

221. Karol Dziewoński, Jadwiga Schoenówna und Emil Waldmann: Über β -Methyl-naphthalin-Derivate (I).

[Vorgelegt der Polnischen Akademie der Wissenschaften.]

(Eingegangen am 22. April 1925.)

Die Sulfonsäuren des β -Methyl-naphthalins sind bisher nur wenig eingehend studiert worden. Bloß in der Abhandlung von G. Wendt¹⁾ über die beiden isomeren Methyl-naphthaline, in welcher auch das Verhalten der Kohlenwasserstoffe bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure beschrieben wird, finden sich einige Angaben über die Sulfonsäure-Abkömmlinge des β -Methyl-naphthalins, insbesondere über zwei nicht näher definierte Mono-sulfoderivate. Nach dieser Literaturstelle werden die beiden letzteren, sich voneinander durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Bariumsalze unterscheidenden Verbindungen bei der Sulfurierung von β -Methyl-naphthalin mit konz. Schwefelsäure in der theoretisch erforderlichen Menge gebildet, während bei Anwendung von überschüssigem Sulfurierungsmittel, bei höherer Temperatur und länger dauernder Wirkung Bildung von Gemischen der Mono-, Di- und Trisulfonsäuren erfolgt.

Bei den von uns unternommenen Studien über einige, für Synthesen von Farbstoffen speziell geeignete β -Methyl-naphthalin-Derivate wurden zuerst Versuche über die Sulfurierung unter verschiedenen Bedingungen angestellt. Als das erste erwähnenswerte Ergebnis dieser Versuche ist hier vor allem die Darstellung einer β -Methyl-naphthalin-sulfonsäure zu nennen, einer besonders reaktionsfähigen Substanz, die auf Grund ihrer weiteren Umwandlungen in andere β -Methyl-naphthalin-Derivate und schließlich auch in diejenigen des Naphthalins selbst als die 2-Methyl-naphthalin-6-sulfonsäure (I) definiert werden konnte.

Die betreffende Sulfonsäure bildet sich am ausgiebigsten, wenn man das β -Methyl-naphthalin mit nur wenig überschüssiger konz. Schwefelsäure auf die Temperatur von etwa 90–100° erhitzt. Aus der mit Wasser verdünnten Sulfurierungsmasse erhält man die gut krystallisierenden Salze, insbesondere das Natriumsalz durch Aussalzen mit Kochsalz, bzw. das sehr schwer lösliche Bariumsalz, das sich nach Neutralisieren der Lösung mit Bariumcarbonat krystallinisch ausscheidet. Läßt man Phosphorpentachlorid auf das trockne Natriumsalz einwirken, so bildet sich das krystallinische Sulfochlorid (Säulen, Schmp. 97–98°). Durch Erhitzen des letzteren mit Ammoniak entsteht das Sulfamid (Blättchen, Schmp. 205–206°).

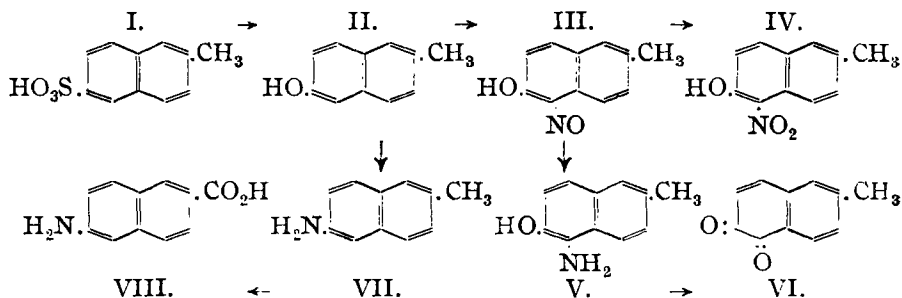
Bei der Alkalischemelze des Natriumsalzes, die bei der Temperatur von 280–310° erfolgt, wurde das 2-Methyl-6-oxy-naphthalin (II), eine leicht rein zu isolierende, krystallinische Substanz (Nadeln, Schmp. 128–129°)

¹⁾ J. pr. [2] 46, 317 [1892].

von einem dem des β -Naphthols sehr ähnlichen chemischen Charakter erhalten²⁾.

