

Aus der ätherischen Lösung lässt sich stets durch sorgfältiges Fractioniren im Vacuum noch eine kleine Menge des schon oben beschriebenen β -Naphthylamidobernsteinsäurediäylesters gewinnen.

Ueber die bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf Monobrombernsteinsäureester entstehenden Producte werden wir in einer demnächst erscheinenden Mittheilung berichten.

Stuttgart, im Februar 1892.

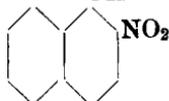
Chemisches Laboratorium der techn. Hochschule.

144. E. Grandmougin und O. Michel: Ueber homonucleare Amidonaphtole und verwandte Derivate.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen i. E.]
(Eingegangen am 7. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in letzter Zeit erschienenen Abhandlungen¹⁾ über einen Gegenstand, den wir schon seit geraumer Zeit bearbeitet haben, veranlasst uns, kurz über einige Versuche zu berichten, die wir mit den Amidonaphtolen und mit diesen in Verbindung stehenden Derivaten ausgeführt haben.

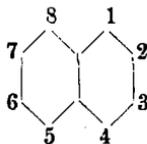
1, 2-Nitronaphtol,
OH ²⁾



Da dasselbe durch Kochen des Acet- oder Benzoylderivats des 1, 2- oder *o*-Nitro- α -naphthylamins³⁾ mit Kali nicht leicht zugänglich, andererseits wir bei der Oxydation des 1, 2-Nitrosonaphtols (β -Nitroso-

¹⁾ P. Heermann: Ueber Nitroderivate des α -Naphtholäthyläthers. Journ. für prakt. Chem. 44, 238. P. Seidel, diese Berichte XXV, 423.

²⁾ In Folgendem wird folgendes Schema des Naphtalins zur Anwendung kommen:



³⁾ Liebermann und Dittler, Ann. Chem. Pharm. 183, 256, Worms, diese Berichte XV, 1815.

α -naphtol) mit Ferricyankalium¹⁾ keine guten Resultate erzielen, versuchten wir die Oxydation mit Salpetersäure in derselben Weise wie Stenhouse und Groves²⁾ das 2, 1-Nitrosonaphtol (α -nitroso- β -naphtol) zum entsprechenden Nitronaphtol oxydirt hatten.

Man schlämmt 5 g fein vertheiltes Nitrosonaphtol (erhalten durch Ausfällen der alkalischen Lösung mit Säure) in 60 ccm Wasser auf und fügt unter beständigem Umrühren 45 ccm Salpetersäure (spec Gewicht 1.3) hinzu und lässt dann 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es entweicht salpetrige Säure und der Niederschlag verändert sich. Man verdünnt nun, filtrirt und destillirt mit Wasserdampf, das flüchtige 1, 2-Nitronaphtol³⁾ geht über und ist sofort rein, Schmelzpunkt 128°. Ausbeute: 3 g.

Im Kolben bleibt als Rückstand durch weitergegangene Oxydation gebildetes 1, 2, 4-Dinitronaphtol (Schmelzpunkt 138°), das sich in ansehnlicher Menge gebildet hatte.

Silbersalz des Nitronaphtols.

Wird erhalten durch Fällung der Lösung des Nitronaphtols in Ammoniak mit der nöthigen Menge Silbernitrat, das Silbersalz fällt als voluminöser, rother Niederschlag aus.

Ueber Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, bildet es ein rothes Pulver, das bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

| | |
|---------------------------|------------|
| Ber für $C_{10}H_6NO_3Ag$ | Gefunden |
| Ag 36.46 | 36.35 pCt. |

Acetylderivat des 1, 2-Nitronaphtols,



Man erhitzt Nitronaphtol mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid ca. $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler, giesst dann in Wasser und Krystallisirt den erhaltenen Körper aus Alkohol oder verdünntem Alkohol um. Man erhält ihn so als grosse hellgelbe Nadeln, die constant bei 118° schmelzen.

Die Analyse bestätigte die obige Formel.

| | |
|---------------------------------|-----------|
| Ber. für $C_{12}H_8 \cdot NO_4$ | Gefunden |
| N 6.02 | 6.09 pCt. |

Beim Erhitzen mit Alkalien löst sich das Product auf, unter Rückbildung von Salzen des Nitronaphtols.

Die Reduction scheint ganz interessante Resultate zu liefern. Das Studium derselben ist noch nicht beendet.

¹⁾ Fuchs, diese Berichte VIII, 629.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 189, 151.

³⁾ Worms, diese Berichte XV, 1815.

Einige Versuche, die Aether des Nitronaphtols darzustellen, blieben erfolglos, dieselben können, wie die Arbeiten von Heermann¹⁾ gezeigt haben, wenn vielleicht auch nicht sehr bequem, durch Nitrirung der α -Naphтолäther neben vorwiegenden Mengen der Paraverbindung erhalten werden.

