

müssen, die zweite aus der überraschend leichten Bildung des Lithofellolactons, wobei wir dahingestellt lassen, ob dasselbe als ein  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Lacton aufzufassen ist.

Die Säure  $C_{18}H_{30}O_3$  verhält sich wie eine ungesättigte hydroxylierte Monocarbonsäure, einem Keto- resp. Hydroxylsauerstoffatom, wie aus ihrem Verhalten gegen Permanganat und Brom, sowie aus der Ueberführbarkeit in ein Lacton hervorgeht.

Sollte es uns gelingen, etwas grössere Mengen des schwierig zu beschaffenden Materials zu erhalten, so hoffen wir, Weiteres über die Zusammensetzung der Säure mittheilen zu können.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

**588. Frédéric Reverdin und Hugo Kauffmann: Ueber einige Substitutionsproducte der Carbonate und Phosphate von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, sowie Darstellung von Chlornaphthol-1.4 und Bromnaphthol-1.4.**

(Eingegangen am 25. November.)

In einer früheren Mittheilung des Einen von uns über die Darstellung der Naphtholsulfosäure<sup>1)</sup> ( $OH, SO_3H$  1:4) aus  $\alpha$ -Naphthylcarbonat haben wir uns vorbehalten, auf einige Reactionen dieses letzteren Körpers zurückzukommen.

Die bei der Untersuchung erhaltenen Resultate veranlassten uns, das  $\beta$ -Naphthylcarbonat sowie das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylphosphat einem analogen Studium zu unterwerfen.

Die Carbonate von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol wurden uns in zuvorkommender Weise von den »Farbenfabriken vormals Meister, Lucius & Brüning« geliefert, wofür wir unseren besten Dank aussprechen.

Für die nun folgenden Versuche wurden diese technischen Producte nochmals gereinigt.

$\alpha$ -Naphthylcarbonat  $(C_{10}H_7O)_2CO$ .

Bezüglich der Reinigung des technischen Productes verweisen wir auf unsere oben angeführte Arbeit, bezüglich der Eigenschaften auf die Dissertation von E. Burkard<sup>2)</sup>.

Wir haben festgestellt, dass bei der Sulfonirung des  $\alpha$ -Naphthylcarbonates in der Kälte sich ein Disulfocarbonat bildet, worin die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3460.

<sup>2)</sup> E. Burkard, Inaugural-Dissertation. Basel 1889.

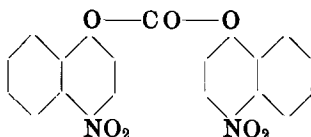
Sulfogruppen zu der  $\begin{matrix} \text{O} \\ \cdot \\ \text{O} \end{matrix} > \text{C} : \text{O}$ -Gruppe in Parastellung sind. Höchstens durch Nebenreactionen oder bei unrichtiger Leitung der Sulfonirung kann die Sulfogruppe in die Orthostellung eintreten, wie dies der Fall ist, wenn  $\alpha$ -Naphthol selbst sulfonirt wird, oder wenn das Carbonat noch freies  $\alpha$ -Naphthol enthält.

Wir untersuchten weiterhin die Einwirkung von Salpetersäure, Chlor und Brom in der Erwartung, dass auch in allen diesen Fällen Parasubstitution stattfindet. In der That hat sich unsere Vermuthung bestätigt, so dass es uns unter Anderem möglich war, die bis jetzt unbekanntes Chlor- und Bromnaphthole (1:4) darzustellen und zu charakterisiren.

#### Nitrirung des $\alpha$ -Naphthylcarbonats.

Man giebt zu einer heissen Lösung von 31 g Carbonat in 250 ccm Eisessig eine Mischung von 40 ccm Salpetersäure (40° Be.) und 50 ccm Eisessig, und erhitzt dann diese Lösung etwa eine Viertelstunde lang über freier Flamme zum gelinden Sieden. Der beim Erkalten sich ausscheidende Körper wird abfiltrirt, mit Essigsäure gewaschen und mit Alkohol extrahirt. Die alkoholischen Auszüge liefern eine bei 145—150° schmelzende Substanz, welche aus Benzol in schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkte 148° krystallisirt. Diese Substanz giebt beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge  $\alpha$ -Naphthol und Nitronaphthol (1.4).

