

#### 454. Otto N. Witt und Otto Braun: Über Umlagerungen in der Gruppe der Aceto-naphthole.

[Aus dem Techn.-chem. Institut der Technischen Hochschule zu Berlin.]

(Eingeg. am 30. November 1914; vorgegr. in der Sitz. von Hrn. Otto N. Witt.)

Im Jahre 1888 beobachtete der eine von uns<sup>1)</sup> bei dem Versuche,  $\alpha$ -Naphthol in Eisessiglösung zu sulfieren, das Auftreten eines in Wasser unlöslichen Nebenproduktes von phenolartigem Charakter, welches als ein Oxynaphthyl-methyl-keton erkannt wurde und infolgedessen den Namen Aceto-naphthol erhielt. Es wurde festgestellt, daß durch Erhitzen von Naphthol, Eisessig und Chlorzink die Ausbeute an Acetonaphthol auf 30 % sich steigern ließ. Eine Reihe von Derivaten des neuen Körpers wurde hergestellt, welche die große Reaktionsfähigkeit desselben dartat. Bezüglich der Konstitution des Acetonaphthols mußte angenommen werden, daß die Hydroxylgruppe ebenso wie im  $\alpha$ -Naphthol in der  $\alpha$ -Stellung sich befände, während für die neu eingetretene Acetylgruppe die Wahl zwischen der *ortho*- und der *para*-Stellung zum Hydroxyl freistand. Die Reaktionen des Acetonaphthols, insbesondere der Charakter der von ihm sich ableitenden Azofarbstoffe ließen die Besetzung der *ortho*-Stellung als wahrscheinlich erscheinen, da aber ein Indophenol, wie ein Körper mit freier *para*-Stellung zur Hydroxylgruppe es hätte liefern sollen, damals nicht erhalten werden konnte, so wurde eine endgültige Entscheidung über die Stellung der Acetylgruppe im Molekül weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Das Aceto-naphthol ist ein durch seine Eigenart so interessanter Körper, daß es seit der Zeit seiner Entdeckung im hiesigen Laboratorium immer wieder den Gegenstand von Untersuchungen gebildet hat, deren Resultate allerdings nicht veröffentlicht wurden. Das Acetonaphthol hatte die Aufmerksamkeit auch anderer Chemiker auf sich gezogen, deren Beobachtungen die hier angestellten vielfach vorwegnahmen. Andere Untersuchungen mußten aus anderen Gründen unveröffentlicht bleiben.

So hatte sich im Laufe der Zeit ein reiches, aber wenig zusammenhängendes Material von Beobachtungen angehäuft, welches bei erneuten Arbeiten verwendet werden konnte, zugleich aber durch neue Versuche ergänzt werden mußte. Die nachfolgende Untersuchung ist das Ergebnis einer derartigen Neubearbeitung gewisser aus dem Studium des Acetonaphthols sich ergebender Fragen.

---

<sup>1)</sup> Otto N. Witt, B. 21, 321 [1888].

Das Acetonaphthol war eigentlich nicht der erste bekannt gewordene Vertreter der von ihm repräsentierten Gruppe von Verbindungen. Schon 1886 hatte H. Erdmann auf der damaligen Naturforscherversammlung kurz über ein Kondensationsprodukt der Benzalävalinsäure berichtet, welches bei der Destillation dieser letzteren unter Wasserabspaltung sich bildet und nichts anderes sein konnte als ein  $\alpha$ -Naphthol, in welchem die *meta*-Stellung zur Hydroxylgruppe durch den Acetylrest besetzt war. Dieser von seinem Entdecker als »Ketonaphthol« bezeichnete Körper war also ein Isomeres des Acetonaphthols. In einer in diesen »Berichten«<sup>1)</sup> veröffentlichten Arbeit machte Erdmann auf die nahen Beziehungen zwischen beiden Substanzen aufmerksam und teilte mit, daß sein Produkt, im Gegensatz zum Acetonaphthol, mit großer Leichtigkeit die Indophenolreaktion gebe.

Bald stellte sich ein drittes Isomeres ein, welches ebenfalls schon seiner Bildungsweise nach die Acetylgruppe in demselben Benzolring des Naphthalins enthalten mußte, in dem auch die Hydroxylgruppe sich befindet. Gattermann, Ehrhardt und Maisch wandten die Friedel-Craftsche Synthese auf Phenoläther an und erhielten dabei aus dem Methyl- und Äthyläther des  $\alpha$ -Naphthols durch die Einwirkung von Acetylchlorid und Chloraluminium zwei Ketone von den Schmelzpunkten 71—72° und 78—79°, für welche sie, nach Analogie mit dem üblichen Verlauf der benutzten Reaktion, die *para*-Stellung der Acetyl- zur Methoxyl- bzw. Äthoxylgruppe annahmen<sup>2)</sup>. Einige Jahre später veröffentlichten<sup>3)</sup> Hartmann und Gattermann die Beobachtung, daß derartige Äther durch Behandlung mit Aluminiumchlorid leicht verseift werden und dabei die freien Hydroxylabkömmlinge von Ketonen liefern. Aus dem obengenannten Äthyläther vom Schmp. 78—79° konnte so das zugrundeliegende Acetonaphthol vom Schmp. 98° gewonnen werden, welches ebenso wie die beiden anderen damals bekannten Körper dieser Zusammensetzung in schönen Nadeln krystallisierte.

Nachdem auf solche Weise drei Vertreter dieser Körperklasse bekannt geworden waren, welche alle die Acetylgruppe in demselben Benzolring des Naphthalins mit der Hydroxylgruppe enthalten mußten, konnte Friedländer<sup>4)</sup>, der im Jahre 1895 ebenfalls sich dem Gegenstande zuwandte, die von dem einen von uns seinerzeit offen gelassene Frage nach der relativen Stellung der Seitenketten im Acetonaphthol durch den naheliegenden Schluß beantworten, daß die von dem Ent-

<sup>1)</sup> B. 21, 635 [1888].

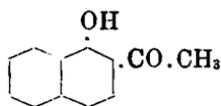
<sup>2)</sup> B. 23, 1208 [1890].

<sup>3)</sup> B. 25, 3534 [1892].

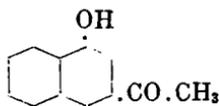
<sup>4)</sup> B. 23, 1946 [1895].

decker des Acetonaphthols für wahrscheinlich gehaltene *ortho*-Stellung derselben zu einander die einzig mögliche sei, da ja die von Erdmann und Gattermann hergestellten Isomeren zweifellos die Inhaber der *meta*- und *para*-Stellungen repräsentierten.