Die Substanz zeichnet sich nämlich insbesondere durch die Fähigkeit aus, mit den unsulfurierten Diazobenzol- bzw. Diazonaphthalin-Verbindungen lebhaft rote bzw. bordeaux-rote, in Alkalien unlösliche Azofarbstoffe zu bilden. Diese β -naphthol-artige Natur der Verbindung konnte sonst auch noch durch ihre anderen Umwandlungen, insbesondere durch Bildung von solchen Derivaten, wie das 2-Methyl-5-nitroso-6-oxy-naphthalin (III), 2-Methyl-5-nitro-6-oxy-naphthalin (IV) und 2-Methyl-5-amino-6-oxy-naphthalin (V) festgestellt werden.

Von dem letztgenannten Derivat ausgehend, gelang' es uns, durch Oxydation das 2-Methyl-5,6-naphthochinon (VI), einen Körper vom β -Naphthochinon-Typus, zu erhalten. Das 2-Methyl-6-oxy-naphthalin wurde nunmehr durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck in das 2-Methyl-6-amino-naphthalin (VII) umgewandelt, dessen Eigenschaften lebhaft an diejenigen des β -Naphthylamins erinnern. In Form des Acetylderivates ließ sich die Base mit Kaliumpermanganat zur 6-Amino-2-naphthoesäure (VIII) oxydieren, dem einzigen (von den drei theoretisch ableitbaren) bisher noch unbekanntem β -Aminoderivat der β -Naphthoesäure. Somit konnte die Stellung 6 der Hydroxylgruppe in dem Naphthalin-Kern des in dieser Arbeit studierten β -Oxy-2-methyl-naphthalins bewiesen und zugleich auch die Struktur der Ausgangsverbindung als der 2-Methyl-naphthalin-6-sulfonsäure (I) ermittelt werden.



Beschreibung der Versuche.

2-Methyl-naphthalin-6-sulfonsäure (I).

10 g β -Methyl-naphthalin werden mit 7,5 ccm konz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1.84) unter gutem Rühren während 5–6 Stdn. bei 90–100° erhitzt. Nach Erkalten der Sulfurierungsmasse und Verdünnen mit Wasser filtriert man die erhaltene Lösung von geringer Menge unverändert gebliebenem Kohlenwasserstoff und versetzt sie mit Bariumcarbonat bis zur neutralen Reaktion. Das gebildete Bariumsalz des Hauptproduktes der

²⁾ Durch die Leichtigkeit, mit der die hier beschriebene Sulfonsäure das entsprechende Oxyderivat bei der Kalischmelze liefert, unterscheidet sie sich von derjenigen, welche von G. Wendt (l. c.) beschrieben wurde. Diese konnte nämlich nach der zitierten Literaturstelle in keiner Weise durch Alkalischemelze in ein gut faßbares Oxyderivat übergeführt werden. Auch das Sulfochlorid und Sulfamid ließen sich von ihr ausgehend nicht darstellen.

Sulfurierung (etwa 80% Ausbeute), d. h. der 2-Methyl-naphthalin-6-sulfonsäure scheidet sich krystallinisch aus der heiß gesättigten Lösung (nach Abfiltrieren vom Bariumsulfat-Niederschlag) ab, während das leichter lösliche Salz der sich daneben bildenden anderen Sulfonsäure in Lösung verbleibt. Das genannte Sulfoderivat läßt sich auch in Form des krystallinischen Natriumsalzes durch Aussalzen mit Kochsalz abscheiden. Man gewinnt es völlig rein durch Umkrystallisieren aus Wasser bzw. aus verd. Alkohol.

