 767 mm Druck.

0,1799 g „ 0,1097 AgCl.

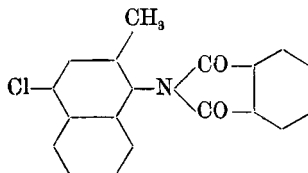
Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> ONCl	Gef.
N                    5,99	5,75
Cl                   15,20	15,08

Zur Darstellung der *Benzoylverbindung* wurde 1 g der Base in wenig Benzol mit 0,6 g Benzoylchlorid und einigen Tropfen Pyridin eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene und zur Entfernung von salzsaurem Pyridin mit heißem Wasser ausgewaschene Verbindung wurde aus Toluol umkrystallisiert und so in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 236—237° erhalten.

0,2113 g gaben 8,2 ccm Stickgas bei 21° und 772 mm Druck.

Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> ONCl	Gef.
N                    4,72	4,52

*4-Chlor-2-methyl-1-naphthylphthalimid,*



Molekulare Mengen der Base und Phthalsäureanhydrid werden innig gemischt und im Ölbad eine halbe Stunde auf etwa 200° erhitzt. Die zuerst flüssige Schmelze erstarrt unter Wasserabspaltung und wird von

<sup>1)</sup> A. Kaufmann, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3480 (1909).

etwa 170° an wieder flüssig. Durch mehrmaliges UmkrySTALLISIEREN aus Alkohol eventuell unter Zusatz von Tierkohle erhält man die Verbindung in flachen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 171°.

0,2316 g gaben 8,3 ccm Stickgas bei 19° und 766 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_2NCl$	Gef.
N	4,35	4,16

*Verbindungen der Base mit 2,4-Dinitrochlorbenzol und Pikrylchlorid.*

Kocht man molekulare Mengen der Base mit 2,4-Dinitrochlorbenzol oder Pikrylchlorid mit oder ohne Zusatz von geschmolzenem Natrium- bzw. Kaliumacetat in alkoholischer Lösung einige Zeit am Rückflußkühler, so erhält man, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, nur die Additionsverbindungen. Die Abspaltung von Salzsäure gelang auf keine Weise, auch nicht, wenn als Lösungsmittel Amylalkohol und als Salzsäurebindemittel Pyridin verwendet wurde.

Daß *Additionsprodukt mit 2,4-Dinitrochlorbenzol* krySTALLISIERT aus Alkohol in schönen, roten, bei 78° schmelzenden Nadeln. Die Lösung in Benzin vom Siedep. 90 bis 100°, in dem sie ziemlich leicht löslich sind, ist heiß gelb, nach dem Erkalten rot gefärbt.

0,1924 g gaben 17,4 ccm Stickgas bei 22° und 754 mm Druck.  
0,1953 g „ 0,1385 AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{13}O_4N_3Cl_2$	Gef.
N	10,6	10,2
Cl	17,91	17,54

Für  $C_{17}H_{12}O_4N_3Cl$  berechnet sich N 11,7, Cl 9,93.

Das *Additionsprodukt der Base mit Pikrylchlorid* wurde aus Benzin, Siedep. 90—100°, umkrystallisiert und in braunroten Nadeln vom Schmelzp. 119° erhalten.

0,1858 g gaben 0,1223 AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{12}O_6N_4Cl_2$	Gef.
Cl	16,17	16,28

Die Base kuppelt nicht mehr mit Diazoverbindungen. Auf die Bedeutung dieser Tatsache für die Konstitution der Base wurde schon in der Einleitung hingewiesen.

*Reduktion der Nitroverbindung mit Eisen und Essigsäure.*

Da die Reduktion der Nitroverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure zu einer chlorhaltigen Base führte, wurde das 1-Amino-2-methylnaphthalin aus der Nitroverbindung mittelst Eisen und Essigsäure dargestellt.

