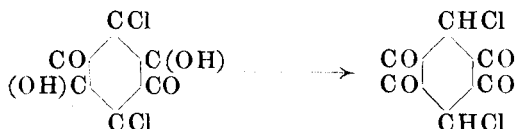
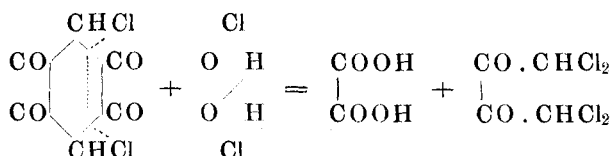


Die Bildung eines derartigen Körpers aus der Chloranilsäure lässt sich in verschiedener Weise interpretiren.

Zu der wohl einfachsten Vorstellung gelangt man, wenn man annehmen würde, die Chloranilsäure ginge vorher in *p*-Dichlortetraketohexamethylen über,



welches dann bei der Einwirkung von Chlor in Gegenwart von Wasser in Oxalsäure und Tetrachlordiacetyl zerfällt:



Doch ist es wohl wahrscheinlicher, dass diese Umlagerung der Wasserstoffatome erst beim Zerfall des Moleküls selbst eintritt und gleichzeitig die Addition der beiden Chloratome erfolgt. — Ob das Tetrachloraceton ein Spaltungsproduct des Tetrachlordiacetyls ist, wie es nicht unwahrscheinlich, soll specieller noch ermittelt werden.¹⁾

Genf, den 16. Januar 1888.

52. Otto N. Witt: Ueber Derivate des α -Naphtols.

(Eingegangen am 30. Januar.)

In Nachfolgendem erlaube ich mir einige Beobachtungen mitzutheilen, auf welche ich durch einen Zufall hingelenkt wurde.

Bei dem Versuche, α -Naphtol in essigsaurer Lösung zu sulfoniren, fiel es mir auf, dass neben der gesuchten Sulfosäure (deren Studium ich mir vorbehalten möchte) stets eine gewisse Menge eines in Wasser unlöslichen Productes erhalten wurde, welches in Alkalien löslich war und bei 94° schmolz, und daher von mir zunächst für unverändertes α -Naphtol gehalten wurde. Es fiel mir indessen auf, dass dieser Körper

¹⁾ Ich bin damit beschäftigt, das Verhalten der Bromanilsäure und einiger Succinylobernsteinsäurederivate gegen chloresäures Kali und Salzsäure zu studiren.

Levy.

in Nadeln krystallisirte, während die Naphtole bekanntlich stets in Form von Blättchen erhalten werden. Bei oft wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol blieb diese Nadelform erhalten, während der Schmelzpunkt allmählich auf 99—100° und schliesslich, bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel, auf 103° stieg. Die aus Benzol erhaltenen Krystalle waren schöne, sechsseitige Prismen. Ihre Farbe war nicht weiss, wie die des Naphtols, sondern ein gleichmässiges, sehr blasses Grün. Nur die feingepulverte Substanz erscheint vollkommen weiss. Der vorliegende Körper war zweifellos vom α -Naphtol, aus dem er entstanden war, verschieden und im reinen Zustande nicht mit demselben zu verwechseln.

Bei der Analyse zeigte er sich frei von Schwefel. Dagegen war er reicher an Sauerstoff als das α -Naphtol. Die erhaltenen Zahlen stimmen zu der Formel $C_{12}H_{10}O_2$:

| | |
|----------------------------|------------|
| Ber. für $C_{12}H_{10}O_2$ | Gefunden |
| C 77.42 | 77.24 pCt. |
| H 5.38 | 5.84 » |
| O 17.20 | — |
| 100.00 pCt. | |

Da der neue Körper ein ausgesprochenes Phenol ist, so konnte obige Formel nur auf ein Oxynaphtylmethylketon bezogen werden. Als solches hat sich die Substanz, wie aus nachfolgenden Versuchen hervorgeht, in der That erwiesen.

α -Oxynaphtylmethylketon (α -Acetonaphtol).

Ausser den bereits angeführten Eigenschaften sind noch die nachfolgenden beobachtet worden.