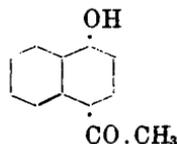
Die drei Isomeren werden somit durch die nachfolgenden Konstitutionsformeln dargestellt:



*o*-Acetonaphthol  
Schmp. 103°  
(Witt).



*m*-Acetonaphthol  
Schmp. 173–174°  
(Erdmann).



*p*-Acetonaphthol  
Schmp. 98°  
(Gattermann).

Für eine oberflächliche Betrachtung erscheint auf solche Weise die ganze Angelegenheit als erledigt. Auch blieben weitere schärfere Beweise für die von dem einen von uns unsprünglich nur mit Vorbehalt angenommene *ortho*-Stellung der Seitenketten in dem von ihm entdeckten Acetonaphthol nicht aus. Das Versagen der Indophenolreaktion, welches das wichtigste Bedenken gegen die Annahme einer freien *para*-Stellung gebildet hatte, wurde als eine rein experimentelle Schwierigkeit erkannt, welche sich durch die Wahl eines geeigneten Oxydationsmittels beseitigen ließ. Versetzt man eine Lösung von *p*-Phenylendiamin (freie Base) und Acetonaphthol in Alkohol mit einer, mit Ammoniak bis zur Wiederlösung des gefällten Oxyds versetzten Lösung von Silbernitrat, so tritt langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen eine rein himmelblaue Färbung auf, während gleichzeitig metallisches Silber in weißen Krystallen, z. T. auch als spiegelnder Belag des Glases sich abscheidet. Aus der alkoholischen Lösung läßt sich der blaue Farbstoff gewinnen und schon durch seine große Empfindlichkeit gegen Säuren als typisches Indophenol erkennen.

Für die *ortho*-Stellung der Seitenketten im Acetonaphthol spricht, wie schon Friedländer hervorgehoben hat, auch der Widerstand, welchen es seiner Alkylierung entgegensetzt. Nur bei sehr energischer Behandlung und auch dann nur mit sehr schlechten Ausbeuten konnten der Äthyl- und Methyläther als dickflüssige Öle erhalten werden, während die von Gattermann hergestellten, oben erwähnten *para*-Verbindungen schön krystallisierende Substanzen sind.

Den stärksten Beweis für die *ortho*-Stellung der Seitenketten im Acetonaphthol bilden indessen die im Laufe der Jahre mit ihm ausgeführten Synthesen, bei welchen die Seitenketten unter Zuhilfenahme weiterer Atomkomplexe zu Ringschließungen benutzt wurden. So

stellte G. Ullmann<sup>1)</sup> durch intramolekulare Kondensation des Acetyl-acetonaphthols ein Naphtho-cumaran dar und St. v. Kostanecki<sup>2)</sup>, sowie seine Schülerin Gertrud Woker<sup>3)</sup> führten die durch Anwendung der Claisenschen Reaktion auf das Acetonaphthol erhältlichen »Chalkone«, deren erstes, vom *o*-Nitro-benzaldehyd abgeleitetes Beispiel schon von dem einen von uns in dessen ursprünglicher Abhandlung über das Acetonaphthol erwähnt wurde, in Flavone, Flavanone und Flavonole über. Ähnliche Resultate waren schon früher bei einer im hiesigen Laboratorium ausgeführten und leider durch ein Unglück verloren gegangenen Arbeit erhalten worden.

Die immerhin auffallende Tatsache, daß bei einem Substitutionsvorgang am  $\alpha$ -Naphthol die neu eintretende Gruppe nicht die freie *para*-, sondern die *ortho*-Stellung zum Hydroxyl aufsucht, wurde einigermaßen verständlich durch Versuche, welche der eine von uns zu dem Zwecke anstellte, die Darstellungsweise des Acetonaphthols zu verbessern. Es zeigte sich dabei, daß das Acetonaphthol nicht das primäre Produkt der Einwirkung von Eisessig auf  $\alpha$ -Naphthol bei Gegenwart wasserentziehender Mittel ist, sondern durch intramolekulare Umlagerung aus zunächst gebildetem Naphthyl-acetat entsteht. Als praktisches Resultat dieser Beobachtung ergab sich die Tatsache, daß bei der Herstellung von Acetonaphthol durch Zusatz von Essigsäureanhydrid zu dem Gemisch der Ingredienzen die Ausbeute auf 80 % und darüber von dem Gewicht des angewandten Naphthols gesteigert werden kann.

Man löst zweckmäßig 30 g Chlorzink in 30 ccm Eisessig, fügt 45 g Essigsäureanhydrid und 60 g Naphthol zu und hält das Gemisch  $\frac{1}{2}$  Stunde lang bei 140° in lebhaftem Sieden am Rückflußkühler. Man gießt dann in heißes Wasser und rührt das sich ausscheidende schwere, dunkelrote Öl damit tüchtig durch, um das Chlorzink zu entfernen. Bei langsamem Erkalten erstarrt das Öl zu einem Krystallbrei, der mit kaltem Alkohol durchgeknetet und zur Entfernung des roten Farbstoffs ausgewaschen wird. Die zurückbleibenden hellgrauen Krystalle werden aus siedendem Alkohol umkrystallisiert und liefern dabei bis zu 55 g Acetonaphthol in apfelgrünen Krystallen vom Schmp. 101–103°.

Wenn man nun diese Krystalle zum Zwecke der Erzielung eines Produktes von vollkommener Reinheit mehrfach und aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisiert, so drängen sich dabei zwei eigentümliche Beobachtungen auf. Einerseits ist die Farbe des Produktes nie ganz gleich, sondern bald etwas heller, bald etwas dunkler, bald mehr grünlich, bald mehr strohgelb. Auch ändert sich die Farbe am

<sup>1)</sup> B. 30, 1466 [1897].    <sup>2)</sup> B. 31, 705 [1898].    <sup>3)</sup> B. 39, 1649 [1906].

