

Weise zu ergänzen und zu erweitern, daß erstens konstante Mengen Schwefelsäure mit wechselnden Überschüssen von Barium-Radiumchlorid-Lösungen bei konstanter Temperatur gefällt, und zweitens gefälltes Bariumsulfat mit wechselnden Überschüssen von Barium-Radiumchlorid-Lösungen bei konstanter Temperatur geschüttelt werden. Insbesondere wird es auch notwendig sein festzustellen, ob und in welcher Menge einmal gefälltes Barium-Radiumsulfat beim Schütteln mit Bariumchlorid-Lösungen an diese Radium abgibt.

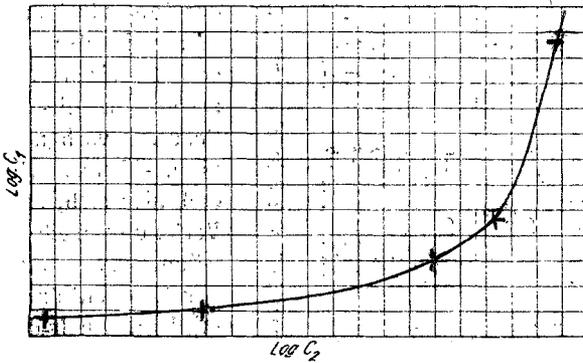


Fig. 3.

327. K. Fries und W. Lohmann:
Untersuchungen in der Reihe des 2-Methyl-naphthalins.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig].

(Eingegangen am 7. September 1921.)

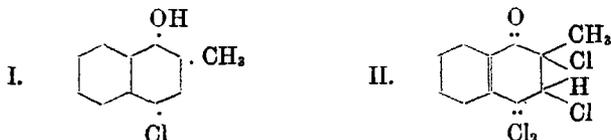
Untersuchungen des einen von uns über das 1-Methyl-2-naphthol¹⁾ führten zu Ergebnissen, aus denen hervorgeht, daß bei diesem Homologen des β -Naphthols die Neigung, in Abkömmlinge des 1,2-Dihydro-naphthalins überzugehen, noch größer ist als bei der Mutterverbindung.

Schon durch Autoxydation entsteht das 1-Oxy-1-methyl-2-oxo-[1,2-dihydro-naphthalin]; mit Chlor bildet sich das 1-Chlor-1-methyl-2-oxo-[1,2-dihydro-naphthalin], mit salpetriger Säure²⁾ 1 Nitro-1-methyl-2-oxo-[1,2-dihydro-naphthalin].

¹⁾ Fries und Hübner, B. 39, 435 [1906].

²⁾ Unter besonderen Bedingungen angewandt, führt dieses Reagens zu einem stickstoff-freien Oxydationsprodukt, das sich durch Reduktion leicht

Wir hielten es für möglich, daß das 2-Methyl-1-naphthol sich ähnlich verhält. Zeigt doch das α -Naphthol vielfach Neigung, den zuerst eintretenden Substituenten in 2-Stellung aufzunehmen, wobei Additionsreaktionen in 1.2-Stellung vorausgehen werden. In solchen Fällen sollten sich bei der Methylverbindung, ganz so wie bei dem 1-Methyl-2-naphthol, beständige Abkömmlinge des 1.2-Dihydro-naphthalins bilden. Zur Prüfung der Frage, ob das 2-Methyl-1-naphthol leicht Addenden in 1.2-Stellung aufnimmt, schien es uns vorteilhaft, die Versuche mit einem in 4-Stellung substituierten Abkömmling des Methyl-naphthols vorzunehmen. Wir wählten das 4-Chlor-2-methyl-1-naphthol (I), das sich leicht aus dem schon bekannten 1-Amino-2-methyl-naphthalin¹⁾ gewinnen läßt. Durch Chlorierung wird dieses in 2.3.4.4-Tetrachlor-1-oxo-2-methyl-tetralin (II) verwandelt, und daraus erhält man durch Reduktion das gewünschte 4-Chlor-2-methyl-1-naphthol.



Die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd, Eisenchlorid, Chlor und salpetriger Säure auf 4-Chlor-2-methyl-1-naphthol führt in allen Fällen zum 2-Methyl-1.4-naphthochinon (III). Läßt man die gleichen Reagenzien unter den gleichen Bedingungen auf 4-Chlor-1-naphthol einwirken, dann tritt entweder gar keine Umwandlung ein oder eine anderer Art, nicht die zum α -Naphthochinon.