1, 2 - Amidonaphtol,



Dasselbe ist erhältlich durch Reduction des 1,2-Nitronaphtols mit Zinn- und Salzsäure²⁾, der Orthooxyazoverbindungen des α -Naphtols sowohl der typischen³⁾ als auch deren Derivate⁴⁾: Sulfosäure etc. mit Zinn- und Salzsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure.

Die beste Darstellungsmethode ist aber immerhin die von Liebermann und Jacobson⁴⁾ angegebene: Reduction des 1,2-Nitrosonaphtols mit Zinnchlorür und Salzsäure. Man schlämmt 25 g feinvertheiltes (durch Auflösen in Alkali und Fällen mit Säure erhaltenes) 1,2-Nitrosonaphtol in 70 g concentrirter Salzsäure auf und fügt unter Abkühlen 250 ccm einer 2 Moleküle pro Liter haltenden Zinnchlorürlösung hinzu. Die Verbindung wird entfärbt, und es bildet sich das Zinndoppelsalz des Amidonaphtols, nach viertelstündigem Stehen wird filtrirt, der Niederschlag in warmem Wasser gelöst, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und die filtrirte Lösung in einer offenen Schale aber unter beständigem Durchleiten von Schwefelwasserstoff eingedampft. (Diese Methode erlaubt ein rascheres Eindampfen, als wenn dasselbe mit Bunsen'schem Ventil geschieht). Nachdem genügend eingedampft worden ist, filtrirt man von violetten Oxydationsproducten ab. Beim Abkühlen krystallisirt meistens schon das Chlorhydrat heraus. Den Rest kann man durch Sättigen mit Salzsäure ab scheiden. Die Verarbeitung der Mutterlaugen des Zinndoppelsalzes lohnt nicht.

Das so erhaltene meist violettgefärbte salzsaure Amidonaphtol reinigt man durch eventuell wiederholtes Auflösen in wenig siedendem Wasser und Wiederausfällen mit starker Salzsäure. Zusatz von etwas schwefliger Säure ist vortheilhaft.

Diese Reinigung ist nöthig, denn das nicht gereinigte Product erleidet sonst nach kurzer Zeit hochgradige Zersetzung. Immerhin scheint es empfehlenswerth, sich vor dem Gebrauche das Product frisch darzustellen.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 44, 238.

²⁾ Liebermann und Dittler, Ann. Chem. Pharm. 183, 248.

³⁾ Zincke und Bindewald, diese Berichte XVII, 3031.

Zincke und Rathgen, diese Berichte XIX, 2483.

⁴⁾ Noelting und Grandmougin, diese Berichte XXIV, 1597.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 211, 55.

Dieses Amidonaphtol giebt keine besonders glatten Reactionen.

Beim Acetyliren scheinen sich verschiedene Producte zu bilden, deren Studium noch nicht beendet ist.

Wird dieses Amidonaphtol durch Reduction der Orthoazoverbindungen des α -Naphtols (β -Naphtochinonhydrazone) dargestellt, so ist hierbei zu bemerken, dass Sulfanilsäure in überschüssiger Salzsäure löslich¹⁾ und dass auch salzsaures Anilin durch überschüssige Salzsäure nicht gefällt wird.

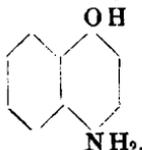
Die löslichen Azoverbindungen (die Sulfosäure z. B.) reducirt man in möglichst concentrirter wässriger Lösung mit der theoretisch nöthigen Menge stark salzsaurer Zinnchlorürlösung unter Zusatz eines Ueberschusses Salzsäure, wobei direct das Chlorhydrat auskrystallisirt, die wasserunlöslichen z. B. $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{<} \text{N} = \text{N} \end{smallmatrix} C_6H_5$. (1) können in alkoholischer Lösung reducirt werden.

Die Aether dieses Amidonaphtols von der allgemeinen Formel: $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{<} \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, werden sich einerseits durch Reduction der entsprechenden nach der Methode von Heermann²⁾ erhaltlichen Nitroderivate darstellen lassen, bilden sich aber auch durch Reduction der von E. Noelting und E. Grandmougin³⁾ dargestellten Aether der Orthooxyazoderivate des α -Naphtols $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{<} \text{N} = \text{N} \end{smallmatrix} C_6H_5$.

Es sind gut krystallisirte, mit Wasserdampf flüchtige Körper, die sich in Säuren glatt auflösen, mit Nitrit gelbe Diazolösungen liefern, die mit alkalischen Phenollösungen prachtvolle rothe Farbstoffe erzeugen, die ihrer theuren Herstellungskosten wegen ohne praktisches Interesse sind.