Die neue Substanz löst sich mit orangegelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser unverändert gefällt. Alkalien lösen mit rein gelber Farbe. Beim Erkalten der Lösung krystallisiren die entsprechenden Alkalisalze in langen citronengelben Nadeln. Kochsalzlösung fällt selbst aus heissen, alkalischen Lösungen die Salze fast völlig aus. Die Alkalisalze der Naphtole werden durch Kochsalz nicht gefällt. Kohlensäure zersetzt die Salze des Acetonaphtols. Die alkalischen Lösungen des Acetonaphtols verändern sich nicht an der Luft und können selbst zur Trockne verdampft werden, ohne sich zu zersetzen. Ferridcyankalium wirkt nicht oxydirend auf dieselben. Beim Zusatz von Paradiaminen tritt weder an der Luft noch bei Gegenwart oxydirender Mittel eine Indophenolbildung ein. Auch Nitrosodimethylanilin wirkt weder in alkalischer, noch in essigsaurer Lösung auf Acetonaphtol.

Das freie Acetonaphtol ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich. In Benzol ist es ganz ausserordentlich löslich. In

geschmolzenem Zustande ist es, ebenso wie in festem, blassgrün gefärbt. Bei hoher Temperatur versiedet es unter starker Zersetzung.

Acetonaphtol giebt eine charakteristische Farbenreaction: versetzt man seine warme, alkalische Lösung mit Orthonitrobenzaldehyd, so färbt sie sich intensiv rothbraun. Beim Ansäuern fallen schöne, orangefarbene Flocken eines neuen Körpers nieder.

Einwirkung von Hydroxylamin.

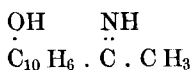
Salzsaures Hydroxylamin wirkt auf eine alkoholische Acetonaphtol-lösung nicht ein. Versetzt man dagegen eine alkalische Lösung dieses Körpers mit einem Ueberschuss einer Hydroxylaminlösung in der Kälte, so entsteht zunächst ein weisser Niederschlag, der sich indessen bald wieder auflöst. Aus der klaren Lösung fällt Essigsäure einen Körper, welcher aus verdünntem Alkohol in langen, blassgelblich-weißen Nadeln krystallisiert und unter Zersetzung bei 168—170° schmilzt.

Offenbar ist ein Ketoxim entstanden. Da an der Verschiedenheit von dem bei 103° schmelzenden Ausgangsproduct nicht zu zweifeln war, so wurde das Product nicht analysirt.

Einwirkung von Ammoniak.

Acetonaphtol wurde mit 12procentigem alkoholischem Ammoniak im Druckrohr auf 180—200° erhitzt. Nach dem Erkalten enthielt das Rohr gelbe Krystalle in einer braunen Mutterlauge.

Die Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisiert und bildeten dann goldgelbe, lange Spiesse, welche bei 180° sich bräunen, bei 203° unter Zersetzung schmelzen. Die Substanz ist stickstoffhaltig. Sie hält selbst bei sehr langem Trocknen hartnäckig Alkohol zurück und ergiebt daher constant zu hohe Wasserstoffzahlen. Trotzdem lässt die Analyse keinen Zweifel, dass hier das Oxynaphtylmethylketimid



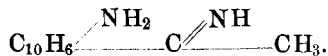
vorliegt.

| | Ber. für C ₁₂ H ₁₁ NO | Gefunden | |
|---|---|-------------|--------|
| | | I. | II. |
| C | 77.84 | 77.54 | — pCt. |
| H | 5.95 | 6.95 | — » |
| N | 7.57 | — | 8.16 » |
| O | 8.64 | — | — » |
| | | 100.00 pCt. | |

Dieses Ketimid ist ein wenig beständiger Körper. Seine Phenolnatur documentirt sich nur noch durch eine etwas leichtere Löslich-

keit in alkalischem als in reinem Alkohol. Mit alkoholischer sowie mit wässriger Natronlauge entwickelt es Ammoniak beim Kochen. Aus der erkaltenden Lösung krystallisirt das Natriumsalz des Acetonaphtols. Noch leichter wird es von Salzsäure unter Rückbildung von Acetonaphtol verseift. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit strohgelber Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser tritt Verseifung ein.

Die vom rohen Ketimid abfiltrirte Mutterlauge enthielt geringe Mengen einer starken Base, deren Reindarstellung mir nicht gelungen ist. Vermuthlich ist dieselbe das Methylketimido- α -Naphtylamin



Die Bildung des Acetonaphtols aus Eisessig und α -Naphtol unter dem Einfluss der wasserentziehenden Schwefelsäure ist nicht ohne Analogie. Eine solche liegt vielmehr vor in den schönen Untersuchungen von Nencki und Sieber¹⁾, welche aus Resorcin, Hydrochinon und Pyrogallol durch Einwirkung von Eisessig und Chlorzink die entsprechenden substituirten Acetophenone erhielten.

