

5. Auf Phenylpropiolsäure. 1.46 g Phenylpropiolsäure müssen mit 4.1 g Acetyl-*p*-amidodiazobenzolperbromid und 50 ccm Benzol 8 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt werden. Es entstehen dabei  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dibromzimtsäure. Sie werden isoliert nach dem im vorangehenden Kapitel beschriebenen Verfahren.

0.1645 g Sbst.: 0.2016 g AgBr.

$C_9H_6O_2Br_2$ . Ber. Br 52.25. Gef. Br 52.15.

#### Einwirkung von Diazobenzolperbromid auf Anilin.

5 ccm Anilin wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und langsam, unter Vermeidung stärkerer Temperaturerhöhung, 2 g Diazobenzolperbromid in kleinen Portionen zugegeben. Während sich geringe Mengen von Stickstoff entwickeln, färbt sich die alkoholische Lösung intensiv rot. Als wir sie nach mehreren Stunden mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzten und dann über Nacht stehen ließen, hatten sich am nächsten Morgen feine Krystallnadelchen abgeschieden. Sie wurden abgenutscht, gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und dann aus Ligroin umkrystallisiert. Ausbeute 1.1 g: feine, goldglänzende Blättchen, die bei 98° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung und alle Eigenschaften kennzeichnen den Körper als Diazoamidobenzol.

0.0912 g Sbst.: 17 ccm N (10°, 739 mm).

$C_{12}H_{11}N_3$ . Ber. N 21.32. Gef. N 21.37.

Daneben wurden in geringen Mengen nachgewiesen Tribromphenol, bromwasserstoffsäures Anilin und ein wenig Amidoazobenzolhydrobromid.

#### 441. K. Fries und E. Hempelmann:

#### Über Ketochloride aus 1-Methyl-2-naphthol und ihre Beziehung zu den $\beta$ -Naphthochinolen.

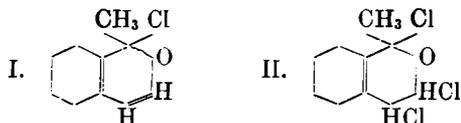
[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 10. Juli 1908.)

Zincke und Kegel<sup>1)</sup> haben vor vielen Jahren gezeigt, daß die substituierende Wirkung des Chlors beim  $\beta$ -Naphthol, in auffallendem Gegensatz zu der des Broms, sich ausschließlich auf das der Hydroxylgruppe benachbarte  $\alpha$ -ständige Wasserstoffatom beschränkt. Die weitere Einwirkung des Halogens auf das 1-Chlor-2-naphthol führte zu Ketochloriden, die sich vom Dihydro- bzw. Tetrahydro-naphthalin ableiten.

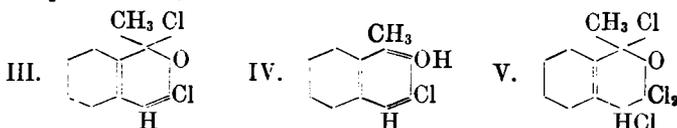
<sup>1)</sup> Diese Berichte **21**, 1048, 3378, 3540 [1888]; **22**, 1024 [1889].

Hiernach ist es nicht weiter überraschend, daß 1-Methyl-2-naphthol<sup>1)</sup> bei der direkten Chlorierung überhaupt nicht mehr im Kern substituiert wird. Es tritt vielmehr sofort Ketochloridbildung ein, und es entsteht das 1-Chlor-1-methyl-2-keto-dihydronaphthalin (I), das leicht ein Molekül Chlor addiert und so in das 1.3.4-Trichlor-1-methyl-2-ketotetrahydronaphthalin (II) übergeht.



Beide Ketochloride geben bei der Reduktion mit Zinnchlorür das gesamte Halogen wieder ab, und Methylnaphthol wird zurückgebildet. Die Trichlorverbindung wird von Chlor, auch bei energischer Behandlung damit, nicht weiter verändert. In ihrem chemischen Verhalten gleichen diese Ketochloride ganz den aus 1-Chlor-2-naphthol dargestellten, die man sich durch Ersatz der Methylgruppe durch Chlor aus ihnen abgeleitet denken kann, und — ähnlich wie Zincke und Kegel, vom 1.1.3.4-Tetrachlor-2-ketotetrahydronaphthalin ausgehend, leicht verschiedene andere Ketochloride und Chlorsubstitutionsprodukte des  $\beta$ -Naphthols gewinnen konnten — so haben wir, das 1.3.4-Trichlor-1-methyl-2-keto-tetrahydronaphthalin zum Ausgang nehmend, durch einfache Reaktionen ein Anzahl anderer gechlorter Derivate des Methylnaphthols und des Keto-dihydro-*z*-tetrahydromethylnaphthalins dargestellt.