Ein Nitronaphthylcarbonat bildet sich, wenn man mit concentrirteren Lösungen arbeitet, also z. B. wenn man 31 g Naphthylcarbonat nur in 150 ccm Eisessig auflöst, und hierzu eine Mischung von 40 ccm Salpetersäure mit nur 25 ccm Eisessig zugeibt. Schon in der Wärme findet alsdann die Ausscheidung des Nitrokörpers statt, welcher zu seiner Reinigung zuerst aus Alkohol, dann Benzol und endlich Eisessig mehrmals umkrystallisirt werden muss. Man erhält so das Nitro- $\alpha$ -naphthylcarbonat:

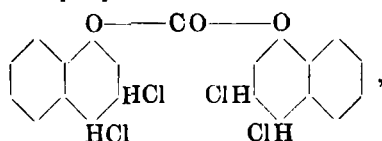


in Form hübscher, gelblicher Nadelchen vom Schmelzpunkt 212°. Beim Verseifen dieses Körpers bekommt man nur Nitronaphthol (1.4).

Bemerkenswerth ist die grosse Beständigkeit dieser beiden Nitrocarbonate; nur durch alkoholische Alkalien werden sie rasch verseift. Merkwürdig ist auch ihr Widerstand gegenüber den gewöhnlichen Reduktionsmitteln, so dass es uns bis jetzt noch nicht gelungen ist, die entsprechenden Amidoderivate darzustellen.

Chlorirung des  $\alpha$ -Naphthylcarbonats.

Je nachdem man das Chlor einwirken lässt, erhält man ein Additions- oder Substitutionsproduct. Das Additionsproduct bildet sich, wenn man durch eine abgekühlte Lösung des  $\alpha$ -Naphthylcarbonats in Benzol oder in Tetrachlorkohlenstoff einen Strom getrocknetes Chlor leitet. Es scheidet sich in Form schöner, weisser Nadelchen aus, welche bei etwa 200° unter Zersetzung schmelzen. Es ist ziemlich löslich in Chloroform und Aceton, viel weniger in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Alkohol oder Aether, und unlöslich in Wasser. Mit grosser Wahrscheinlichkeit kommt ihm die Formel eines Dichlorids des  $\alpha$ -Naphthylcarbonats zu:

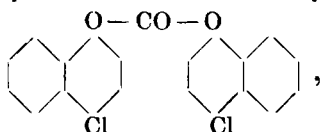


denn es liefert bei seiner Verseifung dasselbe Chlornaphtol (1.4) wie das Substitutionsproduct, von welchem weiter unten ausführlich die Rede sein wird. Beim Destilliren des Additionsproductes entwickeln sich reichliche Ströme von Salzsäure, und es geht ein Destillat über, welches ganz aus dem Substitutionsproduct besteht. Dieselbe Abspaltung von Salzsäure und Umwandlung in das Substitutionsproduct vollzieht sich auch bei der Behandlung des Additionsproductes in Chloroformlösung mit verschiedenen organischen Basen, wie Anilin, Dimethylanilin, Phenylhydrazin. In derselben Weise wirkt auch Essigsäureanhydrid, in welchem dieses Dichlorid in der Hitze ziemlich leicht löslich ist.

Beim Erhitzen auf dem Wasserbade mit Antimontrichlorid oder mit concentrirter Schwefelsäure giebt dieses Dichlorid eine rothe, sehr unbeständige Färbung unter Bildung einer harzigen Masse.

Löst man das Dichlorid in 4 Theilen 100procentiger Schwefelsäure auf und fügt zur Lösung, wenn dieselbe keine Salzsäure mehr beim Umrühren entwickelt, noch 2 Theile einer 20 pCt. Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure hinzu, so bildet sich nach etwa 20 Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbade eine Chlorsulfosäure, welche mit Diazokörpern Farbstoffe liefert.