Auch über dieselben wird weitere Mittheilung erfolgen, sobald sie genügend charakterisirt worden sind.

1, 4- Amidonaphtol,



Es entsteht durch Reduction des 1, 4-Nitronaphtols mit Zinn- und Salzsäure⁴⁾ und Zersetzen des gebildeten Chlorostannats mit Schwefel-

¹⁾ O. N. Witt, diese Berichte XXI, 3468.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 44, 238.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 1593. Ueber dieselben wird Weiteres später mitgetheilt werden.

⁴⁾ Liebermann und Dittler, Ann. Chem. Pharm. 183, 247.

wasserstoff, auch durch Reduction sämtlicher Monazofarbstoffe des α -Naphthols mittelst Zinnchlorür und Salzsäure¹⁾. (Bei der Einwirkung der Diazoverbindungen auf das α -Naphthol entsteht nur die Paraverbindung, die Ortho konnte überhaupt nicht nachgewiesen werden²⁾. Weiter entsteht es bei Reduction des entsprechenden 1,4-Nitroso- α -naphthols genau in derselben Weise, wie bei der 1,2-Nitrosoverbindung ausführlich angegeben. Alle diese Methoden haben den Nachtheil, dass sie das langweilige Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff erfordern.

Wir haben daher darnach getrachtet, dies zu umgehen und haben dieselbe Methode angewandt, die eben von P. Seidel³⁾ veröffentlicht worden ist, und welche wir hiermit bestätigen können. Wir arbeiten nur mit dem Unterschiede, dass wir an Stelle einer Lösung von Zinnsalz in Salzsäure, bei die-en sämtlichen Reductionen die zur Bildung von Zinnchlorür nöthige Menge Zinn in Salzsäure auflösen und hierdurch dem Uebelstand entgehen, oxydirtes und oft verfälschtes Zinnsalz zu gebrauchen.

Wir werden dieselbe Reductionsmethode übrigens auch noch für das 2,1-Amidonaphthol anwenden.

Zur Reinigung kann das salzsaure Amidonaphthol in warmem Wasser gelöst und mit concentrirter Salzsäure wieder ausgefällt werden.

Durch Oxydation saurer Lösungen bilden sich blaue Flocken, speciell beim Eindampfen der Lösungen. Die alkalische Lösung ist sehr unbeständig und erleidet bald tiefgehende Zersetzung. Zu bemerken wäre vielleicht, dass das Paraphenylazo- α -naphthol bei der Reduction glatt in Amidonaphthol und Anilin gespalten wird, während die Derivate desselben hierbei Hydrazoverbindungen liefern⁴⁾.

Zum Unterschied vom Orthoderivat, dem 1,2-Amidonaphthol, liefert das Paraderivat gut krystallisirte Derivate und giebt zu glatt verlaufenden Reactionen Anlass. Oxydationsmittel führen es glatt in α -Naphtochinon über.

Nach Angabe von Liebermann und Dittler⁵⁾ geht in Salpetersäure suspendirtes salzsaures Amidonaphthol durch Behandeln mit salpetriger Säure in Lösung, beim Kochen entwickelt sich reichlich Naphtochinon.

¹⁾ Liebermann und Jacobson, Ann. Chem. Pharm. 211, 61.

²⁾ Noelting und Grandmougin, diese Berichte XXIV, 1603.

³⁾ Diese Berichte XXV, 423.

⁴⁾ Goldschmidt und Brubacher, diese Berichte XXIV, 2313.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 133, 248.

Nach Angabe eines Patentes der Badischen Anilin- und Sodafabrik No. 55404¹⁾ bildet sich bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Amidonaphtol α -Naphtochinon.

Dies ist richtig; interessant zu bemerken ist, dass selbst beim Arbeiten unter starker Abkühlung, bei der Einwirkung des Nitrits auf eine saure Amidonaphtollösung, keine Spur Diazoverbindung gebildet wird. Beim Eintropfen der Nitritlösung erfolgt gleich Gasentwicklung (Stickstoff?) und es scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, sofort tritt auch der charakteristische Geruch des α -Naphtochinons auf. Die Umwandlung ist eine sehr glatte. Beim Erwärmen der Lösung geht das Naphtochinon in Lösung und krystallisirt in prachtvollen Nadeln heraus. Die Umwandlung kann natürlich auch bewirkt werden durch Zusatz der Nitritlösung zur warmen salzsauren Amidonaphtollösung; beim Abkühlen erhält man schön krystallisiertes α -Naphtochinon.