Mit Eisenchlorid erfolgt die Oxydation des Chlor-methyl-naphthols zum Methyl-naphthochinon am leichtesten, die Chlorverbindung wird restlos zu reinem Chinon verwandelt. In den anderen Fällen entstehen neben dem Methyl- α -naphthochinon offenbar auch *o*-chinoide Verbindungen, denn die rohen Reaktions-

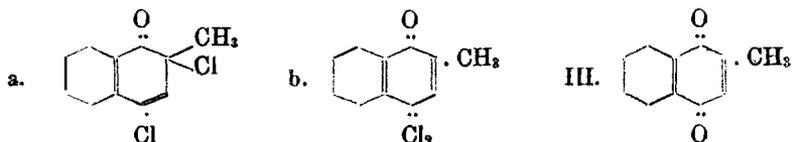
in Methyl-naphthol zurück verwandeln läßt. Fries und Hübner haben diese Verbindung als ein *o*-Methylen-chinon (als Naphthochinon-1.2-methid) beschrieben; R. Pummerer und Cherbuliez (B. 47, 2957 [1914]; 52, 1392 [1919]) konnten aber zeigen, daß dies nicht richtig ist. Sie fanden, und ich kann diesen Befund bestätigen, daß das Oxydationsprodukt ein Wasserstoff-Atom mehr enthält als das Naphthochinon-methid, und daß es ein doppelt so großes Molekulargewicht besitzt, daß ihm also die Formel $C_{22}H_{18}O_2$ zukommt.

Fries.

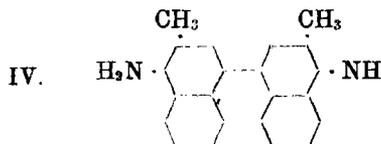
¹⁾ Fries und Hübner, B. 39, 435 [1906].

produkte geben mit konz. Schwefelsäure tiefgrün gefärbte Lösungen. Grüne oder blaugrüne Farbe zeigen nur die Schwefelsäure-Lösungen *o*-chinoïder Abkömmlinge des Naphthalins: Chinone, Chinole, Chinitrole und andere; die Lösungen *p*-chinoïder Verbindungen sind rot oder orange. Es ist uns aber trotz vieler Bemühungen niemals gelungen, aus dem Gemisch der entstehenden Verbindungen etwas anderes als das *p*-Chinon herauszuholen. Manchmal hatte man den Eindruck, als ob dieses sich erst bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes bildet.

Merkwürdig ist jedenfalls die Entstehung des Chinons bei der Einwirkung von Chlor auf das Chlor-methyl-naphthol. Sie findet aber nur statt, wenn ein Überschuß an Chlor vermieden wird, sonst erhält man die Tetrachlorverbindung II. Daraus folgt, daß sich das Chinon aus einem der Chlorierungsprodukte a oder b unter Mitwirkung von Wasser bildet. Die Empfindlichkeit des Zwischenkörpers gegen Feuchtigkeit muß sehr groß sein; wir haben uns vergeblich bemüht, ihn zu fassen.



Das 2-Methyl-1,4-naphthoquinon (III) läßt sich auch aus dem Sulfat des 2-Methyl-1-amino-naphthalins mit Perhydrol in guter Ausbeute gewinnen. Bei Zugabe des Perhydrols in kleinen Gaben entsteht dagegen das schwer lösliche Sulfat des 3,3'-Dimethyl-1,1'-naphthidins-4,4' (IV). Man könnte darum glauben, dieses sei ein Zwischenprodukt bei der Bildung des Chinons. Das ist aber nicht der Fall. Wohl wird das Dimethylnaphthidin durch Perhydrol leicht weiter oxydiert, aber nicht zu dem Chinon.

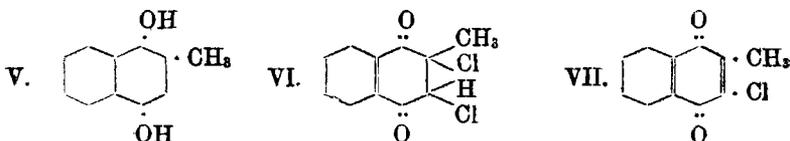


Die Bildung des Dimethylnaphthidins durch Oxydation des Methyl- α -naphthylamins, die übrigens auch mit anderen Oxydationsmitteln, so z. B. mit salpetriger Säure in schwefelsaurer Lösung erfolgt, ist bemerkenswert, denn es ist wohl bekannt, daß tertiäre aromatische Amine und ausnahmsweise auch sekundäre durch Oxydation in Benzidin-Verbindungen übergehen können,

bei einem primären Amin ist dagegen unseres Wissens ein derartiger Verlauf der Oxydation bisher nicht beobachtet worden. α -Naphthylamin verhält sich gegen Perhydrol ganz anders als sein Homologes¹⁾; es entsteht eine ähnliche, amorphe, violettrote Verbindung, wie sie sich auch mit Eisenchlorid bildet.