Das Substitutionsproduct, das Chlor- $\alpha$ -naphthylcarbonat,



bildet sich, wenn man durch eine heisse Lösung des Naphthylcarbonats in Eisessig, oder durch eine abgekühlte, 5 pCt.  $\text{SbCl}_3$  (5 pCt. in Bezug

auf das gelöste Carbonat) enthaltende Lösung in Tetrachlorkohlenstoff getrocknetes Chlorgas hindurchgehen lässt. Am zweckmässigsten löst man das  $\alpha$ -Naphthylcarbonat in 10—12 Theilen Tetrachlorkohlenstoff und endigt mit der Einführung des Chlors, wenn von demselben nichts mehr absorbiert wird. Noch während des Verlaufs der Chlorirung beginnt die Ausscheidung des Chlorcarbonats, welches zuletzt die ganze Flüssigkeit erfüllt. Man filtrirt es ab, wäscht es mit Tetrachlorkohlenstoff und digerirt es, nach Verjagen des Tetrachlorkohlenstoffs auf dem Wasserbade, mit verdünnter Natronlauge. Zu seiner Reinigung wird es mehrere Male mit Aceton behandelt, in welchem es sehr wenig löslich ist, und zuletzt aus Benzol krystallisirt. Für die Analyse ist es noch einmal aus Ligroin umkrystallisirt worden; es gab folgende Zahl bei der Chlorbestimmung nach Carius:

Analyse: Ber. für  $(C_{10}H_6ClO)_2 CO$ .

Procente: Cl 18.54.

Gef. » » 18.79.

Das ganz reine Chlor- $\alpha$ -naphthylcarbonat schmilzt bei  $228^{\circ}$  und ist in den meisten Lösungsmitteln sehr wenig löslich. Aus Benzol krystallisirt es in schönen, weissen Nadelchen. Es ist sehr beständig gegenüber Säuren und wässrigen Alkalien, nur alkoholische Alkalien verseifen es. Durch Anilin und andere Amine wird es zunächst auch verseift; das Verseifungsproduct giebt aber sofort Veranlassung zu weiteren Reactionen, deren Hauptproduct ein dunkler, in Essigsäure mit schöner, rother Farbe löslicher Körper ist.

Ueberlässt man eine Mischung von 1 Theil Chlornaphthylcarbonat und 4 Theilen Schwefelsäure von 20 pCt. Anhydridgehalt zwischen  $0^{\circ}$  und  $10^{\circ}$  sich selbst, so kann man nach 24 Stunden ein Sulfonirungsproduct isoliren, welches mit Eisenchlorid eine grünblaue, allmählich in Violettblau und zuletzt in Braun übergehende Färbung giebt. Diese Sulfosäure bildet ein fast vollständig in Alkohol lösliches Natriumsalz. Sie verbindet sich mit Diazokörpern zu Farbstoffen, welche sehr löslich sind und deren Nuancen viel mehr ins Violette gehen, als die Nuancen der mit Naphtholsulfosäure (1.4) dargestellten Farbstoffe.

Bei der Verseifung des Chlornaphthylcarbonats mit alkoholischer Kalilauge bildet sich ganz glatt das Chlornaphthol (1.4). Behufs Reinigung destillirt man es mit Wasserdampf.

Das Chlornaphthol (1.4) ist in unreinem Zustand ein sehr unbeständiger Körper und färbt sich allmählich roth. Es sublimirt bei  $100^{\circ}$  in schönen, langen, weissen Nadeln, welche bei  $116^{\circ}$  schmelzen und in fast allen organischen Lösungsmitteln sehr löslich sind. Chlorkalk und ebenso Eisenchlorid erzeugen in neutralen, wässrigen Lösungen des Chlornaphthols blaue Fällungen. Mit Chloroform, oder mit Tetrachlorkohlenstoff, oder mit Formaldehyd giebt es in

Gegenwart von Kalilauge ganz ähnliche blaue Reactionen wie Naphtol. Es reagirt mit Natriumnitrit und Salzsäure und bildet mit Diazokörpern Farbstoffe.

Sein mittels Acetylchlorid dargestelltes Acetylderivat schmilzt nach einer Krystallisation in Ligroin bei 44°. Sein sehr unbeständiges Pikrat, zu dessen Darstellung man am besten mit Lösungen in Chloroform arbeitet, schmilzt bei 171°.

Salpetersäure und Chromsäure oxydiren das Chlornaphtol sehr leicht. Anilin giebt mit ihm demselben rothen Körper, wie mit seinem Carbonat. Dimethyl-*p*-phenylendiamin erzeugt mit ihm unter dem Einfluss des Luftsauerstoffes eine blaue Reaction (Naphtolblau).

Eine Lösung des Chlornaphtols in Essigsäure scheidet beim Durchleiten von Chlor hübsche, glasglänzende Krystalle ab, welche sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade trüben und bei 106° schmelzen, also Dichlornaphtol (1. 2. 4) sind <sup>1)</sup>.