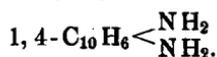
Zur Erzielung guter Ausbeuten, ist es immerhin anzurathen, in concentrirter Lösung zu arbeiten, sonst bleibt das in Wasser ziemlich leicht lösliche α -Naphtochinon gelöst, und man erhält eine klare gelbe Lösung²⁾.

Durch Ausäthern lässt sich der in Wasser gelöste Theil leicht isoliren.

Bemerkenswerth ist auch, dass die Sulfosäure dieses Amidonaphtols³⁾ unter denselben Bedingungen zu gleichen Theilen das entsprechende Chinon und die Diazoverbindung liefert, dass sie überhaupt diazotirbar ist⁴⁾.

Eine bestimmte Beziehung zwischen der verwandten Nitritmenge und dem zu oxydirenden Amidonaphtol liess sich nicht finden.

Paranaphtylendiamin,



Diese nach den Angaben von Bamberger und Schieffelin⁵⁾ leicht zugängliche Base verhält sich, worauf uns Dr. Herzberg aufmerksam machte, vollständig wie das entsprechende Paramidonaphtol. Lässt man Nitrit zu einer stark gekühlten Lösung des Sulfates der Base in Wasser und Salzsäure fliessen, so findet bald starke Gas-

¹⁾ Friedländer: Die Fortschritte etc., II, S. 281. Diese Berichte XXIV, Ref. 482.

²⁾ D. R.-P. 49448 der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin, Friedländer, II, 280.

³⁾ Seidel, diese Berichte XXV, 423.

⁴⁾ Seidel, diese Berichte XXV, 426.

⁵⁾ Diese Berichte XXII, 1331.

entwicklung statt, das Chinon scheidet sich als gelber Niederschlag aus, und es tritt der charakteristische Geruch desselben auf. Zum Isoliren verfähre man wie beim Amidonaphtol. Es bildet sich auch keine Spur einer Diazoverbindung.

Dieses Diamin verhält sich also anders als das Paraphenylen-diamin, welches, wenn auch nicht leicht, diazotirt werden kann.

Diacetylparamidonaphtol,



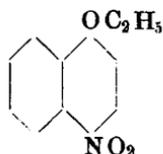
Es ist das einzige Einwirkungsproduct von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat auf salzsaures Amidonaphtol. (Das Natriumacetat dient einerseits zum besseren Acetyliren, andererseits um aus dem salzsauren Salz die Base in Freiheit zu setzen; in der Flüssigkeit schwimmen Chlornatriumkrystalle). Das in üblicher Weise durch Eingiessen in Wasser isolirte Product krystallisirt aus siedendem Wasser in schönen weissen prismatischen Krystallen, die constant bei 158° schmelzen.

Da der Körper in kalten Säuren und Alkalien unlöslich ist, kann er nur das Diacetylproduct sein, was übrigens durch die Analyse bestätigt wurde¹⁾:

| | Ber. für $\text{C}_{14}\text{O}_3\text{H}_{13}\text{N}$ | Gefunden | |
|---|---|----------|------------|
| C | 69.13 | 68.65 | 68.64 pCt. |
| H | 5.34 | 4.93 | 4.56 » |
| N | 5.76 | 5.2 | 5.27 » |

Dieser Körper sublimirt mit Leichtigkeit in prachtvollen Krystallen schon bei 110° , constantes Gewicht lässt sich daher im Trockenkasten nicht erzielen.

1,4-Nitronaphtoläthyläther,



Die Nitrirung des α -Naphtoläthyläthers²⁾ ist letzthin von Heermann³⁾ veröffentlicht worden. Dieselbe war im hiesigen Laboratorium schon vor langer Zeit gemacht worden. Wir können die Angaben

¹⁾ Der Körper ist schwer verbrennlich.

²⁾ Der α -Naphtoläthyläther wurde dargestellt durch längeres Kochen der alkoholischen Lösung des α -Naphtols mit Schwefelsäure. Das Rohproduct wird mit Alkali gewaschen und dann destillirt. Siedepunkt 268° (uncorr.)

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 44, 238.

von Heermann nur bestätigen. Fast ausschliesslich entsteht das Paranitroderivat, das vollständig gereinigt bei 116° schmilzt.

Eine damals ausgeführte Analyse bestätigte die Zusammensetzung:

| | Ber. für C ₁₂ H ₁₁ NO ₃ | Gefunden |
|---|--|-----------|
| C | 66.35 | 66.2 pCt. |
| H | 5.07 | — „ |
| N | 6.45 | 6.7 „ |

Um nicht das Arbeitsgebiet von Heermann zu berühren, haben wir ein ursprünglich geplantes weiteres Studium dieser Verbindungen unterlassen.