Licht, ohne daß dabei eine Zersetzung zu beobachten wäre. Andererseits ändert sich der Schmelzpunkt des Präparates in ziemlich regelloser Weise und zeigt jedenfalls nicht bei zunehmender Reinigung das sonst meist beobachtete Ansteigen, sondern vielmehr ein Sinken. Präparate, welche im Anfang bei  $101^{\circ}$  und sogar bei  $102-103^{\circ}$  schmolzen, zeigen nach mehrfacher Rekrystallisation meist den Schmp.  $98-99^{\circ}$ , d. h. genau dieselbe Verflüssigungstemperatur, welche auch Gattermann für sein *p*-Acetonaphthol gefunden hat.

Das Problem der Farbe des Acetonaphthols ist schon in der mehrfach erwähnten ersten Arbeit des einen von uns berührt worden, indem er darauf hinwies, daß das Acetonaphthol im Sinne seiner Theorie über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbstoffnatur organischer Verbindungen als ein Farbstoff aufzufassen sei, als ein primitiver Vertreter der Familie der Oxyketon-Farbstoffe, zu welcher als vollendetste Repräsentanten ja auch die Alizarinfarbstoffe gehören. Wie diese, enthält das Acetonaphthol, obgleich es noch nicht die Merkmale eines technisch verwendbaren Farbstoffes aufweist, die Ketogruppe  $-\text{CO}-$  als chromophore und Hydroxyl als auxochrome Gruppe. H. Erdmann ging in seiner angezogenen Abhandlung ebenfalls auf diese Frage ein. Er wies darauf hin, daß sein *m*-Acetonaphthol im freien Zustande weiß und nur in der Form seiner Salze gelb sei und glaubte voraussagen zu dürfen, daß das jetzt mit Sicherheit als *ortho*-Verbindung erkannte Acetonaphthol des einen von uns, für welches er aber die *para*-Stellung der Seitenketten für wahrscheinlicher hielt, sich »bei genügender Reinigung« im freien Zustande ebenfalls als weiß, in seinen Salzen aber als gelb erweisen würde.

In dieser Annahme hat Erdmann sich getäuscht, das Acetonaphthol blieb trotz der oben erwähnten Farbenschwankungen doch immer gelb. Es verhält sich damit ähnlich wie mit den Nitrophenolen und den Nitroso- $\alpha$ -naphtholen, von welchen auch die *ortho*-Isomeren gelb, die andren aber weiß sind. Von dem zur Zeit des Erscheinens der Abhandlung von Erdmann noch unbekanntem *p*-Acetonaphthol mußte man in der Tat erwarten, daß es weiß sein würde. Gattermanns Mitteilung, daß auch die von ihm gewonnene *p*-Verbindung gelb sei, bedeutete vom farbentechnischen Standpunkte eine Überraschung.

Die am *o*-Acetonaphthol beobachteten Schwankungen in der Färbung und wohl auch im Schmelzpunkt lassen sich erklären, wenn man mit Hantzsch<sup>1)</sup> nicht nur annimmt, daß dieses Oxyketon in zwei tautomeren Formen existieren kann, von denen die eine gelb, die andre aber farblos ist und daß diese verschiedenen Formen in den

<sup>1)</sup> B. 39, 3096 [1906].

verschiedenen Abkömmlingen des Oxyketons zur Geltung kommen, sondern daß es auch im freien Zustande bald die eine, bald die andre Gestalt annehmen kann und daß die durch Krystallisation aus irgend welchen Medien erhaltenen Präparate starre Lösungen der farbigen in der farblosen Modifikation sind, welche natürlich je nach dem Vorwalten der einen oder der andren eine verschiedene Intensität und Nuance ihrer gelben Färbung zeigen werden. Gerade die von Hantzsch mitgeteilte Beobachtung, daß eine Lösung des *o*-Acetonaphthols in Ligroin im Gegensatz zu allen andren Lösungen dieses Körpers farblos ist, ist ein Beweis dafür, daß bei diesem Oxyketon die farblose Modifikation nicht nur in ihren Acyl- und Alkyl-Abkömmlingen, sondern auch in Lösung vorkommen kann, — weshalb sollte sie nicht in der farbigen Modifikation gelöst existieren können? Ebenso könnte auch die Veränderung der Farbe des Acetonaphthols am Licht, die als ein teilweises Ausblässen bezeichnet werden kann, auf einer Zunahme seines Gehaltes an farbloser Modifikation beruhen.

Auf solche Weise erklären sich die beobachteten Anomalien in der Färbung und auch im Schmelzpunkt des *o*-Acetonaphthols, nicht aber die auffallende Übereinstimmung seines Schmelzpunktes mit dem des von Gattermann hergestellten angeblichen *para*-Derivates. Hier mußte zunächst eine genaue Vergleichung beider Substanzen vorgenommen werden. Wir haben daher das Gattermannsche Produkt nach den Angaben seines Entdeckers hergestellt und zu unserer Überraschung gefunden, daß es mit dem *o*-Acetonaphthol zweifellos identisch ist. Es zeigte sich volle Übereinstimmung in Farbe, Krystallform und -habitus und ein Gemisch beider Substanzen schmolz genau bei derselben Temperatur, wie jeder der Gemengteile für sich, nämlich etwas unscharf bei 98—99°. Hieraus ergab sich, daß das Gattermannsche Produkt nicht die nun immer noch fehlende *para*-Verbindung, sondern das *ortho*-Derivat war. Ein scharfer Beweis für die Konstitution gerade dieses Produkts war ja auch von seinem Entdecker nicht gegeben worden, er hatte vielmehr die *para*-Stellung der Substituenten nur deshalb für gegeben erachtet, weil sie bei der Einführung von Substituenten durch die Friedel-Craftssche Reaktion in der Regel aufgesucht zu werden pflegt, doch war eine gelegentliche Ausnahme immerhin nicht ausgeschlossen.

Als Schwierigkeit blieb immer noch die Tatsache bestehen, daß die von Gattermann zunächst gewonnenen Äthyl- und Methyläther seines Acetonaphthols schön krystallisierende und hochschmelzende Substanzen waren, während Friedländer durch die Äthylierung und Methylierung des *o*-Acetonaphthols Öle erhalten hatte, welche auch bei niedriger Temperatur flüssig blieben.

Diesen Widerspruch haben wir aufgeklärt durch ein genaueres Studium der Gattermannschen Reaktion. Diese verläuft keineswegs glatt, sondern sehr stürmisch unter gleichzeitiger Entstehung größerer Mengen von teerigen Nebenprodukten. Diese hatte Gattermann als zum größten Teil in Alkali löslich erkannt und aus diesem Befund die Anregung dazu entnommen, die erhaltenen Äther durch Behandlung mit Aluminiumchlorid zu verseifen.