Ogleich diese Reactionen schon ziemlich unzweideutig für die Constitution unseres Chlornaphtols sprechen, so müssen wir doch besonders darauf hinweisen, dass uns zur Annahme der Parastellung des Chlors hauptsächlich nur die grosse Aehnlichkeit des Chlornaphtols mit dem Bromnaphtol (1. 4), dessen Constitution wir festgestellt haben, geführt hat.

Man findet in der Literatur Angaben über ein Chlornaphtol<sup>2)</sup> vom Schmp. 57°, welches das Chlor in Parastellung besitzen soll. Da jedoch dieses Chlornaphtol mittels Phosphorpentachlorid aus einer Naphtolsulfosäure, welche nach späteren Untersuchungen<sup>3)</sup> als ein Gemenge von Naphtoldisulfosäure 1. 2. 4 und von Naphtolsulfosäure 1. 2 zu betrachten ist, so dürfte es wohl als Chlornaphtol (1. 2) oder als eine Mischung angesehen werden.

#### Bromirung des $\alpha$ -Naphtylcarbonats.

Die Bromirung vollzieht sich am besten und vollständigsten, wenn man in folgender Weise verfährt. Man giebt zu einer heissen Lösung von 31 g  $\alpha$ -Naphtylcarbonat in 250 ccm Eisessig auf ein einziges Mal 12 ccm Brom, welche mit 50 ccm Essigsäure verdünnt sind, und lässt die gut gemischte Flüssigkeit langsam erkalten. Nach einiger Zeit beginnt das gebildete Bromderivat zu krystallisiren; es wird abfiltrirt und mit Essigsäure gewaschen. Das so erhaltene Rohproduct schmilzt gegen 200° und ist einer vollständigen Reinigung nur schwer zugänglich. Wir haben es mehrere Male mit Aceton behandelt und sehr oft aus Benzol krystallisirt; der Schmelzpunkt blieb constant bei 214°; trotzdem ergab die Brombestimmung nur 32.25 pCt.; das Dibrom-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 891 und 1030.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 312; 21, 391.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 273, 102.

$\alpha$ -naphthylcarbonat,  $(C_{10}H_6BrO)_2CO$ , verlangt 33.9 pCt. Wahrscheinlich wird der Bromgehalt durch Verunreinigungen herabgedrückt.

Im Uebrigen sind die Eigenschaften und Reactionen dieses Bromderivats genau dieselben wie die des Chlor- $\alpha$ -Naphthylcarbonats.

Es giebt beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge das Bromnaphthol (1:4), welches von anhaftendem Naphthol durch Destillation mit Wasserdampf befreit werden kann. Das Bromnaphthol (1:4) schmilzt bei 127—128°, und weist ganz dieselben Eigenschaften auf wie das Chlornaphthol (1:4). In essigsaurer Lösung nimmt es Brom auf und bildet das schon bekannte Dibromnaphthol,  $C_{10}H_5OH \cdot Br \cdot Br$  (1:2:4) vom Schmp. 105.5° (aus Ligroin krystallisirt)<sup>1)</sup>.

Sein Acetylderivat schmilzt bei 51°, sein Pikrat bei 167°.

Zur Bestimmung der Constitution dieses neuen Bromnaphthols suchten wir dasselbe noch auf andere Weise darzustellen. Wir gingen von dem schon bekannten Bromnaphthylamin<sup>2)</sup>  $C_{10}H_6NH_2 \cdot Br$  (1:4) aus, dessen Diazoverbindung zersetzten wir durch siedendes Wasser. Dabei erhielten wir einen Körper mit genau denselben Eigenschaften, wie unser Bromnaphthol, und wir können infolge dessen mit Sicherheit die Parastellung des Bromatoms behaupten.

Ein Jodderivat des  $\alpha$ -Naphthylcarbonats darzustellen, ist uns bis jetzt noch nicht gelungen. Da das Brom schon viel weniger energisch wie das Chlor auf das  $\alpha$ -Naphthylcarbonat einwirkt, so hat diese Thatsache nichts Befremdendes an sich.

