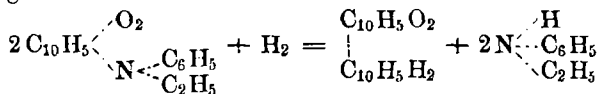


in Aethylanilin und α -Dinaphtodichinon überführt, wie es die Gleichung:



veranschaulicht.

Berlin, Organ. Laborat d. Technischen Hochschule.

358. Rudolf Worms: Zur Constitution der Nitronaphtole.

(Eingegangen am 3. August.)

Bisher sind drei Nitronaphtole dargestellt worden: zwei Isomere, die sich vom α -Naphtol ableiten und eines aus dem β -Naphtol. Für die beiden ersten Nitronaphtole ist von Liebermann und Dittler¹⁾ bewiesen worden, dass sich darin die Substituenten in demselben Kerne befinden und dass das eine, das α -Nitro- α -Naphtol, die Substituenten in der α - und Parastellung, das andere, das β -Nitro- α -Naphtol, die Nitrogruppe in der β -Stellung besitzt. Welche der beiden möglichen β -Stellungen hierbei von der Nitrogruppe eingenommen wird, ist indessen bisher nicht völlig aufgeklärt worden. Nur so viel ist bekannt, dass das entsprechende Amidonaphtol nicht zu β -Naphtochinon oxydirt werden konnte. Für das Nitro- β -Naphtol ist durch die Untersuchungen von Stenhouse und Groves²⁾, sowie von Liebermann und Jacobson³⁾ mit Sicherheit nachgewiesen worden, dass sich darin die Substituenten in demselben Kern und der Orthostellung befinden.

Ferner sind von Hübner und Ebell⁴⁾ aus Benz- α -Naphtalid zwei Mononitrobenz- α -naphtalide dargestellt worden. Aus der einen der Nitroverbindungen gelangten sie durch Verseifen zu dem α -Nitro- α -Naphtol, während das andere bei der Reduction eine Anhydrobase gab. Wegen der Bildung einer Anhydrobase aus jener Nitroverbindung wird man zur Annahme geführt, dass sich darin beide Substituenten in demselben Kerne befinden. Das zu dieser Anhydrobase gehörige Nitronaphtol, welches hierüber Aufschluss geben könnte, haben Hübner und Ebell indessen nicht dargestellt. Da es der üblichen Theorie des Naphtalinkernes zu Folge von solchen Nitronaphtolen, welche

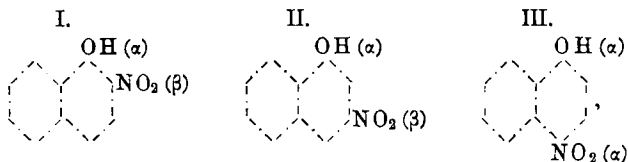
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 183, 228.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 189, 153.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 211, 36.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 324.

vom α -Naphthol herkommen und beide Substituenten in demselben Kerne haben, nur drei Isomere geben kann:



so war zu erwarten, dass Hübner's Orthonitrobenznaphthalid bei der Verseifung entweder das bereits bekannte oder das noch fehlende β -Nitro- α -Naphthol liefern würde, und dass man gleichzeitig auf diesem Wege Aufschluss über die Constitution letzterer Verbindung erhalten würde. Von diesen Erwägungen aus, habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Liebermann die nachstehende Untersuchung begonnen.

Die Reindarstellung von Orthomononitrobenz- α -Naphthalid nach der von Hübner und Ebell angegebenen Darstellungsweise ist wegen des dabei in beträchtlicher Menge entstehenden Theers mit erheblichem Verlust an Material verbunden. Es gelang mir durch ein etwas abgeändertes Nitrirungsverfahren diesen Uebelstand zu vermeiden.

Benz- α -Naphthalid, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Diese Substanz stellte ich auf dieselbe Weise dar wie Hübner und Ebell. Zur Reinigung wird am besten in verdünntem Alkohol gelöst und die rothe Lösung hierauf durch ein Filter in das etwa achtfache Volumen heissen Wassers gegossen. Beim Erkalten scheidet sich Benz- α -Naphthalid in kleinen Nadeln aus. Diese werden in möglichst wenig heissem Eisessig gelöst, worauf die Lösung lange, oft strahlenförmig vereinigte, völlig farblose Nadeln der reinen Verbindung ausscheidet. Schmelzpunkt 156° . Die Substanz ist in verdünntem Alkohol und in Eisessig leicht, in absolutem Alkohol und in Wasser schwer löslich. Kurzes Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Zustande genügt, um Naphtylamin abzuspalten.