Bei der Durchführung der Gattermannschen Synthese wird Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel verwandt. In 500 ccm davon werden 86 g  $\alpha$ -Naphthol-äthyläther und 60 g Acetylchlorid gelöst, das auf dem Wasserbade siedende Gemisch wird portionsweise mit im ganzen 100 g Aluminiumchlorid versetzt. Die anfangs stürmische Salzsäure-Entwicklung kommt nach etwa 2 $\frac{1}{2}$  Stunden zum Stillstand, es hat sich dann eine Aluminiumchlorid-Verbindung des Reaktionsprodukts als dicker, grünschwärzter Teer am Boden des Gefäßes ausgeschieden, während der überstehende Schwefelkohlenstoff nichts wesentliches mehr enthält. Nach dessen Abgießen wird der Teer mit Wasser zersetzt, der nun noch vorhandene Schwefelkohlenstoff wird mit Dampf abgeblasen. Es hinterbleibt ein schwarzer harziger Kuchen, aus welchem Gattermann seinen Acetonaphthol-äthyläther durch Herauslösen der Verunreinigungen mit Natronlauge und Rekrystallisation des verbleibenden Rückstandes erhalten hatte.

Wir haben, gerade um das Wesen der eingetretenen Reaktion etwas genauer kennen zu lernen, die beschriebene Aufarbeitungsmethode etwas modifiziert. Der oben erwähnte harzige Kuchen wurde zunächst in Äther aufgenommen, wobei eine geringe Menge eines kobligen Pulvers zurückblieb. Die ätherische Lösung wurde erschöpfend mit Sodalösung ausgeschüttelt. Aus den vereinigten gelbbraunen Sodalösungen wurde durch Salzsäure ein gelbes krystallinisches Produkt gefällt, welches durch methodische Krystallisation aus Alkohol in zwei vollkommen farblose Verbindungen zerlegt werden konnte, eine schwerer lösliche vom Schmp. 140° und eine aus den Mutterlauge anschießende bei 198° schmelzende.

Diese letztere ergab bei der Analyse die Zusammensetzung eines Acetonaphthols. In ihr liegt, wie weiterhin bewiesen werden konnte, das zu dem Äthyläther vom Schmp. 78–79° gehörende wirkliche *p*-Acetonaphthol vor, welches nun auch tatsächlich den höheren Schmelzpunkt und die Farblosigkeit aufweist, wie man sie von der *para*-Verbindung dieser Reihe erwarten mußte.

Die Substanz vom Schmp. 140° erwies sich als ein Diacetonaphthol, bei welchem also der Acetylrest zweimal in das  $\alpha$ -Naphthol eingetreten war und zwar, wie weiterhin auch bewiesen werden

konnte, in die *ortho*- und die *para*-Stellung. Es entspricht bezüglich seiner Stellung dem Martiusgelb oder 1.2.4-Dinitro-naphthol.

Die mit Soda erschöpfte ätherische Lösung wurde mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Dabei ergab sich als einziges, durch teerige Verunreinigungen zunächst etwas maskiertes Produkt  $\alpha$ -Naphthol.

Der nun verbleibende reingelbe ätherische Auszug lieferte nach dem Abdestillieren des Äthers den Gattermannschen Acetonaphthol-äthyläther vom Schmp. 78--79° in einer Ausbeute von 56 g = 52% der Theorie.

Dieser Äther gehört nicht, wie bisher irrtümlich angenommen worden ist, zu dem schließlich aus ihm von Gattermann erhaltenen Acetonaphthol vom Schmp. 98°, sondern er ist der Äther des jetzt erst von uns aufgefundenen wirklichen *p*-Acetonaphthols vom Schmp. 198°. Bei der ohne besondere Vorsichtsmaßregeln durchgeführten Verseifung dieses Äthers mit Hilfe von Aluminiumchlorid, wie Gattermann sie gewählt hatte, findet eine Umlagerung statt, die Acetylgruppe wird aus der *para*- in die *ortho*-Stellung transportiert. Die gleichzeitig ab- und wieder aufbauende Tätigkeit des Aluminiumchlorids geht noch viel weiter, sie führt in der einen Richtung zunächst zur Rückbildung von  $\alpha$ -Naphthol, in der andren zur Einführung abgespaltener Acetylgruppen in die Moleküle des  $\alpha$ -Naphthols und des *o*- und *p*-Acetonaphthols und somit zur Bildung des *o*-Acetonaphthols und des oben erwähnten Diacetonaphthols vom Schmp. 140°.

Die Richtigkeit dieser Erkenntnis konnten wir beweisen, als es uns gelang, die allzu stürmische Reaktion des Aluminiumchlorids durch Wahl eines andren Verdünnungsmittels zu mäßigen und in die Hand zu bekommen. Ein solches Mittel wurde in reinem Benzol gefunden, welches früher schon von F. Ullmann und Brittner<sup>1)</sup> in einem ähnlichen Falle benutzt worden war. Bei Verwendung dieses Lösungsmittels konnten die synthetischen sowohl wie die spaltenden Vorgänge einigermaßen geleitet und verfolgt werden. Die Aufarbeitungen geschahen stets durch das beschriebene Verfahren der folgeweisen Extraktion mit Sodalösung und verdünnter Natronlauge und Zurückhaltung der Neutralkörper in der ätherischen Lösung. Dabei nimmt Sodalösung das stark saure *p*- und Diacetonaphthol auf, Natronlauge das *o*-Acetonaphthol und  $\alpha$ -Naphthol und als neutral erweisen sich die Äther dieser Substanzen.

<sup>1)</sup> B. 42, 2545 [1909].

Durch die auf solche Weise verbesserte Methode der Aluminiumchlorid-Behandlung konnte der Gattermannsche Äther vom Schmp. 78—79° mit einer Ausbeute von etwa 80% der Theorie in das von uns aufgefundene Acetonaphthol vom Schmp. 198° übergeführt und damit der Beweis erbracht werden, daß beide zusammengehören. Kaliumpermanganat oxydiert das neue Acetonaphthol zu Phthalsäure, womit bewiesen ist, daß beide Seitenketten sich in demselben Benzolring des Naphthalins befinden. Hier wird nun die Schlußfolgerung, daß bei dem Bekanntsein der *ortho*- und *meta*-Verbindung für das neue Isomere nur die *para*-Stellung übrig bleibt, unbedingt zulässig. Außerdem erinnern die aus ihm herstellbaren Azofarbstoffe in ihrer Unempfindlichkeit gegen Säuren, ihrer scharlachroten Farbe und ihrem ganzen Charakter an die so sehr eigenartigen *ortho*-Azofarbstoffe des  $\alpha$ -Naphthols.