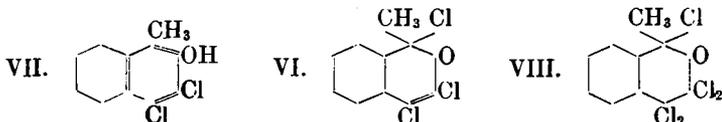
Beim Kochen mit Natriumacetat in Eisessiglösung verliert das Trichlorketochlorid ein Molekül Salzsäure, und es entsteht das 1.3-Dichlor-1-methyl-2-keto-dihydronaphthalin (III)<sup>2)</sup>, das bei der Reduktion in 3-Chlor-1-methyl-2-naphthol (IV) übergeht. Läßt man auf dieses wieder Chlor einwirken, so wird zuerst das Dichlorketochlorid (III) zurückgebildet, aus dem man nun durch weitere Zufuhr von Chlor das 1.3.3.4-Tetrachlor-1-methyl-2-keto-tetrahydronaphthalin (V) erhält.



1) Fries und Hübner, diese Berichte **39**, 435 [1906].

2) Die 3-Stellung des einen Chloratoms ist durch Analogieschluß höchst wahrscheinlich. Das 1.1.3.4-Tetrachlor-2-keto-tetrahydronaphthalin von Zincke und Kegel gibt durch Salzsäureabspaltung ausschließlich 1.1.3-Trichlor-2-keto-dihydronaphthalin. Diese Berichte **21**, 3543 [1888].

Zinnchlorür reduziert die Tetrachlorverbindung wieder zum Chlor-methylnaphthol (IV); Natriumacetat spaltet Salzsäure ab, und es bildet sich das 1.3.4-Trichlor-1-methyl-2-keto-dihydronaphthalin (VI), das jetzt bei der Reduktion 3.4-Dichlor-1-methyl-2-naphthol (VII) gibt. Dieses endlich wird bei erneuter Chlorierung über das Trichlorketochlorid in die chlorreichste der hier beschriebenen Verbindungen, das 1.3.3.4.4-Pentachlor-1-methyl-2-keto-tetrahydronaphthalin (VIII), übergeführt.



Unter den oben genannten Ketochloriden beanspruchen die Abkömmlinge des Methyl-dihydronaphthalins, das 1-Chlor-1-methyl-2-keto-dihydronaphthalin (I), das 1.3-Dichlor-1-methyl-2-keto-dihydronaphthalin (III) und das 1.3.4-Trichlor-1-methyl-2-keto-dihydronaphthalin (VI), ein besonderes Interesse. Wie man die Ketochloride des Dihydronaphthalins als Abkömmlinge des  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Naphthochinons betrachten muß, mit denen sie durch einfache Umwandlungsreaktionen verknüpft sind<sup>1)</sup>, so kann man die eben bezeichneten Derivate des Methyl-dihydronaphthalins als Chlorwasserstoffsäureester von 1.2-Methylnaphthochinolen<sup>2)</sup> ansprechen. Dieser Auffassung entspricht auch ihr Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure. Sie lösen sich darin mit gelber Farbe, die rasch in Braun übergeht, ähnlich wie das die Methylnaphthochinole und ihre Abkömmlinge tun. Die vom Methyltetrahydronaphthalin sich ableitenden Ketochloride sind im Gegensatz dazu gegen Schwefelsäure ganz beständig und geben damit keine Farbreaktion.

Beziehungen zwischen Chinolen und Ketoalogeniden waren bisher auf experimentellem Wege nicht ermittelt worden. Versuche von Auwers<sup>3)</sup> und von Zincke<sup>4)</sup> die Hydroxylgruppe der Chinole durch Chlor oder durch Brom zu ersetzen, hatten keinen Erfolg. Wir haben nun auf dem umgekehrten Wege, von den Ketochloriden ausgehend, solche Beziehungen herstellen können.

Das neben der Methylgruppe stehende Chloratom in den Ketochloriden I, III und VI ist sehr reaktionsfähig. So setzt es sich z. B. leicht mit Silberacetat um, und man erhält auf diese Weise die Acetyl-

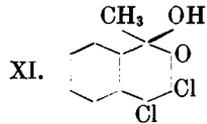
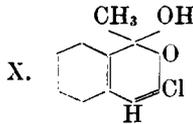
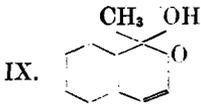
<sup>1)</sup> Zincke, diese Berichte **21**, 1032 und 3380 [1888].

<sup>2)</sup> Fries und Hübner, loc cit.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **35**, 445 und 447 [1902].