Das freie Methyl-naphthylamin läßt sich nicht zum Dimethyl-naphthidin oxydieren; unter Bedingungen, bei denen das Sulfat die Umwandlung erleidet, wird es nicht verändert. Die Dinge liegen hier ähnlich wie beim Diphenylamin, das auch nur als Salz zum *N,N'*-Diphenyl-benzidin oxydiert wird²⁾.

Das 2-Methyl- α -naphthochinon (III) zeichnet sich durch seine Beständigkeit gegen Anilin vor dem α -Naphthochinon aus. Will man es, wie dieses, durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit dem Amin in ein Anilino-chinon überführen, dann bleibt es unverändert. Noch merkwürdiger ist es, daß auch das 2-Methyl-3-chlor-1,4-naphthochinon (VII), das aus dem Chlorierungsprodukt des 2-Methyl-1,4-dioxy-naphthalins (V), dem 2-Methyl-2,3-dichlor-1,4-dioxo-tetralin (VI), beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht, sich auf keine der gebräuchlichen Weisen in das Methyl-anilino-naphthochinon überführen läßt.



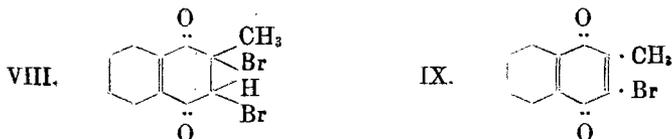
¹⁾ Auch zwischen α -Naphthol und seinen in 2-Stellung alkylierten Homologen mit unbesetzter 4-Stellung bestehen auffällige Unterschiede im Verhalten gegen Oxydationsmittel. So läßt sich z. B., wie Hr. Riehl im hiesigen Institut fand, das 2-Äthyl-1-naphthol (Schmp. 70.5°), spielend leicht zu dem 3,3'-Diäthyl-1,1'-dinaphthyl-4,4'-chinon (Schmp. 182°) oxydieren, und zwar unter Bedingungen, bei denen α -Naphthol gar keine Veränderung erleidet.

²⁾ Kehrman und Micewicz, B. 45, 2641 [1912]; Wieland B. 46, 3296 [1913]; 52, 886 [1919].

Die Oxydation des Methyl-naphthylamin-Sulfats führt unmittelbar zum Dimethyl-naphthidin und nicht zu einem chinoiden Oxydationsprodukt desselben. So wie Wieland sich den Oxydationsverlauf beim Diphenylamin denkt, kann hiernach beim Methyl-naphthylamin die Reaktion nicht vor sich gehen.

Übrigens bildet sich nach Kehrman und Micewicz auch aus Diphenylamin und Persulfat zunächst ein Chinhydrone-Sulfat des Diphenylbenzidins und nicht die holochinoide Verbindung.

Nicht anders verhält sich 2-Methyl-3-brom-1,4-naphthochinon (IX), das sich durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem beim Bromieren des Chinons entstehenden 2-Methyl-2,3-dibrom-1,4-dioxo-tetralin (VIII) bildet.



Es ist auffällig, wie groß der Einfluß des benachbarten Alkyls auf die Beweglichkeit des Halogenatoms ist. Die Ursache dafür wird man darin zu suchen haben, daß Methyl- α -naphthochinon schwieriger Additionsreaktionen eingeht als α -Naphthochinon.

Versuche.

1-Amino-2-methyl-naphthalin.

Für unsere Versuche stellten wir uns die Aminoverbindung durch Reduktion des 1-Nitro-2-methyl-naphthalins mit Zinn und Salzsäure her. Wir erhielten sie so reiner als nach den Angaben von Lesser, der mit Eisen in essigsaurer Lösung reduziert. Nach Lesser und Aczél¹⁾ bildet sich bei der Reduktion mit Zinnchlorür 4-Chlor-1-amino-2-methyl-naphthalin. Bei der von uns benutzten Reduktionsmethode wurde die Chlorverbindung niemals erhalten.