Das  $\alpha$ -Naphthylphosphat  $(C_{10}H_7O)_3PO$  wurde dargestellt von Schaeffer<sup>3)</sup>, der es durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf  $\alpha$ -Naphthol erhielt, sowie von Heim<sup>4)</sup>, der es mittels Phosphoroxychlorid und  $\alpha$ -Naphthol darstellte. Nach ihren Angaben schmilzt es nach dem Krystallisiren aus Alkohol bei 144.5—145°, während unser Product, das aus Aceton umkrystallisirt ist, bei 149—150° schmilzt. Dieser Aether verhält sich gegen Substitutionsmittel analog dem  $\alpha$ -Naphthylcarbonat. Bei der Sulfonirung entsteht Sulfo- $\alpha$ -naphthylphosphat, das viel beständiger ist als das analoge Sulfo- $\alpha$ -naphthylcarbonat. So wird ersteres erst beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge vollständig verseift, während dies beim Carbonat schon durch Erhitzen mit Wasser bethätigt werden kann.

Erhitzt man die wässrige Lösung des Natriumsalzes des Sulfo-naphthylphosphates, so tritt unvollkommene Verseifung ein, unter

<sup>1)</sup> Siehe F. Reverdin und H. Fulda, Tabellarische Uebersicht der Naphthalinderivate. II. Theil, S. 29.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 4, 850; 11. 1904.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 152, 289.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 16, 1770.

höchst wahrscheinlicher Bildung von 1 Mol. Naphtolsulfosäure ( $\text{OH}$ ,  $\text{HSO}_3$  1 : 4) und (1 Mol.) Sulfonaphtylphosphinat ( $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{HSO}_3\text{O}$ )<sub>2</sub>  $\text{POOH}$ . Die Menge salpetriger Säure nämlich, welche die erhitzte Lösung des Natriumsalzes des Sulfo- $\alpha$ -naphtylphosphats absorbiert, entspricht der Menge, die ein Molekül Naphtolsulfosäure nothwendig hat, um sich in ihr Nitrosoderivat zu verwandeln.

Erhitzt man dagegen das Sulfonaphtylphosphat mit alkoholischer Kalilauge zum Sieden, so erhält man Naphtolsulfosäure (1 : 4), die als solche durch ihre Reactionen charakterisirt wurde.

Wenn man zu einem Gemenge von Eisessig und Salpetersäure (1.5 spec. Gew.)  $\alpha$ -Naphtylphosphat giebt und hierauf kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so erhält man ein Nitroderivat, das wir nicht isoliren konnten, das aber bei seiner Verseifung mit alkoholischer Kalilauge Nitronaphtol,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OHNO}_2$  (1 : 4), gab.

Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Naphtylphosphat mit Brom in essigsaurer Lösung und nachheriger Verseifung des erhaltenen Productes haben wir die Anwesenheit von Bromnaphtol (1 : 4) constatiren können. Jedoch geht die Reaction nicht glatt, sondern es bilden sich viel harzige Producte nebenbei.

Es schien nun interessant, das  $\beta$ -Naphtylcarbonat denselben Reactionen zu unterwerfen um vielleicht Producte zu erhalten, die verschieden sind von denen, die man durch directe Einwirkung der verschiedenen Substituenten auf das  $\beta$ -Naphtol erhält. Hauptsächlich richteten wir unser Augenmerk auf die Sulfoderivate. Obige Voraussetzung bestätigt sich aber nicht.

Das  $\beta$ -Naphtylcarbonat,  $\beta(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O})_2\text{CO}$ , ist bereits von Schering<sup>1)</sup> dargestellt worden nach derselben Methode wie das  $\alpha$ -Derivat<sup>2)</sup>. Rein erhält man es durch Waschen des rohen Productes mit Alkali, hierauf folgendes Digeriren mit Aether und Krystallisation aus Essigäther. Man erhält so weisse Nadeln vom Schmp. 176—177° die wenig löslich in Alkohol sind, aber sich leicht in Benzol auflösen. Bei der Sulfonirung des  $\beta$ -Naphtylcarbonats erhielten wir ein Product, das bei der Kuppelung mit Diazobenzolchlorid einen Farbstoff lieferte, der identisch zu sein schien mit dem, welchen man erhält, wenn man das freie  $\beta$ -Naphtol derselben Reaction unterwirft. Es bilden sich demnach Naphtolsulfosäuren ( $\text{OH}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$  2 : 6, 2 : 7, 2 : 8).