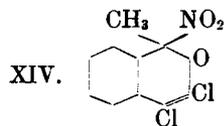
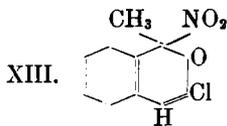
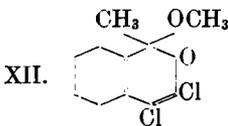
<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **328**, 268 [1903].

verbindungen des 1.2-Methylnaphthochinols (IX), des 3-Chlor-1.2-methylnaphthochinols (X) und des 3.4-Dichlor-1.2-methylnaphthochinols (XI).



Natriummethylat führt das Trichlorketochlorid (VI) leicht in die Methoxyverbindung (XII) über, und durch Erwärmen des Ketochlorids in Benzollösung mit Silbernitrit ist uns auch die Umwandlung in das Dichlorchinol (XI) selbst gelungen. Offenbar entsteht hierbei zuerst das Chinitrol (XIII), das unter den Versuchsbedingungen nicht beständig ist und sofort in das Chinol übergeht.

Von den oben genannten Chinolen war bisher nur das halogenfreie bekannt. Hübner und der eine von uns haben es vor einiger Zeit aus dem  $\beta$ -Methyl-naphthochinitrol durch Erwärmen in indifferenten Lösungsmitteln dargestellt. Wir haben das Monochlor- und das Dichlor-methylnaphthochinol in gleicher Weise aus dem 3-Chlor-1.2-methylnaphthochinitrol und dem 3.4-Dichlor-1.2-methylnaphthochinitrol (XIV) gewonnen, die sich leicht aus den oben erwähnten Chlormethylnaphtholen mit Salpetrigsäuregas bilden.



Auf die große Beständigkeit der Naphthochinitrole gegen verdünnte Sodalösung und gegen Alkohol sei hier nochmals aufmerksam gemacht<sup>1)</sup>. Man kann sie zum Teil längere Zeit mit Äthylalkohol kochen, ohne daß sie erhebliche Zersetzung erleiden. Das spricht entschieden gegen die, neben der gebräuchlichen Formulierung der Chinitrole als Nitroverbindungen, noch zur Wahl stehende Auffassung als Salpetrigsäureester der Chinole<sup>2)</sup>. Auch die Tatsache, daß Naphthochinol selbst sowohl wie seine Chlor- und Bromderivate mit Salpetrigsäureanhydrid keine Spur der entsprechenden Chinitrole zurückbilden, würde sich schwer verstehen lassen, wollte man die Chinitrole als Salpetrigsäureester ansprechen.

<sup>1)</sup> Vergl. Fries und Hübner, loc. cit. S. 437.

<sup>2)</sup> Auwers, diese Berichte **35**, 453 [1902]. — Zincke, Ann. d. Chem. **328**, 263 [1903].

Bei Ketochloriden aus Phenolen, soweit es sich um Dihydrobenzolderivate handelt, war bisher die Frage offen, ob sie Abkömmlinge des Ortho- oder Para-dihydrobenzols seien. Ist die Ortho- oder Parastellung zum Ketonsauerstoff durch Alkyl besetzt, so läßt die Möglichkeit der Umwandlung in Chinole oder deren Derivate einen Entscheid voraussehen. Die Untersuchung derartiger, seinerzeit von Zincke dargestellten Ketochloride in dem angedeuteten Sinne ist in Angriff genommen.

### Experimenteller Teil.

#### *I. Ketochloride des 1-Methyl-1.2-dihydronaphthalins und Umwandlungsprodukte.*

##### 1. 1-Chlor-1-methyl-2-keto-dihydronaphthalin (Formel I auf S. 2615).

10 g Methylnaphthol löst man in 60 ccm Eisessig, setzt 6 ccm Wasser hinzu und leitet in die durch Eis gekühlte Flüssigkeit langsam Chlor ein, das man aus 4 g Kaliumpermanganat und Salzsäure entwickelt. Durch Zusatz von Wasser wird das Ketochlorid als Öl gefällt, das man von der Essigsäure trennt, in Äther aufnimmt und dann mehrmals mit Wasser ausschüttelt, bis dieses nicht mehr sauer reagiert. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat destilliert man den Äther im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur ab, wobei das Ketochlorid als klares, fast farbloses Öl hinterbleibt.

0.3233 g Sbst.: 0.2432 g Ag Cl.

$C_{11}H_9ClO$ . Ber. Cl 18.42. Gef. Cl 18.60.

In wäßrigen Alkalien ist das Ketochlorid unlöslich, beim Erwärmen damit zersetzt es sich unter Braunfärbung und Verharzung. Es hat den charakteristischen Geruch der Ketochloride. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe aufgenommen, die aber bald in grün und dann in braun umschlägt. Dabei entweicht Salzsäure. Beim Erhitzen, sowohl unter gewöhnlichem Druck wie im Vakuum, erleidet das Ketochlorid weitgehende Zersetzung; es hinterbleibt eine blau gefärbte, ölige, allmählich fest werdende Masse. Durch Reduktion mit Zinnchlorür wird aus dem Ketochlorid das 1-Methyl-2-naphthol zurückgewonnen.