Der Vollständigkeit halber haben wir aber dennoch die übrigens damals schon dargestellte Amidoverbindung bezüglich der daraus entstehenden Farbstoffe mit den übrigen Amidonaphtoläthern verglichen.

1, 4-Amidonaphtoläthyläther,



Beim Eintragen von gepulvertem Nitronaphtoläther in Zinn und Salzsäure, löst sich dasselbe nach und nach auf und bald erstarrt die ganze Masse zu einem Brei von prachtvollen Krystallen des Zinn-doppelsalzes des Amidonaphtoläthers. Dieses in viel Wasser gelöst (es ist ziemlich schwer löslich) wird mit Schwefelwasserstoff entzinnt und dann in der schon beschriebenen Weise im Schwefelwasserstoffstrom eingedampft. Die concentrirte Lösung wird von etwas durch Oxydation gebildeter blauer Substanz durch Filtration getrennt; beim Abkühlen krystallisirt das Chlorhydrat des Amidonaphtoläthyläthers in prachtvollen Krystallen aus. Der in Lösung gebliebene Theil kann durch Sättigen mit Salzsäuregas abgeschieden werden.

Eine andere, wenn auch nur theoretisch interessante Bildungsweise, ist die durch Reduction der Aether der Paraazoverbindungen des α -Naphtols.

Der Paraphenylazo- α -naphtoläthyläther ist nach den Angaben von Z i n c k e und B i n d e w a l d ¹⁾ leicht darzustellen (im Gegensatz zu dem der Orthoazoverbindung, der auf diese Weise nicht erhältlich ist). Bei der Reduction desselben in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür entsteht eine in prachtvollen Nadeln krystallisirbare Hydrazoverbindung, also entsprechend den von Goldschmidt und Brubacher ²⁾ beobachteten Hydrazoverbindungen des Acetyl- und Benzoylphenylazo- α -naphtols. Fast das ganze Product wird in diese in Alkali unlösliche Verbindung übergeführt.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 3029.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 2313.

Wird aus den Mutterlaugen das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, so kann man nach Eindampfen im Schwefelwasserstoffstrom nach Abfiltrirung von etwas gebildetem blauen Oxydationsproduct durch Sättigen mit Salzsäure salzsauren Paramidonaphtoläthyläther abscheiden, der mit dem durch Reduction des Nitroderivates erhaltenen identisch befunden wurde. In den salzsauren Mutterlaugen bleibt schliesslich salzsaures Anilin zurück, das nach bekannten Reactionen leicht zu charakterisiren ist.

Es wäre dies ein neuer Beweis dafür, dass die Azoderivate in ihren Aethern wirklich die Hydroxylformel besitzen, was übrigens auch von Goldschmidt und Brubacher¹⁾ zugegeben wird.

Der salzsaure Paramidonaphtoläthyläther ist ein prachtvoll krystallisirtes Product, das in warmem Wasser ziemlich leicht, in kaltem kaum, in Salzsäure garnicht löslich ist. Mit demselben werden sich noch eine Reihe schön krystallisirter Verbindungen darstellen lassen.

Die Diazoverbindung ist löslich; beim Diazotiren entsteht wahrscheinlich in Folge einer oxydirenden Wirkung der salpetrigen Säure ein blauer Niederschlag, von dem abfiltrirt wird. Die Diazolösung ist gelb. Sie copulirt sich mit alkalischen Phenollösungen, wobei die Erscheinung eine andre ist, jenachdem in ammoniakalischer oder in Natronlaugelösung gearbeitet wurde.

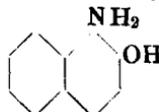
So z. B. erhält man beim Copuliren der Diazolösung mit ammoniakalischer R-Salzlösung eine tief violette Lösung, beim Copuliren in mit Natronlauge alkalisch gemachter Lösung eine rothgelbe Lösung, die violette ammoniakalische Lösung wird bei Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge ebenfalls gelbroth.

Beim Ansäuern werden beide rothviolet und liefern auf Seide und Wolle in saurem Bade dieselbe rothviolette Färbung.

Ganz ähnlich verhalten sich die ammoniakalische und alkalische Lösung, wenn man mit 1,4-Naphtolsulfosäure copulirt nur mit dem Unterschied, dass die Nuance röther und der freie Farbstoff schwer löslich ist.

Eine Vergleichung der mit den verschiedenen Amidonaphtoläthern erhaltenen Azoverbindungen folgt nach Besprechung der Derivate des Amido- β -naphtols.

2,1-Amidonaphtol,



Das salzsaure Salz dieses Amidonaphtols ist ebenfalls ein gut krystallisirender und in grossen Mengen leicht zugänglicher Körper.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 2315.