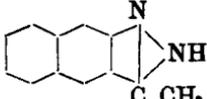
Das Diaceto-naphthol bildet stets das Nebenprodukt des *p*-Acetonaphthols bei der Verseifung des Äthers vom Schmp. 78—79° durch Aluminiumchlorid, es muß also aus dem *p*-Acetonaphthol entstehen. Wie dieses wird es durch Permanganat zu Phthalsäure oxydiert, enthält also auch alle Seitenketten im gleichen Ring. Mit Diazo-Verbindungen reagiert es nicht mehr, die beiden Acetylgruppen müssen somit die *ortho*- und *para*-Stellung zur Hydroxylgruppe besetzt halten, so daß sich ungezwungen die Annahme der Konstitution 1.2.4 ergibt. Durch Einwirkung von Hydroxylamin konnte sowohl ein Mono- als auch ein Dioxim erhalten werden.

Die im Vorstehenden kurz zusammengestellten Resultate unserer Untersuchung luden dazu ein, auch die vom  $\beta$ -Naphthol sich ableitenden Acetonaphthole darzustellen und etwas näher zu untersuchen. Der eine von uns hatte schon bei der ersten Untersuchung des *o*-Aceto- $\alpha$ -naphthols sein neues Verfahren auch auf das  $\beta$ -Naphthol angewandt, dabei aber nur in Alkali unlösliche Produkte erhalten, welche nicht weiter untersucht wurden. Später hat Gattermann seine Aluminiumchlorid-Methode auch auf den  $\beta$ -Naphthol-methyl- und -äthyläther angewandt und dabei zwei bei 57—58° und 62—63° schmelzende Acetonaphthol-äther erhalten, welche sich natürlich von einem und demselben Aceto- $\beta$ -naphthol ableiten müssen. Rousset<sup>1)</sup> stellte Betrachtungen über die Konstitution dieser Körper an und kam zu dem Schlusse, daß die Acetylgruppe in die  $\alpha$ -Stellung neben dem Hydroxyl eintreten mußte. Weiteres war über die Aceto- $\beta$ -naphthole nicht bekannt geworden, als wir uns dem Gegenstand zuwandten.

<sup>1)</sup> Bl. [3] 15, 633.

Für unsere Versuche haben wir den im Handel unter dem Namen »Nerolin« zugänglichen  $\beta$ -Naphthol-methyläther benutzt. Seine Kondensation mit Acetylchlorid wurde in der bereits beschriebenen Weise mit Aluminiumchlorid in Benzollösung vorgenommen und auch die Verarbeitung der Reaktionsmasse erfolgte in der gleichen Art, wie es für die Derivate des  $\alpha$ -Naphthols geschildert wurde. Die Soda-Ausschüttlung der ätherischen Rohlösung lieferte ein Acetonaphthol vom Schmp. 64—65° und ein Diaceto-naphthol vom Schmp. 165°. Das Natronlaugenextrakt enthielt neben harzigen Verunreinigungen zurückgebildetes  $\beta$ -Naphthol. Aus der ätherischen Lösung wurde der bereits von Gattermann beschriebene Aceto- $\beta$ -naphthol-methyläther vom Schmp. 57.5—58° gewonnen. Dieser lieferte bei der Aluminiumchlorid-Verseifung das eben erwähnte Aceto-naphthol vom Schmp. 64—65° in einer Ausbeute von 78° der Theorie.

Dieses Acetonaphthol wird von Permanganat ebenso wie seine vom  $\alpha$ -Naphthol abstammenden Isomeren zu Phthalsäure oxydiert, die Acetylgruppe mußte also in denselben Ring eingegriffen haben, in dem auch die Hydroxylgruppe sich befand. Aber die Schlußfolgerung von Rousset, daß es in die  $\alpha$ -Stellung neben dem Hydroxyl eingreifen müßte, erwies sich als unrichtig, denn das neue Acetonaphthol liefert mit Diazonium-Verbindungen leicht und glatt Azofarbstoffe. Solche entstehen bekanntlich aus Abkömmlingen des  $\beta$ -Naphthols nur dann, wenn die eben erwähnte  $\alpha$ -Stellung noch frei ist. Für den Eingriff der Acetylgruppe blieben solchergestalt nur noch die 3- und 4-Stellung des  $\beta$ -Naphthols übrig. Daß in Wirklichkeit die erstere gewählt und somit wiederum ein *o*-Aceto-naphthol gebildet wird, ergab sich aus der Fähigkeit des neuen Produkts, Kondensationen unter Ringschließung einzugehen. Durch Einwirkung von Hydrazin konnte nicht, wie ursprünglich beabsichtigt, ein zu weiterer Kondensation unter Wasserabspaltung befähigtes Hydrazon erhalten werden, sondern es vollzog sich sofort quantitativ die Bildung eines

Methyl- $\beta,\beta$ -naphthindazols, , welches aus Al-

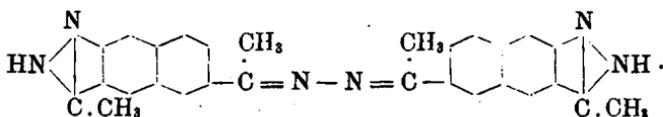
kohol in kleinen farblosen Nadelchen vom Schmp. 213° krystallisiert und, wie von einem derartigen Körper zu erwarten war, sowohl in starker Natronlauge, als auch in starker Salzsäure sich löst.

Es sei hier beiläufig bemerkt, daß das alte *o*-Aceto- $\alpha$ -naphthol ein derartiges Verhalten nicht zeigt.

Das Diaceto- $\beta$ -naphthol vom Schmp. 165° liefert mit Diazonium-Verbindungen ebenfalls Azofarbstoffe. Durch Permanganat wird es

zu einer bei 216—217° schmelzenden Säure oxydiert, welche ein Anhydrid vom Schmp. 159—160° lieferte und sich somit als Trimellit-säure,  $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{COOH}$ , erwies. Hier war also die zweite Acetylgruppe in den zweiten Benzolring des Naphthalins und zwar in eine  $\beta$ -Stellung eingetreten. Ob dies nun eine 6- oder die 7-Stellung (Hydroxyl in 2) war, ließ sich nicht entscheiden, doch verdient, wenn man eine gewisse Analogie mit den Vorgängen bei der Sulfierung des  $\beta$ -Naphthols gelten lassen will, die Annahme der 6-Stellung für den zweiten eintretenden Acetylrest den Vorzug.