In eine heiße Lösung bzw. Suspension von 11,5 g 1-Nitro-2-methylnaphthalin in 140 ccm 50 prozentiger Essigsäure trägt man allmählich 12 g Eisenpulver ein und beendet die Reaktion durch mehrstündiges Kochen am Rückflüßkühler. Die nach dem Erkalten als dunkelgefärbtes Öl teilweise ausgeschiedene Base wird durch Zusatz von etwas Salzsäure in das salzsaure Salz übergeführt, das sich in Form eines grauen Breies ausscheidet. Man behandelt nun entweder das abgesaugte Salz oder die ganze saure Flüssigkeit mit Wasserdampf, um Spuren der Nitroverbindung, die die Krystallisation der Base leicht verhindern, zu entfernen. Erst dann setzt man letztere durch Zusatz von Natronlauge in Freiheit und treibt sie mit Wasserdampf über. Im Destillat scheidet sie sich zunächst in Öltröpfchen aus, die aber nach einigem Stehen in der Kälte bald krystallinisch erstarren. Das *1-Amido-2-methylnaphthalin* (Formel VI) ist schwer in Wasser, leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich und krystallisiert aus Petroläther in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp.  $32^{\circ}$ , die sich aber an der Luft leicht rötlich färben. Trotz des niedrigen Schmelzpunktes besitzt es, wenn rein, eine ausgesprochene, große Krystallisationsfähigkeit. Die Ausbeute beträgt nach der Destillation mit Wasserdampf etwa 60—70 Proz. der theoretischen.

0,1965 g gaben 0,6077  $\text{CO}_2$  und 0,1233  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1670 g „ 12,5 ccm Stickgas bei  $17^{\circ}$  und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{11}N$	Gef.
C	84,07	84,33
H	7,00	6,97
N	8,91	8,65

Das *salzsaure Salz* bildet farblose, leicht in Alkohol, schwer in Wasser lösliche Nadeln, die sich von etwa 230° an unter Zersetzung dunkel färben.

0,2136 g gaben 0,1563 AgCl.

	Ber. für $C_{11}H_{11}N \cdot HCl$	Gef.
HCl	18,34	18,09

Das *schwefelsaure Salz* krystallisiert aus Wasser, in dem es leichter wie das salzsaure löslich ist, in farblosen Nadeln, die sich an der Luft grau färben.

0,1980 g gaben 0,1109 BaSO<sub>4</sub>.

	Ber. für $(C_{11}H_{11}N)_2 \cdot H_2SO_4$	Gef.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	23,78	23,53

Die *Acetylverbindung*, die aus der Base in Benzollösung mittelst Essigsäureanhydrid dargestellt wurde, krystallisiert aus Benzol, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, in farblosen, langen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 188°.

0,1991 g gaben 0,5733 CO<sub>2</sub> und 0,1230 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für $C_{13}H_{13}ON$	Gef.
C	78,39	78,52
H	6,53	6,86

Die in der gleichen Weise mittelst Benzoylchlorid dargestellte *Benzoylverbindung* krystallisiert aus Toluol in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 180°.

0,1939 g gaben 9,4 ccm Stickgas bei 20° und 772 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{13}ON$	Gef.
N	5,37	5,61

*2-Methyl-1-naphthylphthalimid*. Das durch Zusammenschmelzen molekularer Mengen der Base und Phthalsäureanhydrid erhaltene Kondensationsprodukt krystallisiert aus Alkohol in farblosen, feinen, flachen Nadeln und schmilzt bei 233—234°.

0,1979 g gaben 8,9 ccm Stickgas bei 21° und 770 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{13}O_2N$	Gef.
N	4,81	5,16

*Verbindungen der Base mit 2,4-Dinitrochlorbenzol und Pikrylchlorid.*

Ebenso wie die chlorhaltige Base gab auch das 1-Amino-2-methylnaphthalin mit 2,4-Dinitrochlorbenzol und Pikrylchlorid nur Additionsprodukte, obwohl wie dort die Einwirkung der Verbindungen unter den verschiedensten Bedingungen stattfand. Es konnte weder durch Zusatz von geschmolzenem Natrium- oder Kaliumacetat noch von Pyridin zur methyl-, äthyl- oder amylalkoholischen Lösung der Komponenten Salzsäureabspaltung erzielt werden.

Die *Additionsverbindung mit 2,4-Dinitrochlorbenzol* kristallisiert aus Benzin vom Siedep. 90—100° — die heiße Lösung ist gelb, die kalte rot gefärbt —, in roten Nadeln vom Schmelzp. 93—94°.

0,1935 g gaben 0,4045 CO<sub>2</sub> und 0,0745 H<sub>2</sub>O.