Giebt man Brom zu einer essigsaurer Lösung von  $\beta$ -Naphtylcarbonat und erhitzt auf dem Wasserbade, so resultirt ein Product, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Nach unserer

<sup>1)</sup> D. R.-P. A. C. 4197 vom 12. Juli 1892.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3458.

Untersuchung scheint es ein Gemenge von unangegriffenem  $\beta$ -Naphtylcarbonat, regenerirtem  $\beta$ -Naphtol, sowie von geringen Mengen  $\beta$ -Bromnaphtylcarbonat Schmp. 188—189° zu sein. Die Darstellungsweise letzteren Körpers werden wir weiter unten angeben.

Löst man  $\beta$ -Naphtylcarbonat in Chloroform auf und giebt einen kleinen Ueberschuss der zur Bildung des Bromnaphtylcarbonates nothwendigen Menge Broms hinzu und setzt die Lösung nun den Sonnenstrahlen während einiger Tage aus, so erhält man wieder ein unkrystallisirbares Product. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali entstand ein Gemenge von Bromnaphtol (OH, Br 2 : 1), das bei 84—85° schmolz, und Dibromnaphtol (OH, Br, Br 2 : 1 : 6), Schmelzpunkt 106°. Beide Verbindungen sind schon bekannt; man trennt sie durch Destillation mit Wasserdampf. Bromnaphtol ist flüchtig, Dibromnaphtol dagegen nicht.

Bei Anwendung der doppelten Brommenge und unter Einhaltung der oben angegebenen Bedingungen erhielten wir bei der Verseifung neben Dibromnaphtol (2 : 1 : 6) ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Bromderivat, das bei 138—142° schmilzt und dessen Constitution wir noch nicht bestimmt haben. Es könnte vielleicht ein Gemenge von Dibromnaphtol und Tribromnaphtol, Schmelzpunkt 155°, sein<sup>1)</sup>.

#### Brom- $\beta$ -naphtylcarbonat, $\beta$ (C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>BrO)<sub>2</sub>CO.

Wir haben diesen Körper dargestellt durch Einwirkung von Phosgen auf eine alkalische Lösung von  $\beta$ -Bromnaphtol, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>OHBr (2 : 1). Dieses kann dargestellt werden nach der Methode von Smith<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Brom auf eine essigsäure Lösung von  $\beta$ -Naphtol. Nach unseren Versuchen bildet sich  $\beta$ -Bromnaphtol auch durch Bromirung in alkalischer Lösung, d. h. man giebt nach und nach die berechnete Brommenge zur abgekühlten Lösung des Naphtols in verdünnter Natronlauge.

Um Brom- $\beta$ -naphtylcarbonat rein zu erhalten, wäscht man das rohe Product zuerst mit verdünntem Alkali und hierauf mit reinem Wasser. Nach dem Trocknen wird es nun in der Kälte mit Aether behandelt und schliesslich aus Essigäther umkrystallisirt. Man erhält so weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 188 — 189°. Die Brombestimmung ergab folgende Resultate:

Analyse: Ber. für (C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>BrO)<sub>2</sub>CO.

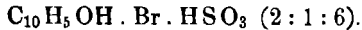
	Procente: Br	33.90.
Gef.	»	» 33.23, 33.90.

<sup>1)</sup> Smith, Journ. Chem. Soc. 1879, 789. — Armstrong und Rositer, diese Berichte 24, 705, 719, 720.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 12, 680.



Durch Sulfonirung des Brom- $\beta$ -naphthylcarbonates erhält man eine Sulfosäure, welche sich bei der Umwandlung in Azofarbstoffe analog verhält wie die Sulfosäure, die bei der Sulfonirung des freien  $\beta$ -Bromnaphthols sich bildet. Nach der Untersuchung von Armstrong und Graham<sup>1)</sup> hat die Säure folgende Constitution:



Jod- $\beta$ -naphthylcarbonat,  $\beta(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{JO})_2\text{CO}$ .

Analog wie beim  $\alpha$ -Naphthylcarbonat bildet sich auch hier nicht durch directe Jodirung das gesuchte Product. Bis jetzt kennt man noch kein  $\alpha$ -Jodnaphthol und die wenigen Versuche, die wir machten, um das Jodnaphthol, OH, J (1 : 4), sowie das  $\alpha$ -Jodnaphthylcarbonat darzustellen, lieferten nicht das gewünschte Resultat. Man kennt dagegen das  $\beta$ -Jodnaphthol,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OHJ}$  (2 : 1), das von Meldola<sup>2)</sup> dargestellt wurde durch Einwirkung von Jod auf eine essigsaurer Lösung von  $\beta$ -Naphthol in Gegenwart von Blei- und Natriumacetat.