Acetyl-1.2-naphthochinol. Wird eine Lösung von 5 g des Monochlorketochlorids in 50 ccm Eisessig mit der gleichen Gewichtsmenge Silberacetat ca. 10 Minuten gekocht, so scheidet sich reichlich Silberchlorid aus. Man filtriert davon ab und fällt das Reaktionsprodukt mit Wasser. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzin unter Zusatz von Tierkohle erhält man die Verbindung in Form derber,

länglicher Prismen, die bei 130° schmelzen. Sie ist identisch mit der Acetylverbindung des 1.2-Methyl-naphthochinols<sup>1)</sup>.

## 2. 1.3.4-Trichlor-1-methyl-2-ketotetrahydronaphthalin (II).

Dieses Ketochlorid wird durch erschöpfende Chlorierung des vorigen oder einfacher direkt aus dem Methyl-naphthol gewonnen. Man löst in 7 Teilen Eisessig, setzt  $\frac{1}{3}$  Teil Wasser zu und leitet einen kräftigen Chlorstrom in die Flüssigkeit, bis die anfangs bräunliche Farbe einer hellgelben Platz gemacht hat. Die chlorgesättigte Lösung überläßt man mehrere Stunden sich selbst, leitet nochmals Chlor ein, und wenn jetzt nach längerem Stehen eine merkliche Absorption des Halogens nicht mehr zu beobachten ist, dunstet man den Eisessig möglichst schnell ab. Das Trichlorketochlorid hinterbleibt als weiße Krystallmasse und ist nach dem Trocknen auf Ton zur Weiterverarbeitung ohne weiteres brauchbar. Die Ausbeute entspricht 90% der Theorie.

Aus Petroläther krystallisiert das Ketochlorid in kleinen Prismen, die oft zu rosettenartigen Gebilden zusammentreten. Es schmilzt bei 78°. In Äther und Benzol ist es sehr leicht löslich, etwas schwerer in Eisessig und in Alkohol, schwer in kaltem Benzin oder Petroläther. Von verdünnter Natronlauge oder Sodalösung wird es bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam angegriffen, in der Wärme rascher unter Braunfärbung und teilweiser Verharzung. Gegen konzentrierte Schwefelsäure ist es beständig und gibt damit keine Farbreaktion.

0.1501 g Sbst.: 0.2774 g CO<sub>2</sub>, 0.0504 g H<sub>2</sub>O. — 0.1735 g Sbst.: 0.2841 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>OCl<sub>3</sub>. Ber. C 50.11, H 3.44, Cl 40.38.  
Gef. » 50.42, » 3.75, » 40.42.

Wird das Ketochlorid mit Kaliumacetat in Eisessiglösung erwärmt, so spaltet es ein Molekül Salzsäure ab und es entsteht das 1.3-Dichlor-1-methyl-2-keto-dihydronaphthalin (III).

Durch Reduktion des Ketochlorids mit Zink und konzentrierter Salzsäure in ätherischer Lösung wird das Methyl-naphthol zurückgebildet. Hieraus folgt, daß bei der Bildung des Trichlorketochlorids keine Substitution, sondern ausschließlich Addition des Halogens stattgefunden hat.

## 3. 1.3-Dichlor-1-methyl-2-keto-dihydronaphthalin.

10 g des vorher beschriebenen Trichlorketochlorids werden in 50 ccm einer 10-prozentigen waserfreien Lösung von Kaliumacetat in Eisessig aufgenommen und das Ganze dann solange auf dem Wasserbade erwärmt, bis

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 446 [1906].

die Ausscheidung des Kaliumchlorids nicht mehr merklich zunimmt. Auf Zusatz von Wasser fällt das Dichlorketochlorid als gelblich gefärbtes Öl aus, das man in gleicher Weise wie das unter 1 beschriebene einfachste Ketochlorid reinigt. Das so gewonnene, fast farblose Produkt bleibt auch nach monatelangem Stehen flüssig, trotzdem der verhältnismäßig hohe Schmelzpunkt des weiter unten beschriebenen Trichlorketodihydronaphthalins (80°) vermuten läßt, daß auch die reine Dichlorverbindung bei gewöhnlicher Temperatur bereits fest ist. Geringe Beimengungen dürften die Schuld tragen, daß das Ketochlorid so hartnäckig im flüssigen Zustand verharret. Die Halogenbestimmungen von verschiedenen Proben gaben stets Zahlen, die den theoretischen Wert um 2—3% überstiegen.

Bei der Reduktion mit Zinnchlorür gibt das Ketochlorid 3-Chlor-1-methyl-2-naphthol. Mit Silberacetat setzt es sich ganz glatt um, und es entsteht die Acetylverbindung des 3-Chlor-1.2-methylnaphthochinols.