18.7 g 1-Nitro-2-methyl-naphthalin wurden in einem mit Rückfluß versehenen Rundkolben in 50 ccm Alkohol gelöst und zur Lösung auf einmal 70 ccm konz. Salzsäure und 36 g Zinn (auf SnCl_2 berechnet) hinzugefügt. Die Reaktion verläuft ohne weitere Wärmezufuhr sehr heftig. Läßt sie nach, dann erhitzt man noch 10 Min. zum Sieden. Das beim Erkalten sich ausscheidende Zinn-doppelsalz (25 g) wird durch Eintragen in starke Natronlauge von der Hauptmenge des Zinns befreit. Die letzten Reste entfernt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die schwach erwärmte salzsaure Lösung. Beim Eindampfen des Filtrats, am besten im Vakuum, erhält man das salzsaure Salz des Amins in farblosen, langen Nadeln.

0.2056 g Stbst.: 0.1508 g AgCl.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$, HCl. Ber. Cl 18.32. Gef. Cl 18.14.

¹⁾ A. 402, 7 [1913].

1-Oxo-2-methyl-2,3,4,4-tetrachlor-tetralin (II)

5 g salzsaures 1-Amino-2-methyl-naphthalin werden mit 30 ccm Eisessig aufgeschlämmt, 5 ccm rauchende Salzsäure hinzugefügt und dann Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Der Gasstrom wird zunächst lebhaft gehalten und erst nach Beendigung der Hauptreaktion gemäßigt. Unter starker Erwärmung löst sich das Salz auf; die Lösung ist rotbraun. Man läßt 10 Stdn. stehen und hält in dieser Zeit die Lösung mit Chlor gesättigt. Die Farbe der Lösung wird heller, schließlich gelb, und das Tetrachlor-keto-ketonchlorid scheidet sich in derben Krystallen aus. Nach dem Absaugen werden die Krystalle, zur Entfernung beigemengten Ammoniumchlorides, mit verd. Salzsäure gewaschen, getrocknet, dann mehrmals mit Benzin verrieben und wieder scharf abgesaugt. Das so gewonnene Rohprodukt, 3 g, ist für die Weiterverarbeitung genügend rein; es schmilzt bei 105°. Durch Umkrystallisieren aus Gasolin (Sdp. 70—80°) erhält man das Keto-ketonchlorid rein. Prismatische, farblose Krystalle vom Schmp. 118°; leicht löslich in Benzin, Benzol und Alkohol, weniger leicht in Eisessig, aus dem es sich auch umkrystallisieren läßt.

0.1463 g Sbst.: 0.2380 g CO₂, 0.0369 g H₂O. — 0.1315 g Sbst.: 0.2541 g AgCl.

C₁₁H₈Cl₄O. Ber. C 44.29, H 2.70, Cl 47.59
Gef. » 44.36, » 2.82, » 47.80.

Von konz. Schwefelsäure wird die Verbindung erst beim Erwärmen angegriffen. Unter Chlorwasserstoff-Entwicklung tritt zunächst eine Grünfärbung auf, und dann erfolgt weitgehende Zersetzung unter Verkohlung. Reduktionsmittel greifen sie, auffälligerweise, nur sehr langsam an, und die für Keto-ketonchloride sonst charakteristische Reaktion, das Freimachen von Jod aus Jodkalium, bleibt aus.

Wäßrige Natronlauge gibt bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion, bei längerem Erhitzen damit entsteht eine mißfarbige Lösung.

Aus der Mutterlauge des Chlorierungsproduktes scheidet sich beim Abdunsten nur noch wenig der Tetrachlorverbindung aus. Zur Hauptsache erhält man ein dickes Öl, aus dem wir eine einheitliche Verbindung nicht herausarbeiten konnten.

4-Chlor-2-methyl-1-naphthol (I).

Eine Lösung der vorher beschriebenen Tetrachlorverbindung in 5 Tln. Eisessig trägt man in Zinnchlorür-Eisessig ein, erhitzt 3 Min. zum Sieden und sorgt dafür, daß Zinnchlorür stets im

Überschuß vorhanden ist. Das Reaktionsprodukt wird durch Wasser gefällt, getrocknet und aus Gasolin (Sdp. 80—100°) umkrystallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 104.5°, in Alkohol, Eisessig und Benzol leicht löslich, schwerer in Benzin. Natronlauge nimmt leicht auf, Sodalaugenschwamm schwerer.

Bei der Elementaranalyse wurden stets 0.6—0.7% Kohlenstoff zu wenig gefunden. Wir konnten den Grund dafür nicht finden; erneutes Umkrystallisieren änderte nichts daran.

0.1526 g Sbst.: 0.3803 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.1151 g Sbst.: 0.0854 g AgCl.

C₁₁H₉OCl. Ber. C 68.58, H 4.70, Cl 18.42
Gef. > 67.97, > 4.76, > 18.35.