Da wir grössere Mengen β -Naphtochinon benötigten, so hatten wir die Darstellung des Zwischenproductes des Amido- β -naphtols näher studirt. Die Methode ist nicht neu und in vielen Laboratorien bekannt, immerhin wird sie demjenigen, der keine Erfahrung über den Gegenstand besitzt, als wesentliche Erleichterung der alten Methoden erscheinen.

Das Princip der Methode ist von Witt¹⁾ beim Studium der Reductionsproducte der Azoderivate des β -Naphtols angegeben worden, aber hier wie auch für das 1,4-Amidonaphtol ziehen wir es vor bei jeder Reduction die nöthige Menge Zinn in Salzsäure aufzulösen, anstatt Zinnsalz anzuwenden.

Man löst 100 g Orange II in einem Liter siedenden Wassers auf und fügt unter Umschwenken zur warmen Lösung eine ebenfalls heisse Lösung von 130 g Zinn in $\frac{3}{4}$ Liter technischer Salzsäure. (Es ist gut, zum Auflösen des Zinns diese Salzsäuremenge nicht auf ein Mal zu nehmen, sondern zuerst nur $\frac{1}{4}$ Liter, wenn sich die Auflösung des Zinns verlangsamt, wird wieder $\frac{1}{4}$ Liter zugegeben u. s. f. bis zur vollständigen Auflösung. Zum Schlusse sind einige Tropfen Platinchlorid vortheilhaft).

Die Reaction ist sehr heftig, ein intermediär gebildeter rother Niederschlag löst sich wieder auf und nach Zugabe des ganzen Zinnchlorürs ist die Flüssigkeit meistens entfärbt, wenn nicht, so genügt kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. Sollten in der entfärbten Lösung Unreinigkeiten sein, so kann man von denselben abfiltriren, muss aber rasch arbeiten, um ein Auskrystallisiren auf dem Filter zu verhindern.

Beim Abkühlen erstarrt die Lösung vollständig zu einem Brei von glänzenden Krystallen des salzsauren Amidonaphtols. Dieselben sind fast rein, speciell zinn- und sulfanilsäurefrei: Man filtrirt sie ab und wäscht sie mit etwas verdünnter Salzsäure nach.

So erhalten, bildet das salzsaure Amidonaphtol glänzend weisse Krystalle, die sich aber bald violett färben. In dem Zustande aufbewahrt, sind sie nach einigen Monaten tiefviolett gefärbt und stark zersetzt.

Das Umkrystallisiren erfolgt, wie bei allen andern Amidonaphtolen durch Auflösen in wenig siedendem Wasser (unter Zusatz von etwas schwefliger Säure) und Wiederausfällen mit concentrirter Salzsäure.

In vielen Fällen ist übrigens das Trocknen unnöthig, so kann die Umwandlung in β -Naphtochinon ganz gut mit dem feuchten Producte ausgeführt werden.

Auf dieselbe kommen wir gleich zurück.

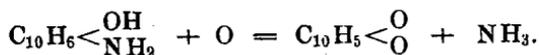
¹⁾ Diese Berichte XXI, 3472.

Die Ausbeute nach dem Verfahren ist fast theoretisch.

Auch dieses Amidonaphtol giebt glatte Reactionen.

Oxydationsmittel führen es bekanntlich in β -Naphtochinon über.

Zur Darstellung von β -Naphtochinon¹⁾ verwandten wir folgendes Verfahren: Wir stellten zunächst fest, dass bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure der Stickstoff des Amidonaphtols als Ammoniak abgespalten wird, die Oxydation daher voraussichtlich nach folgender Gleichung verläuft:



Bei richtig geleiteter Oxydation findet nämlich keine Spur einer Gasentwicklung statt.

Dem entsprechend schlämmt man 30 g salzsaures Amidonaphtol in 150 ccm verdünnter Schwefelsäure (die Menge Schwefelsäure ist ziemlich gleichgültig, nur muss Ueberschuss da sein, wir nehmen meistens 50 g Schwefelsäure und 100 g Wasser) und giesst unter Umrühren das Ganze in eine durch hineingeworfene Eisstücke kalt gehaltene Lösung von 15 g Kaliumbichromat. Sofort scheidet sich das Naphtochinon als prachtvoll gelber Niederschlag aus, der abfiltrirt, gut ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird. Wurde richtig gearbeitet, so ist das β -Naphtochinon vollkommen rein und hält sich unbegrenzt lange Zeit, bei verfehlter Operation ist das β -Naphtochinon gräulich und schwärzt sich sehr bald unter weitgehender Zersetzung.

Wie erwähnt, ist zwecks Darstellung von β -Naphtochinon ein Trocknen des salzsauren Amidonaphtols unnöthig, da aus 100 g Orange II im Mittel 55 g salzsaures Amidonaphtol entstehen, so lässt sich leicht die hierfür nöthige Menge Oxydationsmittel berechnen.