Bariumsalz, $[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{CH}_3)\text{SO}_3]_2\text{Ba}$: Farblose Tafeln aus Wasser.

0.1453 g Stbst. (getr. bei 130°): 0.0579 g BaSO_4 . — 0.1030 g Stbst.: 0.0413 g BaSO_4 , $(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{SO}_3)_2\text{Ba}$. Ber. Ba 23.70. Gef. Ba 23.45, 23.60.

Natriumsalz, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Na}$: Silberweiße, glänzende Blättchen (aus Wasser).

0.2247 g Stbst. (getr. bei 130°): 0.0633 g Na_2SO_4 .
 $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{SO}_3\text{Na}$. Ber. Na 9.42. Gef. Na 9.12.

2-Methyl-naphthalin-6-sulfochlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{CH}_3)\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$,

bildet sich bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid (13 g) auf das eben beschriebene, bei 130° getrocknete Natriumsalz (10 g). Die beim Zerreiben heftig unter Erwärmen reagierende geschmolzene Masse wird nach kurzem Erwärmen mit kaltem Wasser versetzt. Man löst das ausgeschiedene Reaktionsprodukt in Benzol und krystallisiert den Rückstand nach Abdampfen des Lösungsmittels aus Ligroin um. Dicke, scharf abgeschnittene Säulen, Schmp. $97-98^\circ$. Leicht löslich in Benzol, Äther, schwer in Ligroin.

0.1998 g Stbst.: 0.1174 g AgCl . — $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{SO}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 14.74. Gef. Cl 14.54.

2-Methyl-naphthalin-6-sulfamid, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{CH}_3)\cdot\text{SO}_2\text{NH}_2$.

Man erwärmt das Sulfochlorid etwa $\frac{1}{2}$ Stde. mit überschüssigem Ammoniak und krystallisiert das erhaltene Reaktionsprodukt aus siedendem Wasser, in dem es sich sehr schwer löst, um, oder besser aus wenig Alkohol, aus dem es in Rhomboedern krystallisiert. Farblose Täfelchen (aus Wasser). Schmp. $205-206^\circ$. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und in Alkalien.

0.0600 g Stbst.: 3.3 ccm N (15° , 757 mm). $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$. Ber. N 6.33. Gef. N 6.49.

2-Methyl-naphthalin-6-sulfonsäure-äthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{CH}_3)\cdot\text{SO}_3\text{C}_2\text{H}_5$.

Man stellt es durch längeres Kochen der Lösung von Sulfochlorid in Äthylalkohol dar. Nach Eingießen desselben in Wasser scheidet sich der Ester krystallinisch aus. Silberweiße, glänzende Blättchen. Schmp. $79-80^\circ$.

0.1753 g Stbst.: 0.1688 g BaSO_4 . — $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$. Ber. S 12.82. Gef. S 13.23.

2-Methyl-6-oxy-naphthalin (II).

Das fein gepulverte, trockene Natriumsalz der voranstehend beschriebenen β -Methyl-naphthalin-sulfonsäure wird in die etwa fünffache Menge des mit etwas Wasser verschmolzenen Kaliumhydroxyds portionsweise bei etwa 280° unter Rühren der Masse eingebracht und die Schmelze, nachdem ihre Temperatur auf $280-300^\circ$ erhöht und die ganze Menge des Natriumsalzes zugesetzt worden ist, noch etwa eine Viertelstunde erhitzt. Man löst sie nach Erkalten in Wasser und fällt das Reaktionsprodukt durch Ansäuern mit Salzsäure aus. Das so erhaltene rohe β -Methyl-oxy-naphthalin wird durch Destillation mit Wasserdampf und mehrmaliges

Umkrystallisieren aus Ligroin gereinigt. Farblose Säulen, Schmp. 128–129°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, schwerer in Ligroin, sehr schwer in siedendem Wasser. Es bildet eine dem β -Naphthol in vieler Hinsicht sehr ähnliche Substanz. Mit Chlorkalk-Lösung zeigt es keine Färbung, in Lösung mit Eisenchlorid erhitzt, färbt es sich olivengrün, mit Chloroform und Kalilauge reagiert es zuerst mit dunkelblauer, dann grüner Farbe.