Gegen Alkali und gegen konzentrierte Schwefelsäure verhält es sich wie das unter 1 beschriebene Monochlorketochlorid.

#### a) 3-Chlor-1.2-methylnaphthol (IV).

Eine nach der obigen Vorschrift aus Trichlorketotetrahydromethylnaphthalin mit Kaliumacetat bereitete Eisessiglösung des Dichlorketodihydromethylnaphthalins wird allmählich mit 30 ccm einer 33-prozentigen Zinnchlorürlösung<sup>1)</sup> versetzt. Die Reaktion tritt von selbst ein und verläuft unter starker Wärmeentwicklung.

Ist die Lösung vollständig erkaltet, dann gießt man in Wasser, saugt den krytallinischen Niederschlag ab, trocknet und krystallisiert zur Reinigung aus Petroläther um.

Man erhält das Chlor-methylnaphthol so in weißen Schuppen oder auch in feinen Nadeln, die nicht ganz scharf bei ca. 60° schmelzen. Der unscharfe Schmelzpunkt, der auch durch mehrmaliges Umkrystallisieren nicht verbessert wurde, ist vielleicht auf geringe Beimengungen des isomeren 4-Chlor-1.2-methylnaphthols zurückzuführen. In Alkohol, Eisessig, Äther und in Benzol ist das Chlormethylnaphthol sehr leicht löslich, schwerer in Benzin und Petroläther, schwer in heißem Wasser.

0.1636 g Subst.: 0.4116 g CO<sub>2</sub>, 0.0677 g H<sub>2</sub>O. — 0.1592 g Subst.: 0.1167 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>OCl. Ber. C 68.56, H 4.71, Cl 18.42.

Gef. » 68.63, » 4.52, » 18.12.

Wird das Chlormethylnaphthol in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Chlor behandelt, so bildet sich das Dichlorketochlorid

<sup>1)</sup> Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von Zinnchlorür in Eisessig bereitet.

des Methyl-dihydronaphthalins zurück. Die Methode empfiehlt sich zur Darstellung des Ketochlorids, das so direkt ziemlich rein gewonnen wird. Mit überschüssigem Chlor entsteht das 1.3.3.4-Tetrachlor-2-keto-1-methyl-tetrahydronaphthalin.

Die Acetylverbindung des Chlormethylnaphthols krystallisiert aus Alkohol in flachen Tafeln, die bei 86° schmelzen.

#### b) Acetyl-5-chlor-1.2-naphthochinol.

Eine Lösung von einem Teil 1.3-Dichlor-1-methyl-2-keto-dihydronaphthalin in 20 Teilen Eisessig wird mit einem Teil Silberacetat versetzt und ca. 7 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Die vom Silberchlorid abfiltrierte Lösung versetzt man mit Eiswasser, wobei die Acetylverbindung als krystalliner Niederschlag ausfällt, den man auf Ton trocknet und dann aus Benzin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Weiße Krystalle, die zu farnkrautähnlichen Gebilden zusammentreten und bei 133° schmelzen. Die Ausbeute beträgt ca. 80% der Theorie.

0.1500 g Sbst.: 0.3428 g CO<sub>2</sub>, 0.0597 g H<sub>2</sub>O. — 0.1516 g Sbst.: 0.0864 g AgCl.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. C 62.27, H 4.42, Cl 14.15.

Gef. » 62.33, » 4.45, » 14.09.

Das Chinolderivat löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe, die bald in braun übergeht. Es ist identisch mit der weiter unten beschriebenen, direkt aus 3-Chlor-1.2-methylnaphthochinol dargestellten Acetylverbindung.

#### 4. 1.3.3.4-Tetrachlor-1-methyl-2-ketotetrahydronaphthalin (V).

Man erhält dieses Ketochlorid aus dem 3-Chlor-1.2-methylnaphthol oder aus dem unter 3 beschriebenen Dichlorketochlorid durch Chlorierung bis zur Sättigung. Bei der Darstellung verfährt man genau so wie bei der Gewinnung des 1.3.4-Trichlor-1-methyl-2-keto-tetrahydronaphthalins. Zur Reinigung wird das Ketochlorid aus Benzin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Beim Erkalten fallen derbe, weiße Prismen aus, die oft Durchwachszwillinge bilden. Sie schmelzen zwischen 114° und 116°. Erhitzt man höher, so tritt unter Salzsäureentwicklung und Rotfärbung Zersetzung ein. Das Ketochlorid ist in Benzol, Äther und in Alkohol leicht löslich, in Eisessig und vor allem in Benzin löst es sich schwerer. Gegen kaltes, wäßriges Alkali ist es ziemlich beständig, beim Erwärmen damit wird es zersetzt.