Paramononitrobenz- α -Naphthalid, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$.

Je 3 g rauchende Salpetersäure werden mit ihrem achtfachen Volumen Eisessig verdünnt, und hierauf unter Abkühlen des Gefässes eine lauwarne Lösung von 10 g völlig reinen Benz- α -Naphthalids in möglichst wenig Eisessig zugetropft. Schon nach kurzem Stehen scheidet die Lösung die gesammte Menge der gebildeten Paranitroverbindung in langen, stark glänzenden Prismen ab.

☒ Nach dem Abfiltriren wird der Niederschlag mit wenig heissem, verdünntem Alkohol ausgewaschen und aus Eisessig, worin er sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt. Schmelzpunkt 224° . Durch Verseifen erhielten schon Hübner und Ebell daraus α -Nitro- α -Naphthol vom Schmelzpunkt 164° .

Orthomononitrobenz- α -Naphtalid. Die beim Abfiltriren des Paranitrobenznaphthalids erhaltene Lösung wird in das etwa dreifache Volumen kalten Wassers gegossen. Die Orthonitroverbindung scheidet sich sofort als gelber Niederschlag aus. Nach einstündigem Stehen wird abfiltrirt, der Niederschlag in verdünntem Alkohol gelöst und die Lösung in wenig heisses Wasser filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt reines Orthomononitrobenz- α -Naphtalid in kleinen, gelben Nadeln aus. Schmelzpunkt 174° (nach Hübner 176°). Die Verbindung löst sich sehr leicht in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol.

β -Orthonitro- α -Naphtol. Beim Kochen von Orthomononitrobenz- α -Naphtalid mit Kalilauge und Zersetzen des gebildeten Kaliumsalzes mit Säure erhielt ich ein Nitronaphtol, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen gelben Nadeln krystallisirte. Es ist in Wasser schwer, leichter in Alkohol löslich. Aus seinen Lösungen wird es durch Säuren gefällt. Beim fractionirten Umkrystallisiren zeigten die einzelnen Fractionen gleichmässig den Schmelzpunkt 128° . Durch Reduction wird das entsprechende Amidonaphtol erhalten, dessen ammoniakalische Lösung beim Schütteln an der Luft blaue Flocken abscheidet. Das Kaliumsalz des Nitronaphtols wurde auf seinen Kaliumgehalt geprüft.

	Berechnet	Gefunden
K	18.48	18.26 pCt.

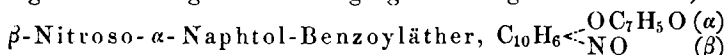
Der Schmelzpunkt sowohl als die übrigen aufgezählten Eigenschaften der Verbindung beweisen ihre Identität mit dem von Liebermann und Dittler entdeckten und von Fuchs auf andere Weise dargestellten β -Nitro- α -Naphtol. Eine bemerkenswerthe Eigenschaft dieser Verbindung ist ihre Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, welche eine äusserst scharfe Trennung von dem nicht flüchtigen (para) α -Nitro- α -Naphtol gestattet. Die Analogie des *o*- und *p*-Nitronaphtols zu *o*- und *p*-Nitrophenol tritt durch diese Eigenschaft besonders hervor.

Durch das Vorangegangene wird auf die Constitution des β -Nitro- α -Naphtols ein neues Licht geworfen. Es wird sehr wahrscheinlich, dass diese Verbindung dem obigen Schema I angehört. Dasselbe gilt natürlich dann auch für das von Fuchs dargestellte gelbe Nitrosonaphtol, da dieses sich zu Nitronaphtol vom Schmelzpunkt 128° oxydiren lässt. Zur Bestätigung dieser Ansicht schien es mir wünschenswerth, den Versuch zu machen, die Orthostellung der Substituenten im gelben Nitrosonaphtol durch Ueberführung in eine Anhydrobase festzustellen.

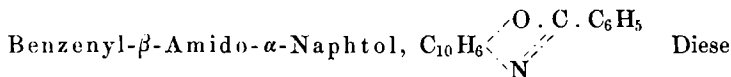
Das β -Nitroso- α -Naphtol wurde nach den Angaben von Fuchs¹⁾ dargestellt, und von dem gleichzeitig entstehenden Isomeren getrennt. Fuchs giebt an, dass beim Umkrystallisiren in nicht unbeträchtlicher

¹⁾ Diese Berichte VIII, 625, 1026.