0.1570 g Sbst.: 0.4814 g CO₂, 0.0881 g H₂O. — 0.1642 g Sbst.: 0.5036 g CO₂, 0.0917 g H₂O.

C₁₁H₁₀O. Ber. C 83.50, H 6.38. Gef. C 83.63, 83.65, H 6.28, 6.25.

Derivate des 2-Methyl-6-oxy-naphthalins.

2-Methyl-6-methoxy-naphthalin, C₁₀H₈(CH₃).OCH₃.

3 g β -Methyl-oxy-naphthalin, gelöst in 170 ccm Natronlauge (etwa 20-proz.) werden mit etwa 2.5 ccm Dimethylsulfat in geschlossenem Kölbchen geschüttelt. Die Reaktion tritt unter Erwärmung ein. Nach einiger Zeit scheidet sich aus der Emulsionsmasse das krystallinische Reaktionsprodukt ab. Man filtriert es, wäscht zuerst mit verd. Natronlauge, dann mit Wasser durch und krystallisiert es aus verd. Alkohol um. Farblose Blättchen, Schmp. 78–79°, von charakteristischem, angenehmem Geruch. Sehr leicht löslich in Alkohol und anderen organischen Mitteln.

0.1510 g Sbst.: 0.4620 g CO₂, 0.0942 g H₂O.

C₁₂H₁₂O. Ber. C 83.67, H 7.03. Gef. C 83.44, H 6.98.

2-Methyl-6-benzoyloxy-naphthalin, C₁₀H₈(CH₃)(O.CO.C₆H₅).

Man versetzt die Lösung von 2 g β -Methyl-oxy-naphthalin in 50 ccm 20-proz. Natronlauge mit etwa 2.5 g Benzoylchlorid und schüttelt das Gemisch in einem Kölbchen während einer halben Stunde. Nachdem die unter Erwärmung eintretende Reaktion nachgelassen hat, wird die Masse noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Man filtriert das ausgeschiedene Benzoylierungsprodukt, wäscht es mit Wasser durch und krystallisiert aus Alkohol um. Farblose, flache Nadeln, Schmp. 128–129°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und anderen organischen Mitteln.

0.1416 g Sbst.: 0.4265 g CO₂, 0.0704 g H₂O; 0.1493 g Sbst.: 0.4520 g CO₂, 0.0742 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 82.41, H 5.38. Gef. C 82.15, 82.57, H 5.56, 5.56.

2-Methyl-5-nitroso-6-oxy-naphthalin (III).

In die Lösung von 2 g 2-Methyl-6-oxy-naphthalin und 1.5 g Chlorzink in 12 g Alkohol wird 1 g Natriumnitrit, gelöst in Wasser, eingebracht. Das krystallinisch ausgeschiedene braunrote Zinksalz des Nitrosoderivats wird nach einigen Stunden abfiltriert, mit wenig Alkohol gewaschen und zwecks Umwandlung in das Natriumsalz mit 25 ccm einer etwa 10-proz. Natronlauge gekocht. Das nach Erkalten ausgeschiedene grüne Produkt führt man durch Ansäuern mit Salzsäure in das freie β -Methyl-nitroso-oxy-naphthalin über. Umkrystallisiert, und zwar zuerst aus sehr verd. Alkohol, dann aus Ligroin, stellt er orangegelbe Säulen oder (beim raschen Ausfällen aus der alkohol. Lösung mit Wasser) feine Nadeln vom Schmp. 119° bis 120° vor. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Äther und anderen organischen Mitteln. In kalter konz. Schwefelsäure löst es sich mit braunroter Farbe. Aus der so erhaltenen Lösung fällt es nach Verdünnen mit Wasser

unverändert aus. Die Alkalisalze bilden, aus Alkohol auskrystallisiert, schön grüne, metallglänzende Blättchen.