0,2053 g „ 0,0792 AgCl.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub> Cl	Gef.
C	56,82	56,99
H	3,92	4,27
Cl	9,75	9,52

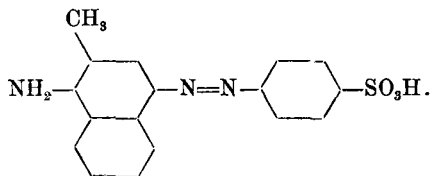
Die *Additionsverbindung mit Pikrylchlorid* bildet dunkle, braunrote Nadeln, die ziemlich leicht in Benzin vom Siedep. 90—100° und in Alkohol löslich sind. Der Schmelzpunkt, der schwer scharf abzulesen ist, liegt anscheinend bei 129—130°.

0,1907 g gaben 22,8 ccm Stickgas bei 19° und 768 mm Druck.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> Cl	Gef.
N	13,85	13,78

*Azofarbstoff aus 1-Amino-2-methylnaphthalin und Diazobenzolsulfosäure.*

*p-Benzolsulfosäure-4-azo-1-amino-2-methylnaphthalin,*





Man gibt zu der erkalteten Lösung von 3,15 g -1Amino-2-methylnaphthalin in 3 g konz. Schwefelsäure und 250 ccm Wasser, die nur wenig vom schwefelsauren Salz wieder ausscheidet, allmählich unter Rühren und Eiskühlung die in üblicher Weise diazotierte Lösung von 3,9 g sulfanilsaurem Natrium mitsamt der ausgeschiedenen Diazobenzolsulfosäure hinzu und vervollständigt die sogleich eintretende Abscheidung des Farbstoffs durch Stehenlassen und schließlich durch Erwärmen. Der Farbstoff bildet rote Nadeln, nach dem Trocknen eine grün-schimmernde Krystallmasse, die beim Verreiben ein bordeauxrotes Pulver bildet. Er ist unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Konz. Schwefelsäure löst ihn mit intensiv violetter, rauchende Schwefelsäure mit carminroter Farbe, unter Bildung einer wasserlöslichen, roten Sulfosäure. Die Nüance ähnelt sehr der des Farbstoffs aus  $\alpha$ -Naphthylamin und Diazobenzolsulfosäure.

Zur Analyse wurde das aus reinstem Ausgangsmaterial dargestellte Rohprodukt verwendet.

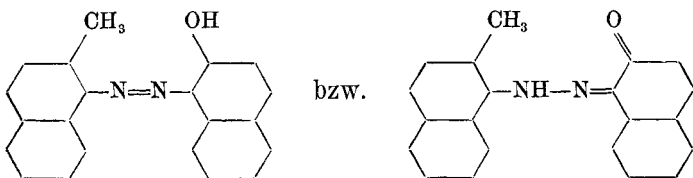
0,1914 g gaben 19,8 ccm Stickgas bei 19° und 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{15}O_3N_3S$	Gef.
N	12,31	11,96

Von den *Salzen* bildet das Natriumsalz: gelbe, glänzende Nadeln; das Kaliumsalz: orangerote Nadeln; das Bariumsalz: rote Nadeln; das Calciumsalz: lange, orangerote Nadeln; das Bleisalz: feine, violette Nadeln; das Kupfersalz: violette Nadeln; das Silbersalz: braunrote, kurze Nadeln.

*Oxyazofarbstoff aus 1-Amino-2-methylnaphthalin und  $\beta$ -Naphthol.*

*2-Oxy-1,1'-azo-2'-methylnaphthalin,*



2,4 g 1-Amino-2-methylnaphthalin werden mit 5,5 g Salzsäure, spez. Gew. 1,12, und der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert. Die filtrierte Lösung läßt man langsam in eine eiskalte Lösung von 2,2 g  $\beta$ -Naphthol in etwa 100 ccm Wasser, die unter Zusatz von 0,6 g Natriumhydrat und 3 g krystallisierter Soda dargestellt war, eintropfen und filtriert den sofort als bordeauxroten Niederschlag abgeschiedenen Farbstoff nach etwa zwölfstündigem Stehen ab. Getrocknet bildet er eine intensiv rote, krystallinische Masse mit Goldglanz. Der Farbstoff ist leicht löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Benzin, ziemlich leicht in Eisessig, schwer in Alkohol. Aus allen diesen Lösungsmitteln gelang es nicht ihn gut krystallisiert zu erhalten; es bildeten sich stets beim Einengen unfiltrierbare, violette, goldglänzende Häutchen. Schließlich wurde gefunden, daß er sehr schön aus einem Gemisch von Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff krystallisiert, wenn man die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt und auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Krystallisation einengt. Man erhält ihn so in glänzenden, braunroten Krystallen von grünlich goldenem Metallschimmer, die bei 162—163° schmelzen und zerrieben ein rotes Pulver geben.