Zu bemerken ist auch, dass bei der Oxydation Kühlen vortheilhaft, nicht aber unbedingt nöthig ist, bei einiger Uebung und Erfahrung lässt sich die Operation ohne Zusatz von Eis ausführen.

Die Ausbeute nach diesem Verfahren ist eine ganz befriedigende: 200 g technisches Orange II liefern 55 g reines β -Naphtochinon, d. i. 60 pCt.²⁾ Bemerkenswerth bleibt, dass die Ausbeute dieselbe ist bei Verwendung eines Ueberschusses an Oxydationsmittel, selbst die doppelte und dreifache Menge Kaliumbichromat liefert noch immer das-

¹⁾ Stenhouse und Groves, Ann. Chem. Pharm. 129, 153—194, 202. Groves, diese Berichte XIV, 1658. Chem. Soc. 1884, I, 298. (Diese Berichte XIV, Ref. 531). Jacobsen, diese Berichte XIV, 803. Liebermann, diese Berichte XIV, 1316. Liebermann und Jacobsen, Ann. Chem. Pharm. 211; 30. O. N. Witt, diese Berichte XXI, 3472.

²⁾ Hängt übrigens auch vom Orange II ab. In gewissen Fällen ist die Ausbeute viel besser.

selbe Resultat. Beim Ausäthern der vom β -Naphtochinon filtrirten Lösung gehen reichliche Mengen von Phtalsäure in die ätherische Lösung. Dieselbe konnte durch die zahlreichen charakteristischen Reactionen mit Leichtigkeit erkannt werden. Es ist dies ein ganz interessantes Beispiel dafür, dass Naphthalinderivate auch mit Chromsäuremischung und zwar schon in der Kälte zu Phtalsäure oxydirt werden.

Im Falle die nach der Gleichung berechnete Menge Oxydationsmittel zur Verwendung kam, erhält man durch Ausäthern ein dickes braunes Oel, das nicht krystallisiren wollte und das mit Resorcin geschmolzen, auch die Fluoresceinreaction gab.

Mit Hilfe des Vorliegenden ist nun die Darstellung des β -Naphtochinons eine sehr leichte Operation und lassen sich in kürzester Zeit unbegrenzte Mengen desselben darstellen.

Ueber das 2, 1-Amidonaphtol ist noch Folgendes zu bemerken: Salpetrige Säure führt es ebenfalls in β -Naphtochinon über. Lässt man zur salzsauren Lösung des Amidonaphtols unter Kühlung Nitrit zufließen, so findet unter Gasentwicklung (Stickstoff?) Abscheidung des Naphtochinons, statt, das durch seine charakteristischen Reactionen, speciell durch Ueberführen in das bei 138° schmelzende Orthophenylazo- α -naphtol als solches nachgewiesen wurde.

Auch hier konnte keine Spur einer gebildeten Diazoverbindung nachgewiesen werden, die stark nach salpetriger Säure riechende Flüssigkeit gab nicht die geringste Färbung mit alkalischen Phenollösungen.

Die Umwandlung scheint eine ebenso glatte zu sein, wie mit Oxydationsmitteln. Eine bestimmte Beziehung zwischen verwandtem Oxydationsmittel (Nitrit) und Amidonaphtol konnte nicht mit Sicherheit aufgestellt werden.

Auch Chlorkalk in ganz verdünnter wässriger Lösung scheint bei sehr starker Kühlung zunächst eine Umwandlung des Amidonaphtols in β -Naphtochinon zu bewirken, es traten aber bald weitere complicirtere Reactionen ein. Dieselben sind übrigens letzthin von Bamberger und Kitschelt¹⁾ und von Zincke und Scharfenberg²⁾ aufgeklärt worden.

Acetylderivate des 2, 1-Amidonaphtols.

Beim Erhitzen von trockenem salzsaurem Amidonaphtol mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid während $\frac{1}{2}$ Stunde entstehen prachtvoll krystallisirende Acetylderivate.

Deren Studium ist noch nicht beendet.

¹⁾ Diese Berichte XXV, 133.

²⁾ Diese Berichte XXV, 400.

Unter den erwähnten Bedingungen scheint das Hauptproduct der Einwirkung das Diacetylderivat zu sein.

Es konnte auch das schon von Böttcher ¹⁾ beschriebene Monoacetylamido- β -naphtol, $C_{10}H_6 < \begin{matrix} N-HCOCH_3 \\ OH \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (2) \end{matrix}$ in kleinen Mengen isolirt werden.