Bei der Behandlung mit Hydrazin liefert das Diaceto- $\beta$ -naphthol je nach den angewandten Mengenverhältnissen zwei verschiedene Produkte, von denen das eine in haarfeinen, farblosen Nadelchen vom Schmp. 175° krystallisiert und die Zusammensetzung eines Acetomethyl-naphthindazols besitzt, das andre, bei der Verwendung überschüssigen Hydrazins entstehende, ein citronengelbes, unschmelzbares, in allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver bildet, in welchem der Analyse nach auf zwei Reste des Diaceto-naphthols drei Hydrazinreste enthalten sind. Es ist also ein durch die Verkettung zweier Moleküle des eben erwähnten Aceto-indazols durch ein Molekül Hydrazin entstandenes Hydrazon:



Durch Kochen mit starker Salzsäure wird Aceto-indazol vom Schmp. 175° zurückgebildet.

Schließlich ist noch der Versuch gemacht worden, die Natur derjenigen Substanz aufzuklären, welche der eine von uns im Jahre 1888 durch Behandlung von  $\beta$ -Naphthol mit Chlorzink und Essigsäure erhalten und als alkali unlöslich nicht weiter untersucht hatte. Sie dürfte der Hauptmenge nach  $\beta$ -Naphthylacetat gewesen sein. Als wir die weiter oben beschriebene verbesserte Darstellungsmethode des Acetonaphthols unter Zusatz von Essigsäureanhydrid auf das  $\beta$ -Naphthol anwandten, wurde der Hauptmenge nach ein unerquickliches Harz erhalten. Nun wurde reines Naphthylacetat der gleichen Behandlung unterworfen und dabei wieder ein harziges Produkt erhalten, aus dem sich aber in einer Menge von wenigen Prozenten des angewandten Acetats ein Körper vom Schmp. 171° und von der Zusammensetzung eines Acetonaphthols isolieren ließ. Er lieferte Azofarbstoffe, wurde durch Hydrazin in ein in gelben Nadelchen vom Schmp. 295° krystallisierendes Hydrazon verwandelt und durch Permanganat

zu Trimellitsäure abgebaut. Es lag hier also dasjenige Acetonaphthol des  $\beta$ -Naphthols vor, bei welchem die Acetylgruppe in den zweiten Benzolring des Naphthols und zwar in eine  $\beta$ -Stellung eingetreten war. Welche der beiden vorhandenen Stellungen dieser Art besetzt worden war, konnte natürlich wieder nicht entschieden werden, doch wird man auch hier wieder geneigt sein, an eine Analogie mit der sog. Schaefferschen  $\beta$ -Naphthol-monosulfosäure zu denken und somit der Acetylgruppe die 6-Stellung zuzuweisen.

Daß bei dem Chlorzink-Verfahren ein ganz anderes Produkt erhalten wird als bei der Aluminiumchlorid-Synthese, dürfte hauptsächlich wohl den ganz verschiedenen Temperaturen zuzuschreiben sein, bei welchen beide sich vollziehen, denn während bei letzterer der Siedepunkt des Benzols eingehalten wird, muß das Gemisch aus  $\beta$ -Naphthylacetat, Chlorzink und Eisessig auf 150–160° erhitzt werden, wenn es das Acetonaphthol vom Schmp. 171° liefern soll.

### Experimentelles.

#### *o*-Aceto- $\alpha$ -naphthol.

Nach der weiter oben gegebenen Vorschrift sind größere Mengen dieses Körpers dargestellt worden. Für seine Reinherstellung hat sich mehrfach wiederholte Krystallisation aus Alkohol am besten bewährt. Bei langsamer Abkühlung größerer Mengen der alkoholischen Lösung werden sehr schöne Krystalle erhalten. Das früher vorgeschlagene Verfahren der Ausfällung alkalischer Lösungen mit Kochsalzlösung hat sich als bedenklich erwiesen, da dabei mitunter eine plötzliche Zersetzung des ganzen Materials eintritt.

#### *p*-Aceto- $\alpha$ -naphthol-äthyl- und -methyl-äther.

Die Herstellung dieser Körper geschah nach der Vorschrift von Gattermann in einem Apparat, welcher mit Rückflußkühler, einem mit Quecksilber abgedichteten Rührwerk und einer Vorrichtung ausgestattet war, welche erlaubte, das vorher eingefüllte Aluminiumchlorid in kleinen Mengen zu der Flüssigkeit fallen zu lassen. Durch ein Wasserbad wird bis zum Sieden des Schwefelkohlenstoffs erwärmt. Die Reaktion kann dann durch Zugabe von Aluminiumchlorid eingeleitet und durch weitere Zugaben desselben im Gange erhalten werden. Die Mengenverhältnisse der Ingredienzien und die Art der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches sind bereits erwähnt worden.

In genau derselben Weise wie in den Äthyl- kann die Acetylgruppe in den  $\alpha$ -Naphthol-methyläther eingeführt werden, welcher sich dem Aluminiumchlorid gegenüber als weniger empfindlich erweist und infolgedessen nur sehr geringe Mengen der soda- und laugen-löslichen

Zersetzungsprodukte, dafür aber bis zu 87% der Theorie an Acetonaphthol-methyläther liefert.

*p*-Aceto- $\alpha$ -naphthol.

Die Verseifung des Gattermannschen Äthyläthers mit Aluminiumchlorid erfolgt, wie bereits erwähnt, weit besser in benzolischer als in Schwefelkohlenstoff-Lösung. Das Benzol wird zweckmäßig vor der Verwendung durch Kochen mit 2–3% Aluminiumchlorid von Thiophen befreit. Für die Verseifung dient ein dem oben beschriebenen ähnlicher Apparat. Auf 50 g des Äthers wurden 200 ccm Benzol und 75 g Aluminiumchlorid angewandt. Das Gemisch gerät von selbst ins Sieden. Nach dem Abflauen der ersten Reaktion wurde noch längere Zeit auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, dann in verdünnte Salzsäure eingetragen, das Benzol mit Wasserdampf abgetrieben, der Rückstand in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung in der schon angegebenen Weise durch Ausschütteln mit Sodalösung und verdünnter Natronlauge, jedes bis zur Erschöpfung, aufgearbeitet. Der nicht in Reaktion getretene Acetonaphtholäther fand sich in dem ausgeschüttelten ätherischen Rückstand. Das aus der Sodalösung durch Salzsäure gefällte Acetonaphthol wurde durch Krystallisation aus Eisessig und Toluol gereinigt und von dem Diacetonaphthol getrennt.