In reinem Zustand ist das Chlor-methyl-naphthol an der Luft haltbar; bei der Berührung mit Alkalien wird es aber schnell oxydiert zu mißfarbigen grünen und braunen amorphen Produkten.

Acetylverbindung: Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure gewonnen, und aus Gasolin (Sdp. 70—80°) umkrystallisiert. Nadeln; Schmp. 87°.

0.1438 g Sbst.: 0.0917 g AgCl.

C₁₃H₁₁O₂Cl. Ber. Cl 15.14. Gef. Cl 15.30.

2-Methyl-1.4-naphthochinon (III).

Die siedende Lösung von 4-Chlor-2-methyl-1-naphthol in 5 Tln. Eisessig versetzt man mit einer wäßrigen Lösung von Eisenchlorid im Überschuß, kocht auf und fügt Wasser bis zur beginnenden Ausscheidung hinzu. Das Chinon scheidet sich rein, in schwach gelben Nadelchen aus. Ausbeute nahe der berechneten.

Mit Wasserstoffsuperoxyd, salpetriger Säure oder mit Salpetersäure verläuft die Reaktion weniger glatt. Die rohen Reaktionsprodukte lösen sich in konz. Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe.

Zur Darstellung des Chinons benutzt man am besten seine Bildung bei der Oxydation des leicht zugängigen 1-Amino-2-methyl-naphthalins. 30 g des Sulfates der Aminoverbindung werden mit 125 ccm Eisessig bis zum Sieden erhitzt und dann 45 ccm einer Perhydrol-Lösung hinzugefügt (die Theorie verlangt rd. 30 ccm). Die Reaktion geht ohne äußere Wärmezufuhr unter lebhaftem Sieden zu Ende, wobei die zunächst braunrote und dann blutrote Lösung eine bräunlichgelbe Farbe annimmt. Auf vorsichtigen Wasser-Zusatz bringt man das Chinon krystallisiert zur Abscheidung; es ist für die Weiterverarbeitung rein genug. Ausbeute 15 g.

Das Chinon läßt sich aus Alkohol und aus Gasolin (Sdp. 70—80°) umkrystallisieren. Lange, gelbe Nadeln; Schmp. 104°, leicht löslich in Benzol, etwas schwerer in Eisessig und in Alkohol,

mäßig in Gasolin. Schon bei Wasserbad-Temperatur sublimiert das Chinon merklich.

Es hält hartnäckig Wasser fest; auch nach 6-stündigem Trocknen bei 100° ist es noch nicht völlig wasserfrei.

0.1877 g Sbst.: 0.3850 g CO₂, 0.0624 g H₂O.

C₁₁H₈O₂. Ber. C 76.72, H 4.69. Gef. C 76.25, H 5.07.

Das Methyl-naphthochinon riecht wie das α -Naphthochinon. Durch Natronlauge wird es unter Zersetzung dunkelbraun gefärbt, durch Ammoniak blutrot. Mit Anilin ließ es sich auf keine Weise in ein Anilino-chinon überführen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot gefärbt.

2-Methyl-1.4-dioxy-naphthalin (V).

[β -Methyl- α -naphthohydrochinon].

Erhitzt man das vorher beschriebene Methyl-naphthochinon mit Eisessig-Zinnchlorür im Überschuß 1 Min. zum Sieden, dann fällt auf Wasser-Zusatz aus der Lösung das Hydrochinon. Zur Reinigung wird es aus Eisessig, in dem es sich ziemlich leicht löst, umkrystallisiert. Farblose Nadeln, die bei etwa 120° beginnen sich dunkel zu färben und unscharf bei 160° schmelzen. In Benzol, Benzin und Chloroform wenig löslich, leicht in Aceton und Alkohol.

0.1328 g Sbst.: 0.3698 g CO₂, 0.0703 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₂. Ber. C 75.83, H 5.79. Gef. C 75.94, H 5.92.

Aus der Eisessig-Lösung des Hydrochinons erhält man mit Oxydationsmitteln wie Eisenchlorid oder Salpetersäure leicht das Chinon wieder. Die Lösung in Natronlauge färbt sich an der Luft dunkel.

Diacetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure erhalten. Aus Alkohol krystallisiert sie in prismatischen Krystallen. Schmp. 113°.

0.1358 g Sbst.: 0.3394 g CO₂, 0.0684 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₄. Ber. C 69.74, H 5.46. Gef. C 69.60, H 5.64.

2.3-Dichlor-2-methyl-1.4-dioxo-tetralin (VI).