0,1850 g gaben 15,7 ccm Stickgas bei 26° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{16}ON_2$	Gef.
N	8,97	9,31

Konz. Schwefelsäure löst den Farbstoff kalt unverändert mit blauvioletter, rauchende Schwefelsäure mit carminroter Farbe unter Bildung einer wasserlöslichen, roten Sulfosäure. In kalter Natronlauge ist der Farbstoff unlöslich, was für seine Auffassung als orthochinoide Verbindung (siehe Formel) spricht.

*2-Methyl-1-naphthol aus 1-Amino-2-methylnaphthalin*  
(Formel VI).

Die Umwandlung des Aminomethylnaphthalins in das entsprechende Naphthol erwies sich anfangs als äußerst

schwierig und gelang erst dann, als die Eigenschaften dieser Verbindung so weit zu überblicken waren, daß die erforderliche Versuchsanordnung getroffen werden konnte. Die Zersetzung der Diazoverbindung, die unter den verschiedensten Bedingungen vorgenommen wurde, ergab erst ein schmieriges Reaktionsprodukt, das auf keine Weise zu reinigen war. Erst als hauptsächlich auf Grund der theoretischen in der Einleitung erwähnten Überlegungen erkannt war, daß das entstehende Methylnaphthol eine außerordentlich leicht oxydierbare Verbindung sein mußte, wurde die Ursache des Mißerfolges in der Anwesenheit von Sauerstoff bzw. Luft gefunden. Es gelang ohne weiteres, das gesuchte Naphthol in großer Reinheit und ziemlich guter Ausbeute zu erhalten, als die ganze Operation in einer indifferenten Atmosphäre vorgenommen wurde. In einem 1 Liter-Rundkolben, der mit einem dreifach durchbohrten Stopfen versehen ist, erhitzt man 200 g 70 prozentiger Schwefelsäure zum Sieden. Der Kolben ist einerseits mit einem Kühler, der mittelst Stopfen luftdicht an eine Vorlage, z. B. eine Saugflasche angeschlossen ist, verbunden, während durch die zweite Öffnung des Stopfens ein Tropftrichter, durch die dritte ein Einleitungsrohr führt, das mittelst T-Stück mit einer Kohlensäurebombe und einem Dampfentwickler nebst Dampfüberhitzer in Verbindung steht. Nachdem man alle Luft im Apparat durch Kohlensäure verdrängt hat, läßt man langsam aus dem Tropftrichter die diazotierte und zur Entfernung von geringen Verunreinigungen filtrierte Lösung der Base — 4,8 g Base in 5,5 g konz. Schwefelsäure und etwa 80 ccm Wasser nebst der erforderlichen Menge Nitritlösung — in die im Kochen erhaltene Schwefelsäure einfließen und leitet gleichzeitig unter weiterem Durchleiten von Kohlensäure auf 140 bis 150° überhitzten Wasserdampf ein. Das Naphthol geht anfangs rasch, später langsamer über und scheidet sich schon z. T. in dem Kühlrohr in farblosen sich bald rötlich färbenden Nadeln ab. Wenn nichts mehr über-

geht, stellt man den Dampf ab und läßt im Kohlensäurestrom erkalten. Im Kolben bleibt eine mehr oder weniger beträchtliche Menge einer dunkel gefärbten, krystallinischen, bisweilen auch etwas schmierigen Substanz zurück. Das in der Vorlage ausgeschiedene Naphthol filtriert man in einer Kohlensäureatmosphäre ab, äthert das Filtrat, das noch ziemlich viel Naphthol gelöst enthält, aus und krystallisiert die ganze Menge nach dem Trocknen aus Petroläther eventuell unter Zusatz von etwas Tierkohle um. Man erhält das Naphthol so in farblosen, feinen Nadeln vom Schmelzp.  $61^{\circ}$ , die sich an der Luft rasch rötlich färben. Es ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, etwas schwerer nur in Petroläther. Konz. Schwefelsäure löst es mit schön grüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in rosa übergeht.