0.1618 g Sbst.: 0.2630 g CO<sub>2</sub>, 0.0408 g H<sub>2</sub>O. — 0.2215 g Sbst.: 0.4267 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>OCl<sub>4</sub>. Ber. C 44.31, H 2.71, Cl 47.61.  
Gef. » 44.33, » 2.76, » 47.63.

Durch kalte, konzentrierte Schwefelsäure wird das Ketchlorid nicht verändert, man kann es sogar aus seiner Eisessiglösung damit ausfällen. Das so behandelte Ketchlorid schmilzt nach dem Umkristallisieren jetzt merkwürdigerweise 10° höher, zwischen 124° und 125°. Wodurch diese Schmelzpunktserhöhung bedingt wird, konnte nicht ermittelt werden. Vielleicht hält die Schwefelsäure geringe Beimengungen, die sich bei der Analyse nicht bemerkbar machen, in Lösung.

Bei der Reduktion des Ketchlorids mit Zink und konzentrierter Salzsäure in ätherischer Lösung erhält man Monochlor-methylnaphthol zurück.

#### 5. 1.3.4-Trichlor-1-methyl-2-keto-dihydronaphthalin (VI).

Wird das eben beschriebene Tetrachlorketchlorid (V) in Eisessiglösung mit Natriumacetat behandelt, so spaltet es Salzsäure ab, und man erhält das Trichlorderivat des Methylketodihydronaphthalins (VI). Leichter und reiner wird diese Verbindung aus dem 3.4-Dichlor-1-methyl-2-naphthol (siehe unten) durch Chlorieren erhalten.

5 g Dichlormethylnaphthol werden in 50 ccm Eisessig gelöst. Man gibt einige Tropfen Wasser hinzu und leitet einen kräftigen Chlorstrom durch die Flüssigkeit, bis diese mit Chlor gesättigt ist. Nach ca. 5 Minuten stellt man die Lösung in einer flachen Schale zum Abdunsten. Das Ketchlorid bleibt als kristalline Masse zurück, die man auf Ton streicht und nach dem Trocknen aus einem Gemisch gleicher Teile Benzin und Petroläther umkristallisiert.

Es bildet kleine, derbe Krystalle, die bei 85° schmelzen. In Alkohol, Eisessig, Äther und in Benzol ist es leicht löslich, schwer in Benzin und Petroläther. Sodalösung und wäßrige Alkalien greifen das Ketchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam an, beim Erwärmen damit tritt Verharzung ein. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit gelblicher Farbe auf, die bei längerem Stehen in braun übergeht.

0.1930 g Sbst.: 0.3566 g CO<sub>2</sub>, 0.0528 g H<sub>2</sub>O. — 0.1674 g Sbst.: 0.2745 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>OCl<sub>3</sub>. Ber. C 50.49, H 2.70, Cl 40.69.  
Gef. » 50.25, » 3.06, » 40.55.

Bei der Reduktion mit Zinnchlorür gibt das Ketchlorid Dichlormethylnaphthol zurück. Durch Umsetzung mit Silberacetat erhält man

die Acetylverbindung des 3,4-Dichlor-1,2-naphthochinols, mit Natriummethylat den Methyläther des Chinols.

a) 3,4-Dichlor-1,2-methylnaphthol (VII). Zur Darstellung dieser Verbindung benutzt man die Lösung des Trichlorketo-dihydro-methylnaphthalins, die man erhält, wenn man 10 g Tetrachlorketo-tetrahydromethylnaphthalin (V), in 50 ccm Eisessig gelöst, mit 5 g wassersfreiem Natriumacetat ca. 10 Minuten kocht. Nachdem man auf ca. 50° abgekühlt hat, gibt man zu der Flüssigkeit allmählich 35 ccm einer 33-prozentigen Zinnchlorürlösung (siehe Anm. S. 2620) und erwärmt dann zur Beendigung der Reaktion noch einige Zeit auf dem Wasserbad. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen, das sich ausscheidende Dichlormethylnaphthol abfiltriert, getrocknet und mehrere Male aus Benzin umkrystallisiert. Dünne, weiße Nadeln, die bei 132° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 35—40% der theoretisch möglichen.

Die Verbindung ist leicht löslich in Äther und Aceton, schwerer in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in kaltem Benzin und Petroläther.

0.1624 g Sbst.: 0.3469 g CO<sub>2</sub>, 0.0507 g H<sub>2</sub>O. — 0.1443 g Sbst.: 0.1825 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. C 58.16, H 3.55, Cl 31.24.  
Gef. » 58.25, » 3.49, » 31.27.

Die Acetylverbindung, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt, krystallisiert aus Eisessig in Nadeln, die bei 96° schmelzen.

b) Acetyl-3,4-Dichlor-1,2-naphthochinol. Das Chinolderivat wird, vom Trichlorketo-dihydromethylnaphthalin ausgehend, in derselben Weise gewonnen wie die entsprechende Monochlorverbindung aus Dichlorketodihydromethylnaphthalin. Aus Benzin krystallisiert die Acetylverbindung in kleinen Prismen, die häufig zu farnkraut-ähnlichen Gebilden zusammentreten. Der Schmelzpunkt liegt bei 149°.