Eine Lösung von 2-Methyl-1.4-naphthochinon in 5 Tln. Eisessig sättigt man mit Chlor und läßt, unter öfterer Ergänzung des verbrauchten Chlors, 5 Stdn. stehen. Dann fällt man das Reaktionsprodukt mit Wasser aus. Meist erhält man es als Öl, das nach einiger Zeit fest wird.

Zu dem gleichen Ergebnis führt die Chlorierung des 2-Methyl-1.4-dioxy-naphthalins; die Reaktion ist dann aber rascher beendet.

Man reinigt die Dichlorverbindung am besten durch Lösen in Eisessig und Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung. Nach dem Animpfen beschleunigt man die Abscheidung durch Reiben. Derbe Kryställchen, schwach gelb; Schmp. 45.5°, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1458 g Sbst.: 0.2896 g CO₂, 0.0460 g H₂O. — 0.1166 g Sbst.: 0.1375 g AgCl.

C₁₁H₉O₂Cl₂. Ber. C 54.33, H 3.32, Cl 29.18.
Gef. » 54.17, » 3.53, » 29.17.

Von verd. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur wird die Verbindung kaum angegriffen; beim Kochen und in Gegenwart von Alkohol tritt unter Dunkelfärbung weitgehende Zersetzung ein. Gegen Zinnchlorür-Eisessig ist sie sehr beständig. Erst bei längerem Kochen damit tritt Reduktion ein, es entsteht das unten beschriebene 2-Methyl-3-chlor-1.4-dioxy-naphthalin.

Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure bildet sich unter Chlorwasserstoff-Abspaltung das

2-Methyl-3-chlor-1.4-naphthochinon (VII).

Die vorher beschriebene Dichlorverbindung wird mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure vorsichtig erwärmt, bis eine lebhafte Chlorwasserstoff-Entwicklung einsetzt. Ist diese beendet und alles in Lösung gegangen, dann bringt man das Reaktionsprodukt durch Eingießen in kaltes Wasser zur Abscheidung. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig wird es gereinigt. Dunkelgelbe Nadeln; Schmp. 153°; in Benzol leicht löslich; mäßig in Benzin.

0.1178 g Sbst.: 0.2767 g CO₂, 0.0370 g H₂O. — 0.0988 g Sbst.: 0.0681 g Ag Cl.

C₁₁H₇O₂Cl. Ber. C 63.91, H 3.42, Cl 17.17.
Gef. » 64.04, » 3.51, » 17.05.

Das Chlor-chinon läßt sich aus Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 umkrystallisieren. Mit Anilin in alkoholischer Lösung erhitzt, tritt es nicht in Reaktion, auch nicht bei kurzem Erwärmen mit Anilin allein. Bei längerem Kochen damit erfolgt wohl eine Umsetzung; es bildet sich aber kein Anilino-chinon, sondern es entstehen amorphe Produkte, wie man sie auch aus dem α -Naphthochinon unter den gleichen Bedingungen erhält. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat läßt das Chinon völlig unangegriffen.

2-Methyl-3-chlor-1.4-dioxy-naphthalin.

Dieses Hydrochinon wird durch Reduktion des oben beschriebenen Chlor-methyl-naphthochinons mit Zinnchlorür in

Eisessig-Lösung gewonnen und durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt. Lange Nadeln, die auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren schwach rosafarben blieben; sie färben sich im Schmelzpunktröhrchen von 130° ab dunkel und schmelzen unscharf bei etwa 160° . In Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol mäßig, in Benzin ziemlich schwer löslich.

0.0828 g Sbst.: 0.0569 g Ag Cl.

$C_{11}H_9O_2Cl$. Ber. Cl 17.04. Gef. Cl 17.00.

Diacetylverbindung. Aus Eisessig krystallisiert sie in feinen, farblosen Nadeln und schmilzt bei 194° .

0.0596 g Sbst.: 0.0291 g Ag Cl.

$C_{15}H_{13}O_4Cl$. Ber. Cl 12.12. Gef. Cl 12.08.

2,3-Dibrom-2-methyl-1,4-dioxo-tetralin (VIII).

1.72 g 2-Methyl-1,4-naphthochinon, in 8 ccm Eisessig gelöst, wurden mit einer Lösung von 1.6 g Brom in 5 ccm Eisessig versetzt und das Gemisch 36 Stdn. im Dunkeln aufbewahrt. Setzt man jetzt vorsichtig Wasser zu, dann fällt das Reaktionsprodukt krystallisiert aus. Es besteht zum größten Teil aus der gewünschten Dibromverbindung; nebenher ist etwas 2-Methyl-3-brom-1,4-naphthochinon entstanden, von dem man es befreit, indem man zweimal aus Alkohol und einmal aus Gasolin (Sdp. $70-80^{\circ}$) umkrystallisiert. Man erhält so ganz schwach gelb gefärbte, sternenförmig zusammengelagerte, derbe prismatische Krystalle. Schmp. 107° . In Chloroform und Benzol leicht löslich, mittelmäßig in Alkohol, Eisessig und Benzin.