Farblose, ganz schwach gelbliche Prismen vom Schmp. 198°. Ausbeute 79% der Theorie.

0.1746 g Sbst.: 0.4945 g CO<sub>2</sub>, 0.0866 g H<sub>2</sub>O. — 0.1632 g Sbst.: 0.4618 g CO<sub>2</sub>, 0.0795 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 77.42, H 5.38.  
Gef. • 77.24, 77.17, • 5.55, 5.45.

Das Oxim dieses Acetonaphthols wird durch Versetzen seiner verdünnten Lösung in Kalilauge oder noch besser nach der von Winterstein angegebenen<sup>1)</sup> Methode hergestellt und aus Toluol umkrystallisiert. Gut ausgebildete, lichtempfindliche, bei 164° schmelzende Krystalle.

0.1671 g Sbst.: 0.4372 g CO<sub>2</sub>, 0.0835 g H<sub>2</sub>O. — 0.1747 g Sbst.: 10.1 ccm N (18.5°, 768 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 71.64, H 5.47, N 6.97.  
Gef. » 71.36, • 5.59, » 6.84.

Versetzt man eine Lösung des *p*-Acetonaphthols in 50-prozentiger Essigsäure mit Phenylhydrazin, so bildet sich das bei 133° schmelzende Phenylhydrazon. Auch die Oxydation des Acetonaphthols zu Phthalsäure mit Hilfe von Kaliumpermanganat wurde in verdünnter essigsaurer Lösung vorgenommen.

<sup>1)</sup> B. 29, 1393 [1896].

2.4-Diaceto- $\alpha$ -naphthol.

Dieses Diketon' wird in besonders reichlicher Menge neben dem *p*-Acetonaphthol erhalten, wenn man durch Erhöhung der Aluminiumchloridmenge die Energie des Verseifungsprozesses steigert. Bei dem Ausschüttelungsverfahren geht es mit dem Acetonaphthol in die Sodalösung über und wird daher mit ihm durch Salzsäure aus dieser Lösung gefällt. Bei der Krystallisation der Fällung aus Toluol findet es sich in den Mutterlaugen. Es wird durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Feine, lange, farblose Nadeln vom Schmp. 140°.

0.1767 g Sbst.: 0.4752 g CO<sub>2</sub>, 0.0838 g H<sub>2</sub>O. — 0.1686 g Sbst.: 0.4405 g CO<sub>2</sub>, 0.0760 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 73.68, H 5.26.  
Gef. » 73.35, 73.43, » 5.31, 5.20.

Versetzt man eine alkalische Lösung des Diacetonaphthols mit Hydroxylamin-chlorhydrat, so erhält man das schön krystallisierende, lichtempfindliche Monoxim vom Schmp. 212°, für welches wir den Eintritt der Oximidogruppe in den in der Stellung 2 befindlichen Acetylrest annehmen, da nach unserer Erfahrung das *o*-Acetonaphthol mit Hydroxylamin weit leichter reagiert, als die *p*-Verbindung.

0.1733 g Sbst.: 0.4383 g CO<sub>2</sub>, 0.0838 g H<sub>2</sub>O. — 0.1801 g Sbst.: 8.6 ccm N (17°, 760.5 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 69.13, H 5.35, N 5.76.  
Gef. » 68.98, » 5.41, » 5.62.

Behandelt man das Diacetonaphthol mit der kochenden Wintersteinschen alkoholischen Hydroxylaminlösung, so erhält man das aus Toluol in feinen, farblosen, verfilzten, lichtempfindlichen Nadelchen vom Schmp. 220° krystallisierende Dioxim.

0.1685 g Sbst.: 0.4010 g CO<sub>2</sub>, 0.0835 g H<sub>2</sub>O. — 0.1715 g Sbst.: 15.5 ccm N (16°, 762 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 65.12, H 5.43, N 10.85.  
Gef. » 64.92, » 5.54, » 10.70.

3-Aceto- $\beta$ -naphthol-methyläther und 3-Aceto- $\beta$ -naphthol.

Der von Gattermann bereits beschriebene Äther wurde nach dem Verfahren dieses Forschers hergestellt, wobei aber viel des angewandten  $\beta$ -Naphthol-methyläthers unverändert blieb, während von dem in Reaktion getretenen Anteil bis zu 61% der Theorie an dem gesuchten Keton erhalten wurden, der Rest aber sich in Form von Verseifungsprodukten in der Soda-Ausschüttung vorfand. Durch Steigerung der Mengen von Aluminiumchlorid konnte zwar eine gesteigerte Umsetzung des Rohmaterials erreicht werden, gleichzeitig aber nahmen die Neben-

reaktionen überhand. Der aus der Ätherfraktion gewonnene 3-Aceto- $\beta$ -naphthol-methyläther wird am besten aus Ligroin umkrystallisiert und dabei in farblosen, vierseitigen Tafeln erhalten, welche bei 57.5—58° schmelzen. Nach einem etwa gleichzeitig gebildeten Isomeren wurde vergeblich gefahndet.

Die Verseifung des Äthers wurde in der bereits beschriebenen Weise durchgeführt. Das gebildete Aceto- $\beta$ -naphthol ist nur sehr schwach sauer, es geht daher nur schwierig in die Sodalösung über. Es ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und wird am besten aus Petroleumäther umkrystallisiert und dabei in farblosen, blättrigen Krystallen vom Schmp. 64—65° erhalten. Das Kaliumsalz bildet schöne, gelbe Blättchen. Ammoniakalische Lösungen des Ketons färben sich mit der Zeit schwarz.

0.1827 g Sbst.: 0.5171 g CO<sub>2</sub>, 0.0883 g H<sub>2</sub>O. — 0.1707 g Sbst.: 0.4839 g CO<sub>2</sub>, 0.0830 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 77.42, H 5.38.  
Gef. » 77.19, 77.31, » 5.41, 5.44.