Menge ein schwarzer Rückstand zurückbleibt. Durch grössere Temperaturenniedrigung mittelst hineingeworfener Eisstücke bei der Umwandlung des α -Naphthols in Nitroso- α -Naphthol gelang es mir, die Bildung einer derartigen Verunreinigung fast völlig zu vermeiden¹⁾.



Schon Fuchs hat diese Verbindung erhalten, ohne indessen ausführlichere Angaben über ihre Darstellung zu machen. Man operirt wegen des leichten Verharzens der Substanz am besten mit kleinen Mengen. 3 g fein gepulvertes β -Nitroso- α -Naphtholnatrium werden in 3 g kaltes Benzoylchlorid, das zweckmässig in möglichst grosser Oberfläche ausgebreitet ist, eingetragen, worauf der Inhalt des Gefässes einige Minuten sich selbst überlassen wird. Es tritt sodann unter starkem Erwärmen heftige Gasentwicklung ein, wobei von aussen mittelst kalten Wassers abzukühlen ist. Der Gefässinhalt erstarrt hierbei zu einer gelben Masse. Diese lässt man mehrere Stunden unter Wasser stehen, filtrirt ab, pulvert den Rückstand und schüttelt ihn so lange mit einer verdünnten Sodalösung, bis keine Benzoësäure mehr aufgenommen wird. Das erhaltene Product wird aus Eisessig oder einer Mischung von Chloroform und Aceton in kleinen, gelben Krystallen erhalten. Die Verbindung ist in Eisessig leicht, in Alkohol, sowie in Wasser und Petroleumäther schwer löslich. Sie schmilzt bei 162°.



Verbindung entsteht aus dem β -Nitroso- α -naphtholbenzoyläther durch Reduction mit Zinn und Salzsäure. Man leitet durch gelindes Erwärmen die Reaction ein, welche hierauf von selbst weiter geht und so heftig wird, dass sie durch Abkühlung zu mässigen ist. Dabei scheidet sich das Zinndoppelsalz der Anhydroverbindung als graue Masse aus. Diese giebt aus Petroleumäther umkrystallisirt lange, farblose Nadeln, die an der Luft röthliche Farbe annehmen. Aus der alkoholischen Lösung wird das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nach dem Abfiltriren des Schwefelzinns und Einengen der Lösung krystallisirt die Anhydroverbindung in kleinen, farblosen Nadeln. Sie ist leicht in kaltem Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser und Petroleumäther löslich. Am besten reinigt man sie durch Sublimation, wobei sie in prachtvollen, farblosen Nadeln erhalten wird. Schmelzpunkt 122°.

¹⁾ Zur Reindarstellung des β -Nitroso- α -Naphthols ist die Umwandlung des aus Wasser umkrystallisirten Productes in das Natronsalz (durch Lösen in verdünnter Natronlauge und langsames Erkalten in langen, rubinrothen Nadeln erhalten) und nachheriges Zersetzen mit Säure zu empfehlen. Die so erhaltene Substanz giebt, zweimal aus Wasser umkrystallisirt, lange, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 147—148°.


	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	83.28	82.83	83.71 pCt.
H	4.48	4.67	4.73 »

α -Nitroso- β -Naphтол. Das Nitroso- β -Naphтол, welches man aus β -Naphтол nach dem Verfahren von Stenhouse und Groves erhält, und das leicht durch Amidonaphтол hindurch in β -Naphтоchinon übergeführt werden kann, hat, wie Liebermann und Jacobson gezeigt haben, die in der α -Stellung befindliche Nitrosogruppe in der Orthostellung zur Hydroxylgruppe. Es schien immerhin von Interesse, auch für diese Verbindung einen neuen Beweis ihrer Orthostellung durch Ueberführung in eine Anhydrobase zu gewinnen.

α -Nitroso- β -naphтолbenzoyläther. Das Natriumsalz des α -Nitroso- β -naphтоls wurde in derselben Weise, wie es oben beim β -Nitroso- α -naphтол angegeben worden, in den Benzoyläther übergeführt.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig und Alkohol erhält man ihn in kleinen, gelben Krystallen. Er ist in Wasser und Petroleumäther schwer, in Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich. Schmelzpunkt 114°.