0.1709 g Sbst.: 0.2508 g CO_2 , 0.0355 g H_2O . — 0.1305 g Sbst.: 0.1474 g AgBr.

$C_{11}H_9O_2Br_2$. Ber. C 39.77, H 2.43, Br 48.16.

Gef. » 39.93, » 2.33, » 48.08.

Gegen verd. Natronlauge ist die Dibromverbindung beständig. Von konz. Schwefelsäure wird sie beim Erwärmen unter Bromwasserstoff-Entwicklung gelöst; dabei entsteht das 2-Methyl-3-brom-1,4-naphthochinon. Erhitzt man die Dibromverbindung auf dem Wasserbad, dann bleibt sie oft lange Zeit unverändert, um dann plötzlich, unter kräftiger Bromwasserstoff-Entwicklung zusammenzuschmelzen.

2-Methyl-3-brom-1,4-naphthochinon (IX).

Die Lösung von 2 g der vorher beschriebenen Dibromverbindung in 15 ccm Eisessig wird nach Zugabe von 1 g kryst. Natriumacetat 10 Min. sich selbst überlassen und dann 5 Min. im ge-

linden Sieden gehalten. Das mit Wasser gefällte Reaktionsprodukt wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Gelbbraune Nadeln; Schmp. 151°; in Aceton und Chloroform leicht löslich, weniger leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Benzin.

0.1344 g Sbst.: 0.2564 g CO₂, 0.0349 g H₂O. — 0.0720 g Sbst.: 0.0586 g Ag Br.

C₁₁H₇O₂Br. Ber. C 52.59, H 2.81, Br 31.83.

Gef. » 52.43, » 2.90, » 31.69.

Das Brom-methyl-naphthochinon sublimiert schon bei Wasserbad-Temperatur merklich. Beim Kochen mit Anilin in alkoholischer Lösung bleibt es unverändert. Auch mit Anilin allein ließ sich das Methyl-anilino-chinon nicht gewinnen.

3-Brom-2-methyl-1.4-dioxy-naphthalin.

Dieses Hydrochinon läßt sich aus dem Brom-methyl-naphthochinon mit Zinnchlorür gewinnen. Reiner und in besserer Ausbeute erhält man es, wenn man eine Lösung des Chinons in dem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Äther bei gewöhnlicher Temperatur löst und mit Zink und konz. Salzsäure, die tropfenweise ganz allmählich zugefügt wird, reduziert. Die nach beendeter Reaktion farblose Ätherflüssigkeit wird mehrmals mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt und der Äther dann abgeblasen. Nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator krystallisiert man aus Benzol um. Farblose, prismatische Krystalle oder Nadeln, die sich im Schmelzpunktröhrchen von 95° ab dunkel färben und später verkohlen, ohne daß ein eigentliches Schmelzen zu beobachten ist. In Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol mittelmäßig, in Benzin schwer löslich.

0.0410 g Sbst.: 0.0306 g Ag Br.

C₁₁H₉O₂Br. Ber. Br 31.59. Gef. Br 31.76.

An der Luft färbt sich das Hydrochinon dunkelviolett.

Diacetylverbindung. Aus Benzol umkrystallisiert, farblose Nadeln; Schmp. 209°.

0.0987 g Sbst.: 0.0554 g Ag Br.

C₁₅H₁₃O₄Br. Ber. Br 23.71. Gef. 23.89.

3.3'-Dimethyl-1.1'-naphthidin-(4.4') (IV).

5 g schwefelsaures Salz aus 2-Methyl-1-amino-naphthalin löst man in 25 ccm Eisessig und fügt zur siedenden Lösung 2 Tropfen Perhydrol. Alsbald scheiden sich aus der heißen Lösung hell schillernde Kryställchen aus, die meist schwach violett

gefärbt sind. Sie werden abfiltriert und das Filtrat nochmals mit zwei Tropfen Perhydrol versetzt. Es schieden sich wieder Krystalle aus, und man kann dann diesen Vorgang noch ein drittes Mal mit Erfolg wiederholen. Schließlich tritt keine Ausscheidung mehr ein und aus der verbleibenden Lösung läßt sich das 2-Methyl-1.4-naphthochinon gewinnen.