Mit Hilfe dieses Derivates haben wir nach der oben angegebenen Methode das Jod- $\beta$ -naphthylcarbonat dargestellt.

Diesen Aether kann man aus Ligroin umkrystallisiren, worin er wenig löslich ist, oder noch besser aus Essigäther. Man erhält so hübsche weisse Nadeln, die unter dem Einfluss des Lichtes sich gelb färben. Ihr Schmelzpunkt ist genau derselbe wie der des Bromderivates, nämlich 188 – 189°.

Trotz des constanten Schmelzpunktes und wiederholter Umkrystallisation ergab die Analyse dennoch Resultate, welche vermuthen lassen, dass das Product noch kleine Mengen von  $\beta$ -Naphthylcarbonat enthält.

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{JO})_2\text{CO}$ .

Procente: J 44.8.

Gef. » » 43.13, 42.92.

Das  $\beta$ -Naphthylphosphat,  $\beta(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O})_3\text{PO}$ , ist schon von Schaeffer und von Heim nach denselben Methoden wie das  $\alpha$ -Derivat dargestellt worden. Weder bei der Sulfonirung noch bei der Nitrirung dieses Körpers haben wir greifbare Resultate bekommen. Die Säure, die man nämlich bei der Sulfonirung erhält, scheint nach der Verseifung genau dieselben Eigenschaften zu besitzen, wie die durch directe Sulfonirung des  $\beta$ -Naphthols entstandene Säure, jedoch sind wir noch nicht vollständig im Klaren über diesen Punkt. Durch Bromirung des  $\beta$ -Naphthylphosphates haben wir ein Product erhalten,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 1286 und 24, Ref. 705.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 47, 497.

das nach der Verseifung ein Bromnaphthol giebt, der genau die chemischen Eigenschaften des Bromnaphthols OH, Br (2:1) hat.

Aus vorliegenden Versuchen kann man nun den Schluss ziehen, dass im Allgemeinen die Gruppe  $\begin{matrix} \alpha. O \\ \alpha. O \end{matrix} > C : O$ , die im  $\alpha$ -Naphthylcarbonat enthalten ist, Substituenten wie HSO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, Cl und Br gegen die Stellung 4 hinrichtet und die Stellung 2 des Naphthalin-

kernes schützt. Die Gruppe  $\begin{matrix} (\alpha). O \\ (\alpha). O \\ (\alpha). O \end{matrix} P : O$  übt denselben Einfluss bei der »Sulfo«-Gruppe aus und höchst wahrscheinlich auch bei den anderen Gruppen.

Bei dem  $\beta$ -Naphthylcarbonat scheint die  $\begin{matrix} (\beta) O \\ (\beta) O \end{matrix} : > C : O$ -Gruppe im Gegentheil keine verschiedene Orientirung für die Sulfogruppe und für das Brom im Vergleiche zur »Hydroxyl«-Gruppe zu verursachen. Wie bekannt ist, liefert das  $\beta$ -Naphthol bei der Sulfonirung ein Gemenge folgender Sulfosäuren: C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>OH, HSO<sub>3</sub> 2:6, 2:7 und 2:8; bei der Bromirung in der Kälte Monobromnaphthol, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>OHBr 2:1 und Dibromnaphthol, C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>OHBrBr (2:1:6)<sup>1)</sup>, das wir gleichfalls aus dem Verseifungsproducte der Bromderivate des  $\beta$ -Naphthylcarbonates isolirt haben.

Die Versuche, die wir mit dem  $\beta$ -Naphthylphosphat angestellt haben, sind noch zu unvollständig. Auf alle Fälle ist es aber höchst wahrscheinlich, dass sich das Phosphat analog wie das Carbonat verhält.

Bei einem Theil dieser Versuche unterstützte mich mein Assistent, Hr. Dr. de Voss, aufs Vortrefflichste, wofür ich ihm meinen besten Dank sage.

Genf. 9 rue de Stand. November 1895.

<sup>1)</sup> Siehe F. Reverdin und H. Fulda, Tabellarische Uebersicht der Naphthalinderivate. Georg & Cie., Basel.