	Berechnet	Gefunden
C	73.64	73.69 pCt.
H	3.93	4.08 »

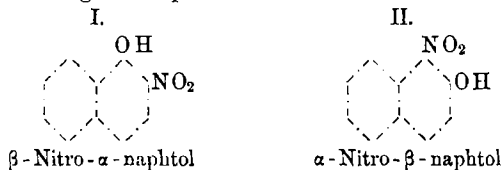
Benzenyl- α -amido- β -naphтол, $C_{10}H_6$  C_6H_5 . (α)
(β) Der

Nitroso- β -naphтолbenzoyläther wird bei gelindem Erwärmen mit Zinn und Salzsäure leicht reducirt. Die Reaction ist zu Ende, sobald sich die Benzoylverbindung völlig gelöst hat. Man filtrirt jetzt vom Zinn ab und kocht den Rückstand nochmals mit Salzsäure aus. Beim Erkalten krystallisirt das Zinndoppelsalz der Anhydroverbindung in kleinen Nadeln. Aus Petroleumäther umkrystallisirt giebt es lange, farblose Prismen. Aus der alkoholischen Lösung wird mit Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte Lösung scheidet beim Stehen farblose Blättchen der Anhydroverbindung aus. Diese wird am besten durch Sublimation gereinigt. Es werden dabei lange Nadeln erhalten. Sie lösen sich leicht in kaltem Alkohol, schwerer in Wasser. Die Verbindung ist in ihren Lösungsmitteln leichter löslich, als die oben beschriebene Anhydrobase. Schmelzpunkt 120°.

	Berechnet	Gefunden
C	83.28	83.44 pCt.
H	4.48	4.98 »

Gesteht man der Bildung von Anhydrobasen auch in der Naphталreihe die Bedeutung zu, mit Sicherheit Orthoverbindungen anzu-

zeigen, so haben die Nitronaphtole, welche den beschriebenen isomeren Benzenylverbindungen entsprechen, die relativen Constitutionen:



Da die letztere Verbindung bekanntlich leicht zum β -Naphtochinon führt, so sollte man dasselbe auch von der ersteren Verbindung erwarten, denn beide Substanzen unterscheiden sich nur dadurch, dass in der einen die Nitrogruppe dort steht, wo in der anderen das Hydroxyl, und umgekehrt. Dem widersprechen indessen die Beobachtungen von Liebermann und Jacobson, welche bei Behandlung des β -Amido- α -naphtols mit Chromsäurelösung zwar einen orangerothen Niederschlag erhielten, der aber im Gegensatz zum β -Naphtochinon amorph und stark chromhaltig war und nicht von seinem starken Aschegehalt befreit werden konnte. Bei einer Wiederholung des Versuches wurde auch jetzt genau das gleiche Resultat erhalten. Indessen liegt immerhin die Möglichkeit vor, dass hier nur deshalb das Chinon nicht zu Stande kommt, weil im Gegensatz zu dem isomeren Amidonaphtol das Sulfat und das Cbromat des hier benutzten Amidonaphtols sehr schwer löslich sind, und sich daher letzteres ausscheidet, ohne die Oxydationswirkung durch die Chromsäure zu erleiden.

Berlin, Organ. Laborat. d. Technischen Hochschule.

359. C. Paal: Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzaldehyd bei Gegenwart von Zinkstaub.

(Eingegangen am 3. August.)

Lässt man zu einer in einem Kolben befindlichen, mit Zinkstaub versetzten ätherischen Lösung von Benzaldehyd eine dem angewandten Aldehyd ungefähr gleiche Menge Acetylchlorid durch das Kühlrohr zufließen, so tritt heftige Reaction ein, der Aether geräth in starkes Kochen und man muss den Kolben mit kaltem Wasser abkühlen. Nachdem alles Acetylchlorid verbraucht ist, wird die braun gefärbte, ätherische Lösung mit Wasser geschüttelt, um das bei der Reaction gebildete Zinkchlorid zu entfernen, zugleich wird dadurch die ätherische Lösung fast entfärbt. Diese Lösung wird durch Abheben vom Wasser getrennt und langsam verdunstet. Es bleibt eine gelb gefärbte, halbkrySTALLINISCHE Masse zurück, welche man mit stark verdünntem Alkohol auskocht. Beim Erkalten der Lösug setzen sich weisse, zu Büscheln vereinigte Krystalle an den Wänden des Gefässes an. Man reinigt