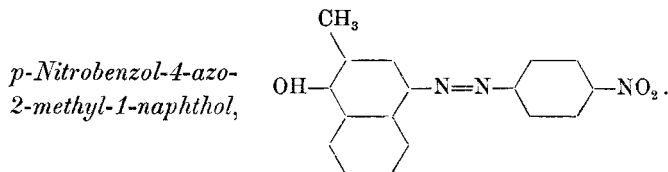
0,1332 g	gaben	0,4068 $\text{CO}_2$	und	0,0768 $\text{H}_2\text{O}$ .
0,116 g	„	in 15,90 g Phenol	0,43°	Depression.
0,1487 g	„	„ 14,30 g	„	0,49° „
		Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$		Gef.
C		83,54		83,30
H		6,32		6,40
M		158		117,15

Mit Oxydationsmitteln gibt eine wäßrige Lösung des Naphthols einen roten flockigen Niederschlag, so mit Wasserstoffsuperoxyd oder Ferricyankalium. Eisenchlorid erzeugt einen weißen Niederschlag, der sich aber nach einiger Zeit, sofort beim Erwärmen rot färbt. Chlorkalklösung gibt nur eine rotgelbe Färbung, aber keinen Niederschlag. Das angebliche 2-Methyl-1-naphthol von Fittig und Liebmann<sup>1)</sup> gibt mit Eisenchlorid einen weißen, mit Chlorkalklösung einen grünen Niederschlag.

Zur Charakterisierung des Naphthols wurde zunächst die Darstellung der Benzoylverbindung versucht. Es gelang aber nicht ein krystallisiertes analysenreines Produkt zu erhalten. Auch die Umsetzung mit m-Nitrobenzoylchlorid führte zu keinem brauchbaren Resultat.

<sup>1)</sup> Siehe Einleitung.

Farbstoff aus *p*-Nitrobenzoldiazochlorid und Methylnaphthol.



Eine aus 1,38 g *p*-Nitranilin bereitete klare Lösung von *p*-Nitrobenzoldiazochlorid in 100 ccm Wasser wird tropfenweise zu einer abgekühlten Lösung von 1,6 g Naphthol mit 0,4 g Ätznatron in 100 ccm Wasser hinzugefügt, die mit etwas Natriumacetat versetzt und mit Essigsäure genau neutralisiert war. Der Farbstoff fällt sofort in roten Flocken aus. Er ist schwer löslich in Eisessig und Xylol, sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol, Toluol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Nitrobenzol, das ihn beim Erwärmen leicht löst. Man erhält ihn daraus in mikroskopischen ziegelroten, meist zu größeren Aggregaten vereinigten Nadeln vom Schmelzpt. 267—268°.

0,1912 g gaben 24,4 ccm Stickgas bei 28° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{13}O_3N_3$	Gef.
N	13,68	13,90

Konz. Schwefelsäure löst den Farbstoff unverändert mit blauvioletter, rauchende Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, letztere führt ihn beim Erwärmen in eine wasserlösliche gelbe Sulfosäure über. Mit alkoholischer Kalilauge gibt er die für den analogen Farbstoff aus  $\alpha$ -Naphthol und *p*-Nitrobenzoldiazochlorid von Otto N. Witt und Kopetschni<sup>1)</sup> beobachtete charakteristische prachtvolle Blaufärbung.

*2,2'-Dimethyl-4,4'-dinaphthol-(1,1')* oder *2,2'-Dimethyl-4,4'-dinaphtho-1,1'-hydrochinon* (Formel VIII).