Versetzt man eine Eisessiglösung dieses Acetonaphthols tropfenweise mit etwas mehr als der berechneten Menge einer 90-prozentigen Lösung von Hydrazinhydrat, kocht dann auf und versetzt nach dem Abkühlen mit Wasser und etwas Salzsäure, so scheidet sich das bereits besprochene *C*-Methyl- $\beta,\beta$ -naphthindazol (S. 3225) aus, welches aus Alkohol in kleinen farblosen Nadeln vom Schmp. 217° krystallisiert und in heißer konzentrierter Kalilauge sowohl wie in konzentrierter Salzsäure löslich ist, ohne sich zu verändern. Das intermediär gebildete Hydrazon des Aceto- $\beta$ -naphthols konnte nicht gefaßt werden.

0.1792 g Sbst.: 0.5191 g CO<sub>2</sub>, 0.0925 g H<sub>2</sub>O. — 0.1773 g Sbst.: 23.8 ccm N (22°, 755 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 79.12, H 5.49, N 15.38.  
Gef. » 79.00, » 5.77, » 15.38.

### 3.6-Diaceto- $\beta$ -naphthol.

Dieser Körper entsteht, wie das isomere  $\alpha$ -Derivat als Nebenprodukt bei der Darstellung sowohl wie bei der Verseifung des Äthers. Es wird in derselben Weise isoliert, wie sein Isomeres und am besten aus Benzol umkrystallisiert, aus welchem es in kurzen Nadelchen vom Schmp. 165° anschießt. In alkalischen Flüssigkeiten löst es sich mit gelber Farbe und das Kalium- und Natriumsalz können in hübschen gelben Krystallen erhalten werden.

0.1690 g Sbst.: 0.4547 g CO<sub>2</sub>, 0.0825 g H<sub>2</sub>O. — 0.1742 g Sbst.: 0.4707 g CO<sub>2</sub>, 0.0863 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 73.68, H 5.26.  
Gef. » 73.38, 73.69, » 5.46, 5.54.

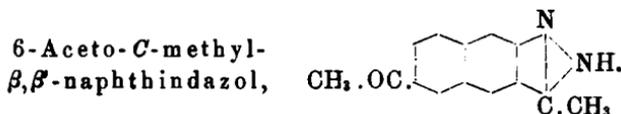
Mit überschüssigem Hydrazin längere Zeit am Rückflußkühler gekocht, liefert dieses Diacetonaphthol das bereits erwähnte Hydrazon des Aceto-methyl-naphthindazols (S. 3226) in Form eines kristallinischen gelben Niederschlags, welcher infolge seiner Unlöslichkeit für die Analyse nur mit Eisessig, Alkohol und Äther ausgewaschen wurde.

0.1843 g Sbst.: 0.5097 g CO<sub>2</sub>, 0.0911 g H<sub>2</sub>O. — 0.1776 g Sbst.: 28.6 ccm N (17°, 760.5 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 75.68, H 5.41, N 18.92.

Gef. » 75.42, » 5.53, » 18.97.

Kocht man dieses Produkt mit konzentrierter Salzsäure, verdünnt mit Wasser und wäscht mit verdünnter Sodalösung und dann mit Wasser aus, so erhält man einen weißen Körper, welcher durch Kristallisation aus Toluol und dann aus verdünnter Essigsäure in fächerförmig gruppierten Nadeln vom Schmp. 175° erhalten wird. Er ist das



0.1521 g Sbst.: 0.4172 g CO<sub>2</sub>, 0.0765 g H<sub>2</sub>O. — 0.1245 g Sbst.: 13.2 ccm N (17°, 767 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 75.00, H 5.36, N 12.50.

Gef. » 71.81, » 5.63, » 12.59.

Daß das Diaceto-β-naphthol, ebenso wie das sogleich zu erwähnende 6-Aceto-β-naphthol bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Trimellitsäure liefern, ist bereits hervorgehoben worden.

#### 6-Aceto-β-naphthol.

Dieses interessante weitere Isomere der Acetonaphthol-Reihe, welches von allen Acetonaphtholen die stärkst sauren Eigenschaften besitzt, konnte nur mit sehr unbefriedigenden Ausbeuten durch Erhitzen von β-Naphthol-acetat mit Chlorzink und Eisessig auf Temperaturen von 150—160° erhalten werden, wobei es uns trotz mehrfacher Änderungen der Reaktionsbedingungen nicht gelang, die Ausbeuten über etwa 5% der Theorie zu steigern. Weit aus die größte Menge des Reaktionsproduktes bestand regelmäßig aus teerigen Massen, welche nichts Faßbares lieferten. Die Isolierung des neuen Acetonaphthols gelang überhaupt nur durch Anwendung der Soda-Extraktionsmethode. Es kristallisiert aus Benzol in kurzen sechsseitigen Prismen vom Schmp. 171°, löst sich wie alle Acetonaphthole in Alkalien mit gelber Farbe und gibt mit starken Laugen Ausscheidungen von gelben Kristallen seiner Alkalisalze.

0.1648 g Sbst.: 0.4660 g CO<sub>2</sub>, 0.0798 g H<sub>2</sub>O. — 0.1235 g Sbst.: 0.3511 g CO<sub>2</sub>, 0.0617 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 77.42, H 5.38.  
Gef. » 77.12, 77.53, » 5.42, 5.59.

In eisessigsaurer Lösung mit Hydrazin versetzt, aufgeköcht, mit Wasser und mit verdünntem Ammoniak gewaschen, liefert das neue Acetonaphthol das zugehörige Hydrazon, welches aus Pyridin umkrystallisiert und dabei in feinen gelben Nadelchen vom Schmp. 295° erhalten wird. Dieses Hydrazon ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, dagegen löst es sich leicht in verdünnten Alkalien. Durch Kochen mit einem Gemisch aus Eisessig und verdünnter Schwefelsäure zerfällt es wieder in die Substanzen, aus denen es entstanden war, in Hydrazin und Acetonaphthol.

0.1596 g Sbst.: 0.4570 g CO<sub>2</sub>, 0.0782 g H<sub>2</sub>O. — 0.1782 g Sbst.: 11.3 ccm N (17°, 763 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 78.26, H 5.43, N 7.61.  
Gef. » 78.09, » 5.48, » 7.49.

### Berichtigungen.

Jahrg. 47, Heft 14, S. 2776, 160 mm v. o. statt »Sulfates« lies »Sulfides«.  
47, » 16, S. 2981, Spalte 1 und 9, ist »+H<sub>2</sub>O« zu streichen.