0.1884 g Sbst.: 0.3768 g CO<sub>2</sub>, 0.0585 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 54.74, H 3.54.  
Gef. » 54.55, » 3.39.

Das aus dem Ketchlorid dargestellte Chinolderivat ist identisch mit der aus dem noch zu beschreibenden 3,4-Dichlor-1,2-methylnaphthochinol direkt zu erhaltenden Acetylverbindung.

c) 3,4-Dichlor-1,2-methylnaphthochinol-methyläther (XII).

1 Tl. Trichlorketodihydromethylnaphthalin wird in 8 Tln. Methylalkohol gelöst und mit 2 Tln. einer 10-prozentigen Natriummethylatlösung versetzt. Die Umsetzung verläuft rasch unter Wärmeentwicklung und Kochsalzabscheidung. Man gießt in Wasser, filtriert den

sich ausscheidenden Methyläther ab und krystallisiert ihn aus Petroläther um. Kleine, derbe Einzelkrystalle, die bei  $90^{\circ}$  schmelzen. In Äther, Benzol und Alkohol leicht löslich, schwerer in Benzin. schwer in kaltem Petroläther.

0.1235 g Sbst.: 0.1387 g AgCl.

$C_{12}H_{10}O_2Cl_2$ . Ber. Cl 27.92. Gef. Cl 27.77.

Gegen wäßriges Alkali ist der Äther beständig. Von konzentrierter Schwefelsäure wird er, wie die Naphthochinole, mit gelber Farbe aufgenommen, die allmählich in braun übergeht.

#### 6. 1.3.3.4.4-Pentachlor-1-methyl-2-keto-tetrahydro-naphthalin (VIII).

Das 1.3.4-Trichlor-1-methyl-2-ketodihydronaphthalin nimmt, im Gegensatz zu den anderen hier beschriebenen Ketochloriden des Dihydromethylnaphthalins, nur sehr langsam weiteres Chlor auf. Die mit Chlor gesättigte Lösung des Ketochlorids in 5 Thn. Eisessig bleibt verschlossen bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Wochen stehen. Von Zeit zu Zeit ersetzt man das verloren gegangene Chlor. Das Pentachlorketochlorid beginnt nach ca. 14 Tagen sich in kleinen, derben Krystallen abzuscheiden. Nimmt seine Menge nicht mehr zu, dann gießt man die Flüssigkeit ab und stellt sie zum Verdunsten, um den Rest des Ketochlorids zu gewinnen. Aus Benzin krystallisiert die Pentachlorverbindung in derben, farblosen Krystallen, die bei  $105^{\circ}$  schmelzen. In Äther und Benzol ist es leicht löslich, schwerer in Eisessig und in Alkohol, schwer in kaltem Benzin und in Petroläther. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, auch gegen kalte Natronlauge ist es ziemlich beständig.

0.2052 g Sbst.: 0.2995 g  $CO_2$ , 0.0379 g  $H_2O$ . — 0.0530 g Sbst.: 0.1144 g AgCl.

$C_{11}H_7OCl_5$ . Ber. C 39.72, H 2.12, Cl 53.34.

Gef. » 39.81, » 2.06, » 53.37.

Bei der Reduktion mit Zinnchlorür entsteht aus dem Ketochlorid 3.4-Dichlor-1.2-methylnaphthol.

#### II. Chinitrole und Chinole aus 3-Chlor- und aus 3.4-Dichlor-1.2-methylnaphthol.

##### 3-Chlor-1.2-methylnaphthochinitrol (XIII).

In eine Lösung von 3 g 3-Chlor-1.2-methylnaphthol in 50 ccm trockenem Äther leitet man unter Eiskühlung aus 6 g Arsenik hergestelltes Salpetrigsäuregas. Man läßt noch ca. 15 Minuten in der Kälte stehen, gießt dann in eine flache Schale und bläst den Äther

und die Stickoxydgase rasch ab. Es hinterbleibt ein schwach gelblich gefärbtes Öl, das beim Anreiben rasch krystallinisch erstarrt. Nach dem Trocknen auf Ton im Exsiccator verreibt man das rohe Chinitrol mit Benzin, saugt ab und krystallisiert dann aus 70° warmem Benzin, dem einige Tropfen Chloroform zugesetzt sind, um. Kleine, weiße Prismen, die zwischen 85° und 86° schmelzen und sich, wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzen. In Äther, Chloroform und in Benzol ist die Verbindung leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin und Petroläther. Gegen Sodalösung ist sie beständig, von wäßrigen Alkalien wird sie unter Braunfärbung zersetzt.