Wie schon erwähnt, bleibt bei der Destillation des Naphthols mit überhitztem Wasserdampf im Kolben ein dunkelgefärbter Rückstand, der mehr oder weniger stark

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 45, 1144 (1912).

verschmiert ist. Zur Reinigung, die wegen der leichten Oxydierbarkeit der Verbindung mit Verlusten verbunden ist, löst man ihn unter Zusatz von Hydrosulfit oder Zinkstaub in verdünnter Natronlauge, filtriert vom Ungelösten ab, kocht das Filtrat nochmals unter Zusatz eines Reduktionsmittels mit Tierkohle und filtriert direkt in Salzsäure, worauf sich die Verbindung in bräunlichen Flocken abscheidet. Der abgesaugte Niederschlag wird nach dem Trocknen in Schwefelkohlenstoff, in dem er ziemlich leicht löslich ist, abermals mit Tierkohle behandelt und die nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs zurückbleibende krystallinische Verbindung noch ein oder mehrere Male aus Benzin vom Siedep. 120 bis 130°, in dem sie sich schwer löst, umkrystallisiert. Man erhält so große stark glänzende, meist von ganz geringen Spuren nicht entfernbaren Verunreinigungen etwas gefärbte Tafeln, die anscheinend unter Zersetzung — eine scharfe Beobachtung ist wegen der Dunkelfärbung der Substanz nicht möglich — gegen 235° schmelzen. Der Analyse, der Molekulargewichtsbestimmung und dem ganzen Verhalten nach liegt das dem Methylnaphthol entsprechende Dinaphthol vor.

0,1804 g	gaben 0,5542 CO <sub>2</sub> und 0,0950 H <sub>2</sub> O.	
0,1433 g	„ in 13,44 g Phenol 0,28° Depression.	
0,1236 g	„ „ 14,15 g „ 0,18° „	
	Ber. für C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	84,04	83,79
H	5,73	5,89
M	314	275 349

Konz. Schwefelsäure löst das Dinaphthol unverändert mit intensiv grüner Farbe. Mit Ferricyankalium gibt die alkalische Lösung des Dinaphthols einen roten Niederschlag, mit Wasserstoffsuperoxyd nur eine geringe Färbung. In Übereinstimmung mit seiner Konstitution kuppelt es nicht mehr mit Diazobenzolsulfosäure.

Die Ausbeute an Naphthol und Dinaphthol aus der Base schwankt, indem bald mehr von dem einen, bald

mehr von dem andern erhalten wird und bei der Reinigung namentlich des Dinaphthols große Verluste entstehen. Man kann die Ausbeute an beiden Verbindungen zusammen mit durchschnittlich 40—50 Proz. der theoretischen annehmen.

Zur Darstellung der *Acetylverbindung* wurde das Dinaphthol mit dem gleichen Gewicht geschmolzenem Kaliumacetat in der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid etwa 2 Stunden am Rückflußkühler und dann unter Zusatz von etwas Wasser — um das überschüssige Anhydrid zu zerstören — nochmals kurze Zeit gekocht. Der nach dem Erkalten bzw. Einengen ausgeschiedene krystallinische Niederschlag ist ziemlich leicht löslich in heißem Benzin vom Siedep. 120—130° und wurde daraus unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man erhält die Diacetylverbindung so in farblosen Tafeln vom Schmelzp. 235—236°, die wohl infolge ihres Perlmutterglanzes einen Stich nach Rosa haben. Sie ist unlöslich in Alkalien, löslich mit grüner Farbe in konz. Schwefelsäure, indem sie unter Abspaltung der Acetylgruppen wieder in das Dinaphthol übergeht.

0,1655 g gaben 0,4758 CO<sub>2</sub> und 0,0825 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	Gef.
C	78,39	78,39
H	5,52	5,58

### 2,2'-Dimethyl-1,1'-dinaphthon (Formel IX).

Wie schon erwähnt, entsteht sowohl aus dem Naphthol, wie aus dem Dinaphthol mit Oxydationsmitteln sehr leicht dieselbe rote Verbindung. Zunächst wurde versucht, den mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung erhaltenen roten Niederschlag, der, da er sich als kaum filtrierbar erwies, in Äther oder Benzol aufgenommen wurde und durch Verdunsten des Lösungsmittels als braunrote Masse zurückblieb, durch Krystallisation zu reinigen. Am meisten geeignet erwies sich Benzin vom Siedep. 120

bis  $130^{\circ}$ , doch wurde er auch hieraus nur als mikrokristallinisches rotes Pulver erhalten.