Es lag nahe, die Nencki'sche Methode auch bei α -Naphtol zu versuchen. Es wurden daher gleiche Theile α -Naphtol, Eisessig und Chlorzink zum Sieden erhitzt, der Eisessig soweit möglich abdestillirt, der Rückstand in heisses Wasser gegossen und alsdann in Natronlauge aufgenommen. Dabei blieb eine grosse Menge eines theerigen, in Alkohol mit violetter Farbe löslichen, durch Säuren sich gelb färbenden Farbstoffes zurück, welcher wohl dem Resacetin Nencki's entsprechen dürfte. Aus der alkalischen Lösung fiel beim Ansäuern ein Niederschlag heraus, welcher sich durch oft wiederholte Krystallisation aus Alkohol in seine Bestandtheile — unverändertes α -Naphtol und gebildetes Acetonaphtol — zerlegen liess. Die Ausbeute an Acetonaphtol beträgt indessen kaum 30 pCt. des angewandten Naphtols.

β -Naphtol, in gleicher Weise behandelt, liefert grosse Mengen eines in Alkalien unlöslichen Körpers, aber kein dem α -Acetonaphtol ähnliches Product.

Beziehungen des Acetonaphtols zu den Farbstoffen.

Das Acetonaphtol ist ein zwar schwach aber deutlich gefärbter Körper. Die intensive Farbe seiner Alkalisalze sowie seiner Schwefelsäurelösung und seines Ketimides beweisen, dass das Methylnaphtylketon durch den Eintritt der Hydroxylgruppe in die Reihe der Farb-

¹⁾ Nencki und Sieber, Journ. für prakt. Chem. (2) 23, 147; s. a. Nencki und Schmidt, ebenda, 546.

stoffe eingetreten ist. Aehnliche Beobachtungen sind vor kurzem von Graebe am Tetramethyldiamidobenzophenon gemacht worden. Die Ketogruppe, — CO —, wird daher den chromophoren Gruppen zuzurechnen sein, deren Vorhandensein das Molekül prädisponirt, durch den Eintritt von Amido- oder Hydroxylgruppen (»auxochromen« Gruppen) zum Farbstoff zu werden.

Es schien mir von Interesse, zu sehen, in welcher Weise das Vorhandensein der Acetogruppe die Nuance der vom α -Naphthol sich ableitenden Farbstoffe beeinflussen würde: Ich habe daher verschiedene Diazoverbindungen auf Acetonaphthol einwirken lassen und die erhaltenen Farbstoffe mit den entsprechenden Azoderivaten des α -Naphthols verglichen. Die Aehnlichkeit war in allen Fällen eine grosse, nur waren die Acetonaphtholfarbstoffe constant weit gelber in der Nuance als die α -Naphtholderivate. Es summirt sich hier offenbar die gelbe Nuance des Acetonaphtholsalzes zu der mehr oder weniger rothen des Azokörpers.

Diazobenzolsulfonsäure reagirt auf Acetonaphthol bei Gegenwart von Natriumacetat sehr leicht. Der entstandene Farbstoff färbt gelb-orange. Seine alkalische Lösung ist scharlachroth (die des entsprechenden α -Naphtholderivates [Tropaeolin 000] ist carminroth), die schwefelsaure Lösung violettroth; beim Verdünnen fallen gelbbraune Flocken nieder.

Auch das Ketimid reagirt mit Diazoverbindungen. Die entstehenden Farbstoffe sind den entsprechenden Derivaten des α -Naphthols noch ähnlicher als die des Acetonaphthols.

Die Aehnlichkeit der Azoderivate des Acetonaphthols mit den Paraazoderivaten des α -Naphthols spricht dafür, dass die Acetogruppe in die Orthostellung zur Hydroxylgruppe in das α -Naphthol eingetreten ist. Die Unfähigkeit des Acetonaphthols, Indophenole zu bilden, spricht indessen gegen diese Annahme.

Die relative Stellung der Seitenketten im Acetonaphthol muss daher vorläufig unentschieden bleiben.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.