Die vereinigten Krystallabscheidungen werden durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol gereinigt. Ausbente 2 g. Es liegt ein schwefelsaures Salz vor, aus dem man mit Ammoniak, unter Zugabe von Alkohol, das freie Amin gewinnt. Durch Ausziehen mit heißem Alkohol trennt man das gewünschte Reaktionsprodukt von einer in Alkohol unlöslichen Beimengung. Aus der alkoholischen Lösung fällt man mit Wasser die Aminoverbindung wieder aus, trocknet sie und krystallisiert sie aus hochsiedendem Gasolin (Sdp. 120—150°) um. Auch aus Alkohol läßt sie sich umkrystallisieren. Glänzende, prismatische Krystalle, farblos, Schmp. 213°.

0.1075 g Sbst.: 0.3320 g CO₂, 0.0617 g H₂O.

C₂₂H₂₀N₂. Ber. C 84.57, H 6.46. Gef. C 84.20, H 6.42.

Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol, ziemlich schwer in Benzin. Das salzsaure Salz ist in kochendem Wasser löslich, das schwefelsaure Salz kaum.

Die Lösung des Dimethyl-naphthidins in Eisessig wird auf Zusatz einer Eisenchlorid-Lösung weinrot. Salpetrige Säure verursacht die gleiche Färbung.

Diacetylverbindung. Scheidet sich aus der Lösung der Diaminoverbindung in Essigsäure-anhydrid in feinen Krystallen aus. Schmilzt über 300°.

0.1185 g Sbst.: 7.2 ccm N (11°, 755 mm).

C₂₆H₂₄O₂N₂. Ber. N 7.07. Gef. N 7.25.

Daß in der Verbindung C₂₂H₂₀N₂ wirklich ein Dimethylnaphthidin vorliegt und nicht das 4-Amino-di-[2-methyl-1-naphthyl]-amin, geht aus dem Verhalten desamins gegen *p*-Nitro-benzaldehyd hervor; es treten zwei Moleküle des Aldehyds in Reaktion.

N, N'-Di-(*p*-Nitro-benzyliden)-[3.3'-dimethyl-1.1'-naphthidin-4.4'].

Die kochende alkoholische Lösung von 0.63 g des Dimethylnaphthidins wird in eine alkoholische Lösung von 1.2 g *p*-Nitrobenzaldehyd (das Doppelte der berechneten Menge) gegossen, eine Spur konz. Salzsäure zugefügt und das Ganze 5 Min. gekocht.

Die Benzylidenverbindung scheidet sich in roten Kryställchen aus; Ausbeute 1.15 g, berechnet 1.2 g.

Wäre die Verbindung $C_{22}H_{20}N_2$ das 4-Amino-di-[2-methyl-1-naphthyl]-amin, dann hätten aus den 0.63 g im besten Fall nur 0.89 g der Nitrobenzylidenverbindung entstehen können.

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, abgesehen von Nitrobenzol, sehr schwer löslich.

$C_{36}H_{26}N_4O_4$). Ber. C 74.72, H 4.53.

Gef. » 74.86, 74.94, » 5.05, 5.19.

Wird statt des schwefelsauren Salzes das freie 2-Methyl-1-aminonaphthalin in alkoholischer Lösung mit Perhydrol kurze Zeit erwärmt, dann bleibt es unverändert.

Versetzt man eine Eisessig-Lösung des schwefelsauren Salzes heiß nach und nach mit einer wäßrigen Lösung von Eisenchlorid, dann ruft jeder Tropfen des Eisensalzes zunächst eine Grünfärbung hervor, die aber sofort wieder verschwindet. Aus der schwach rot gefärbten Lösung scheidet sich bald das Sulfat des Dimethyl-naphthidins ab. Gibt man zuviel Eisenchlorid hinzu, dann erhält man eine weinrote Lösung, wie sie unmittelbar aus dem Naphthidin und Eisenchlorid entsteht.

Wird eine Eisessig-Lösung des schwefelsauren 2-Methyl-1-naphthylamins mit roher, salpetrige Säure enthaltender Schwefelsäure versetzt, dann wird die Lösung zuerst grün; erwärmt man sie im Wasserbade, dann färbt sie sich von der Oberfläche aus blau, indem offenbar Stickoxyd Luftsauerstoff aufnimmt, worauf dann Oxydation erfolgt. Beim Schütteln verschwindet die blaue Farbe, um alsbald wiederzukehren. Das wiederholt sich häufig, bis schließlich die Blaufärbung ausbleibt und sich Dimethyl-naphthidin-Sulfat ausscheidet.

1) Die bei der Berechnung der gefundenen Werte benutzten Zahlen sind verloren gegangen.