0.1434 g Sbst.: 0.2936 g CO<sub>2</sub>, 0.0466 g H<sub>2</sub>O. — 0.1536 g Sbst.: 0.0920 g AgCl. — 0.1724 g Sbst.: 8.3 ccm N (11°, 741 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>3</sub>Cl. Ber. C 55.58, H 3.39, N 5.91, Cl 14.92.

Gef. » 55.65, » 3.63, » 5.56, » 14.81.

Das Monochlorchinitrol ist, wie die übrigen von Fries und Hübner beschriebenen Naphthochinitrole, viel beständiger wie die bisher bekannt gewordenen Parachinitrole. Man kann es längere Zeit mit Alkohol kochen, ohne daß es erhebliche Zersetzung erleidet. Bei längerem Erhitzen in Benzinlösung wandelt es sich unter Entwicklung von Stickoxyden in das entsprechende Chinol um.

### 3.4-Dichlor-1.2-methylnaphthochinitrol (XIV).

Das Dichlorchinitrol wird aus dem 3.4-Dichlor-1.2-methylnaphthol gewonnen. Man verfährt genau wie bei der Darstellung der Monochlorverbindung. Aus Benzin krystallisiert das Chinitrol in schwach gelb gefärbten Nadeln, die zwischen 103 und 104° unter Zersetzung schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind fast dieselben wie bei dem Monochlorchinitrol, auch das chemische Verhalten stimmt damit überein.

0.2184 g Sbst.: 0.3892 g CO<sub>2</sub>, 0.0546 g H<sub>2</sub>O. — 0.2004 g Sbst.: 9.3 ccm N (12°, 759 mm). — 0.1394 g Sbst.: 0.1460 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 48.53, H 2.59, N 5.16, Cl 26.07.

Gef. » 48.60, » 2.79, » 5.48, » 25.90.

### 3-Chlor-1.2-methylnaphthochinol (X).

Das rohe Chlorchinitrol, wie man es beim Abdunsten der Ätherlösung gewinnt (siehe oben), wird in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen in Benzin aufgenommen und die Lösung solange im Sieden gehalten, bis keine Stickoxyde mehr entweichen. Dann setzt man Tierkohle hinzu, kocht damit ca. 1 Stunde, filtriert ab und läßt erkalten. Die sich ausscheidenden Krystalle werden zur Befreiung von

einer fest anhaftenden, klebrigen Substanz nochmals in Benzin gelöst und 1 Stunde mit frischer Tierkohle gekocht. Das Chinol scheidet sich jetzt beim Erkalten in glänzenden, säulenartigen Prismen aus, die schwach gelblichgrün gefärbt sind und diese Farbe auch nach öfterem Umkrystallisieren nicht verlieren. Der Schmelzpunkt liegt bei 70°. In Alkohol, Benzol und in Eisessig ist es sehr leicht löslich, in kaltem Benzin schwer, in heißem ziemlich leicht. Von Alkali wird es langsam aufgenommen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die allmählich in Braun übergeht.

0.1444 g Sbst.: 0.0982 g AgCl.

$C_{11}H_9O_2Cl$ . Ber. Cl 17.00. Gef. Cl 16.82.

Bei der Reduktion des Chinols mit Zink und Salzsäure in Ätherlösung entsteht 3-Chlor-1.2-methylnaphthol.

Die Acetylverbindung, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt, krystallisiert aus Benzin in farnkrautähnlichen Gebilden und schmilzt bei 133°.

### 3.4-Dichlor-1.2-methylnaphthochinol (XI).

Dichlormethylnaphthochinitrol wird in der 10-fachen Menge Eisessig gelöst und 2 Stunden im Wasserbad erwärmt, wobei Stickoxyde entweichen. Gießt man nun in Eiswasser, so scheidet sich das Dichlorchinol in schwach gefärbten Nadelchen ab. Aus Benzin krystallisiert es in prachtvollen, langgestreckten Prismen von schwach gelblichgrüner Farbe, die bei 114° schmelzen. In Chloroform, Aceton und in Äther löst es sich leicht, weniger leicht in Benzol, Alkohol und in Eisessig, schwer in Benzin. Mit wäßriger Natronlauge geht es nur sehr langsam in Lösung. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit grünlichgelber Farbe auf, die beim Stehen in Braun übergeht.

0.1614 g Sbst.: 0.3210 g  $CO_2$ , 0.0508 g  $H_2O$ . — 0.1606 g Sbst.: 0.1887 g AgCl.

$C_{11}H_8O_2Cl_2$ . Ber. C 54.33, H 3.32, Cl 29.18.  
Gef. » 54.24, » 3.52, » 29.05.

Die Acetylverbindung des Dichlorchinols bildet, aus Benzin umkrystallisiert, kleine Prismen, die bei 149° schmelzen.