0.1546 g Sbst. (im Vakuum getr.): 10.4 ccm N (18.5°, 760 mm).
 $C_{11}H_9O_2N$. Ber. N 7.49. Gef. N 7.88.

2-Methyl-5-nitro-6-oxy-naphthalin (IV).

Man bringt 2 g β -Methyl-nitroso-oxy-naphthalin, in 20 ccm Wasser suspendiert, mit 20 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.25) zusammen. Nach etwa 1—2-stdg. Stehenlassen des Reaktionsgemisches filtriert man das Reaktionsprodukt, wäscht es mit Wasser durch und löst es in sehr verd. Natronlauge. Aus der filtrierten, blutroten Lösung scheidet sich nach Ansäuern das β -Methyl-nitro-oxy-naphthalin ab. Dicke, citronengelbe Nadeln, aus verd. Alkohol, Schmp. 81—82°. Sehr leicht löslich in organischen Mitteln.

0.1397 g Sbst. (im Vakuum getr.): 8.5 ccm N (16°, 751 mm).
 $C_{11}H_9O_3N$. Ber. N 6.90. Gef. N 7.10.

2-Methyl-5-amino-6-oxy-naphthalin (V).

Man stellt zuerst das Bariumsalz des β -Methyl-nitroso-oxy-naphthalins dar, indem man dieses (2 g), in verdünnter, etwa halbprozentiger Natronlauge (70 ccm) gelöst, mit entsprechender Menge Bariumchlorid in wäßriger Lösung versetzt. Das in Form eines feinen Niederschlages ausgeschiedene Produkt wird filtriert, mit Wasser gewaschen und nach Zusatz von verdünntem, etwa 1-proz. Ammoniak (150 ccm) der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ausgesetzt. Nach Sättigung mit diesem läßt man das Gemisch im geschlossenen Kölbchen einige Stunden unter Schütteln reagieren. Die erhaltene Substanz wird nunmehr mit Wasser gewaschen und aus Ligroin umkrystallisiert. Farblose Täfelchen, Schmp. 155—157° (unter Dunkelwerden der Substanz). Es löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln und verd. Mineralsäuren. In basischer Form, besonders in Gegenwart von Alkalien, ändert es sich sehr leicht (unter Bräunen) an der Luft.

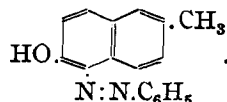
2-Methyl-5.6-naphthochinon (VI).

Diese Verbindung bildet sich am besten, wenn man die verdünnte Lösung des eben beschriebenen β -Methyl-amino-oxy-naphthalins in Schwefelsäure und eine wäßrige Kaliumbichromat-Lösung zusammenbringt. Das gebildete Methyl-naphthochinon scheidet sich krystallinisch aus. Orange-gelbe Nadeln (aus Ligroin). Schmp. 131—132°.

0.1201 g Sbst. (im Vakuum getr.): 0.3367 g CO_2 , 0.0549 g H_2O .
 $C_{11}H_8O_2$. Ber. C 76.71, H 4.68. Gef. C 76.46, H 5.11.

Azofarbstoffe aus 2-Methyl-6-oxy-naphthalin.

2-Methyl-5-benzolazo-6-oxy-naphthalin,



Der Farbstoff wurde durch Kupplung des Diazobenzolchlorids in wäßriger Lösung mit 2-Methyl-6-oxy-naphthalin in alkalischer Lösung erhalten: 1.2 g Anilin, in 3.1 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.19) und 4 ccm Wasser heiß gelöst, versetzt man zuerst mit so viel Eis, daß die Temperatur der Lösung auf 0° gebracht wird und dann portionsweise und unter Rühren mit 1 g Natriumnitrit (gelöst in wenig Wasser). Die Kupplung erfolgt, indem man die so erhaltene Lösung von Diazoniumsalz in diejenige von β -Methyl-oxy-naphthalin (2 g gelöst in 3.5 ccm 30-proz. Natronlauge und 30 ccm

30-proz. Sodalösung) langsam und unter Rühren zufließen läßt. Der sich dabei ausscheidende Farbstoff bildet nach Umkrystallisieren aus Alkohol lange, schön rote Nadeln, Schmp. 135—136°. Fast unlöslich in Alkalien, löst er sich leicht in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe auf.