Das Product ist in verdünnten Alkalien in der Kälte mit Leichtigkeit löslich, copulirt sich aber besetzter α -Stellung wegen nicht mit Diazoverbindungen. Es ist in warmem Wasser etwas löslich, in kaltem kaum, in Alkohol löst es sich beim Erwärmen auf und krystallisirt beim Erkalten in schneeweissen, glänzenden Blättchen, die bei 222° zusammensinterten und bei 230° unter Bräunung schmolzen. (Böttcher giebt den Schmelzpunkt 225° an.) In kaltem Aether ist es wenig löslich.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte zum Ueberflusse die Zusammensetzung der Substanz, über deren Constitution nach den obigen Reactionen kein Zweifel obwalten kann.

| | |
|-----------------------------|-----------|
| Ber. für $C_{12}H_{11}NO_2$ | Gefunden |
| N 6.96 | 7.16 pCt. |

Der 2, 1-Amidonaphtoläthyläther, $C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH_2 \\ OC_2H_5 \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (2) \end{matrix}$, ist letzthin von Gäss ²⁾ erhalten worden.

Der entsprechende Methyläther verhält sich in chromogener Hinsicht wie der Aethyläther.

Wie schon im Laufe dieser Arbeit erwähnt, diazotiren sich sämtliche Hydroxyläther des 1, 2-, 1, 4- und 2, 1-Amidonaphtols mit Leichtigkeit und geben gelbe Diazolösungen, die sich mit alkalischen Phenollösungen zu Farbstoffen copuliren. ³⁾

Für die Nuance des erhaltenen Farbstoffes ist die Stellung der Amidogruppe in Naphtalinkern entscheidend. Diejenigen Aether, die die Amidogruppe in der α -Naphtylaminstellung enthalten, geben Nuancen, welche denen des α -Naphtylamins nahe stehen, also violett bis violettrothe Azofarbstoffe, so sind z. B. diejenigen aus 2, 1-Amido- β -naphtoläthyläther mit R-Salz tief violett, mit 1, 4-Naphtolsulfosäure viel rothstichiger.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1938.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 43, 27.

³⁾ Siehe: D. R.-P. 12451 der Badischen Anilin- und Sodafabrik (1879) Friedländer I, 361.

L. Cassella & Co. (1889) Friedländer II, 270, Mon. scient. 1889, 1466.

D. R.-P. 7217 der Farbenfabr. vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. 1878, Friedländer I, 379.

Gäss, Journ. für prakt. Chem. 43, 27.

Aehnlich verhalten sich die die Derivate des 1, 4-Amidonaphtol-äthers, auch sie liefern violettstichige Farbstoffe.

Die Derivate des technisch nicht zugänglichen 1, 2-Amidonaphtol-äthers hingegen liefern prachtvoll rothe leuchtende Ponceau sowohl mit R-Salz als mit 1, 4-Naphtolsulfosäure.

145. Charles Turner: Zur Darstellung des Orthonitranilins.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen i. E.]
(Eingegangen am 7. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Darstellung des Orthonitranilins und des aus demselben meist bereiteten Orthophenylendiamins ist bis jetzt noch eine ziemlich unbequeme Operation.

Die Nitrirung des Acetanilids¹⁾ oder des Benzanilids²⁾ liefert nur geringe Ausbeute, da in beiden Fällen die isomere Paraverbindung in vorwiegender Menge entsteht; die Methoden von V. Merz und O. Ris³⁾ Erhitzen des Orthonitrophenols mit concentrirter Ammoniaklösung und von R. Nietzki und Benckiser⁴⁾ Abspaltung der Sulfogruppe in der Orthonitranilinsulfosäure durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure sind insoweit unangenehm, als sie Arbeiten unter Druck verlangen, was immerhin unbequem ist und Operationen mit grösseren Substanzmengen erschwert.

Die Methode von R. Nietzki und Benckiser ist in ihrer Ausführung einer bedeutenden Vereinfachung fähig, indem sich die Sulfogruppe der Orthonitranilinsulfosäure ohne Erhitzen unter Druck abspalten lässt. Diese Beobachtung ist übrigens keine neue und schon Herr Professor R. Nietzki⁵⁾ hatte gefunden, dass die erwähnte Hydrolyse mit Schwefelsäure im offenen Gefäss ausführbar sei, die Methode aber nicht weiter ausgearbeitet.

Auch von anderer Seite scheint dies Verfahren bekannt zu sein — immerhin glaube ich aber denjenigen, die Orthonitranilin in

¹⁾ Noelting und Collin, diese Berichte XVII, 262.

²⁾ H. Hübner, Ann. Chem. Pharm. 208, 292; E. Lellmann, Ann. Chem. Pharm. 221, 6.

³⁾ Diese Berichte XIX, 1750.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 295.

⁵⁾ Nach gültiger Privatmittheilung.