Bessere Resultate ergab die Oxydation in saurer Lösung. Man löst das Naphthol in der 10—12fachen Menge Eisessig und fügt unter Erwärmen etwa das  $1\frac{1}{2}$ fache der berechneten Menge einer 5prozentigen Eisessig-Chromsäurelösung hinzu. Die Lösung färbt sich dunkelrot und scheidet nach kurzem mäßigen Erwärmen Krystalle ab, die man nach dem Erkalten absaugt und vorsichtig mit etwas Eisessig wäscht. Man erhält das Chinon so in einer Ausbeute von etwa 20—30 Proz. in schönen stark metallglänzenden, grünlich schimmernden Nadeln, die unter dem Mikroskop die Form roter Stäbchen zeigen. Verrieben bildet die Verbindung ein carminrotes Pulver. Sie hat keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich ohne zu sublimieren von etwa  $250^{\circ}$  ab; Eisessig und Alkohol lösen das Chinon ziemlich leicht mit intensiv roter Farbe.

0,1480 g gaben 0,4569  $\text{CO}_2$  und 0,0705  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2$	Gef.
C	84,61	84,20
H	5,13	5,32

Mit Natronlauge und Hydrosulfit bzw. Zinkstaub ist das Chinon leicht reduzierbar, aus der alkalischen Lösung scheiden sich auf Zusatz von Säuren weiße Flocken ab, die als das Dinaphthol identifiziert wurden.

In alkoholischer Lösung führt das Chinon Hydrocörulignon in Cörulignon über. Ebenso gibt es mit Hämatoxylin, wenn auch erst beim Erwärmen der alkoholischen Lösung, eine intensive Rotfärbung.<sup>1)</sup>

Auf dieselbe Weise erhält man aus dem Dinaphthol das Chinon, nur braucht man, da hier nur zwei — beim Naphthol vier — Wasserstoffatome wegzuoxydieren sind, auch nur die Hälfte der zur Oxydation des Naphthols erforderlichen Menge Chromsäure.

<sup>1)</sup> Willstätter u. Parnas, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 1408 (1907).



## Anhang.

## Über die Verbindungen der Xylidine mit 2,4-Dinitrochlorbenzol oder Pikrylchlorid.

Aus den in der Einleitung dargestellten Gründen wurde die Einwirkung von 2,4-Dinitrochlorbenzol bzw. Pikrylchlorid auf das vicinale Xylidin untersucht; nur vergleichsweise wurden auch die bisher unbekannten Einwirkungsprodukte von 2,4-Dinitrochlorbenzol auf einige andere Xylidine dargestellt.

Das Einwirkungsprodukt von 2,4-Dinitrochlorbenzol auf das vic. Xylidin<sup>1)</sup> ist infolge seines niedrigen Schmelzpunktes und seiner großen Löslichkeit nur in stark konz. Lösung zu erhalten. Kocht man eine Lösung von 1 g Dinitrochlorbenzol und 0,6 g vic. Xylidin in 5 bis 10 ccm Methylalkohol (bzw. Benzin vom Siedep. 90 bis 100°) einmal auf und läßt dann rasch erkalten, so scheiden sich orangerote Nadeln ab, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit wenig eisgekühltem Lösungsmittel den Schmelzp. 25° zeigen. Da beim Versuch sie umzukrystallisieren Zersetzung eintrat, wurde das Rohprodukt analysiert.

0,2012 g gaben 21,7 ccm Stickgas bei 20° und 762 mm Druck.

Für das Additionsprodukt  $C_{14}H_{14}O_4N_3Cl$

	Ber.	Gef.
N	12,97	12,46

Das Substitutionsprodukt  $C_{14}H_{13}O_4N_3$  erfordert 14,62 Proz. Stickstoff.

Es gelang weder durch Zusatz von einem zweiten Molekül Xylidin noch von geschmolzenem Kaliumacetat ein Substitutionsprodukt zu erhalten. In einem höher siedenden Lösungsmittel, z. B. Amylalkohol, schied sich überhaupt nichts bzw. nur eine schmierige Masse aus.

*Additionsprodukt von Pikrylchlorid und vic. Xylidin.*

Da nach Busch und Pungs<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von 1 Mol. Pikrylchlorid auf 2 Mol. vic. Xylidin nur das

<sup>1)</sup> Von den chem. Fabriken zu Thann und Mülhausen.

<sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 79, 546 (1909).

Substitutionsprodukt vom Schmelzp.  $212^{\circ}$  entsteht, so wurde der Versuch bei Abwesenheit eines säurebindenden Mittels — in diesem Falle eines Moleküls der Base — ausgeführt. Wenn man zu einer Lösung von 1,25 g Pikrylchlorid in 10—15 ccm Methylalkohol tropfenweise 0,6 g vic. Xylidin hinzusetzt, so scheidet sich sofort eine rote Verbindung ab, die man nach einmaligem Aufkochen und Wiederabkühlen absaugt und mit wenig Methylalkohol auswäscht. Man erhält so rote Nadeln vom Schmelzp.  $68^{\circ}$ ,

0,1986 g gaben 25,4 ccm Stickgas bei  $19^{\circ}$  und 760 mm Druck.

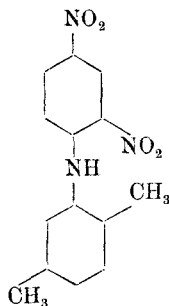
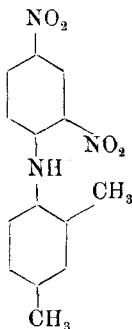
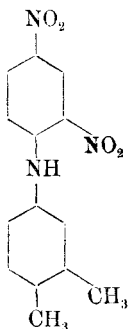
Additionsprodukt  $C_{14}H_{13}O_6N_4Cl$

	Ber.	Gef.
N	15,18	14,71

Das Substitutionsprodukt  $C_{14}H_{13}O_6N_4$  verlangt 16,86 Proz. Stickgas.

Die Verbindung ist äußerst unbeständig und geht schon beim Liegen an feuchter Luft und längerem Kochen der methylalkoholischen Lösung, indem ihre rote Farbe in gelb umschlägt, in das gelbe Substitutionsprodukt vom Schmelzp.  $212^{\circ}$  über. Es gelang daher auch nicht sie umzukrystallisieren.

Die anderen untersuchten Xylidine geben mit 2,4-Dinitrochlorbenzol die normalen bisher nicht dargestellten Substitutionsprodukte. Sie wurden durch kurzes Kochen von einem Molekül 2,4-Dinitrochlorbenzol mit zwei Molekülen der Base bzw. einem Molekül Base und einem Molekül geschmolzenem Kaliumacetat dargestellt.



I. *2,4-Dinitro-3',4'-dimethyldiphenylamin*. Aus Benzin Siedep. 90—100° orangegelbe Nadeln vom Schmelzp. 141°.

0,1745 g gaben 22,3 ccm Stickgas bei 20° und 768 mm Druck.

II. *2,4-Dinitro-2',4'-dimethyldiphenylamin*. Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 156°.

0,1827 g gaben 24,1 ccm Stickgas bei 22° und 760 mm Druck.

III. *2,4-Dinitro-2',5'-dimethyldiphenylamin*. Aus Alkohol orangerote Nadeln vom Schmelzp. 150°.

0,1767 g gaben 23,0 ccm Stickgas bei 21° und 766 mm Druck.

	Ber. für	Gef.		
	$C_{14}H_{13}O_4N_2$	I	II	III
N	14,62	14,71	14,87	14,86

Mitteilungen aus dem chemischen Institut des Physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. M.

## Synthese höherer Indandione;

von *Martin Freund* und *Karl Fleischer*.

[Dritte Abhandlung.<sup>1)</sup>]

(Eingelaufen am 22. Oktober 1913.)

Die in der zweiten Abhandlung<sup>2)</sup> besprochenen Resultate, welche insbesondere den Abbau der Naphthdimethylindandione und Acenaphthdimethylindandione, sowie die Festlegung der Konstitution dieser Substanzen und ihrer Derivate betreffen, haben uns veranlaßt, die früher in der Diäthylreihe<sup>3)</sup> gewonnenen Ergebnisse mit Hilfe der neuerdings angewendeten Methoden nachzuprüfen und zu

<sup>1)</sup> Vgl. diese Annalen 373, 291 (1910); 399, 182 (1913).

<sup>2)</sup> Diese Annalen 399, 182 (1913).

<sup>3)</sup> Diese Annalen 373, 291 (1910).