0.1508 g Sbst.: 14.3 ccm N (23°, 747 mm). — 0.1480 g Sbst.: 14.0 ccm N (23°, 751 mm).

$C_{17}H_{14}ON_2$. Ber. N 10.69. Gef. N 10.75, 10.78.

2-Methyl-5-[4'-nitro-benzolazo]-6-oxy-naphthalin.

1.8 g *p*-Nitranilin werden in konz. Salzsäure (4 ccm, spez. Gew. 1.19) und Wasser (4 ccm) heiß gelöst, auf Eis (etwa 15 g) gebracht und, nachdem es wieder fein ausgeschieden ist, mit einer Lösung von Natriumnitrit (1 g) in Wasser rasch diazotiert. Die klare Lösung bringt man nach erfolgter Diazotierung mit derjenigen von β -Methyl-oxy-naphthalin (2 g gelöst in 3.5 ccm 30-proz. Natronlauge und 30 ccm 10-proz. Sodalösung) zusammen. Der Farbstoff scheidet sich krystallinisch aus und bildet nach Umkrystallisieren aus Benzol grünmetallglänzende, dunkelrote Blättchen, Schmp. 244° bis 245°. In Alkalien fast unlöslich, löst er sich leicht in Benzol, schwerer in Alkohol und anderen organischen Mitteln.

0.1239 g Sbst.: 14.8 ccm N (20°, 761 mm). — 0.0937 g Sbst.: 11.1 ccm N (22°, 763 mm).

$C_{17}H_{13}O_3N_3$. Ber. N 13.68. Gef. N 13.93, 13.76.

Beide genannten roten Azofarbstoffe lassen sich als alkali-unlöslich auf der Baumwollfaser ähnlich wie das sogen. Pararot aus ihren Bestandteilen darstellen und liefern lebhaft rote, seifenechte Färbungen. Auch mit anderen Diazosalzen außer den oben genannten (wie z. B. mit den Diazotierungsprodukten aus Benzinidin, *o*-Dianisidin usw.) werden ähnliche Färbungen wie mit dem β -Naphthol durch Kupplung mit dem beschriebenen β -Methyl-oxy-naphthalin auf der Faser erhalten.

[2-Methyl-5-benzolazo-6-oxy-naphthalin]-4'-sulfonsäure, $C_{10}H_5(CH_3)(OH).N:N.C_6H_4.SO_3H$.

Der Farbstoff wurde in Form seines Natriumsalzes in folgender Weise dargestellt: 2.2 g Sulfanilsäure werden zuerst in 15 ccm Wasser unter Zusatz von 1 g Soda gelöst, dann mit 3.5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.19) versetzt und mit einer Lösung von 1 g Natriumnitrit in Wasser diazotiert. Die so erhaltene Lösung bringt man in die alkalische Lösung von 2 g β -Methyl-oxy-naphthalin (in 3.5 ccm 30-proz. Natronlauge und 30 ccm 10-proz. Sodalösung) ein. Der Farbstoff scheidet sich zum Teil sofort selbst aus, zum Teil wird er aus der Lösung nach erfolgter Kupplung mit Kochsalz ausgesalzen. Rote, goldglänzende Nadeln. Er färbt tierische Faser in saurer Lösung lebhaft rot, etwas bläulichiger, als das ihm analoge β -Naphthol-Derivat (Orange II).

2-Methyl-6-amino-naphthalin (VII).

Dieses Derivat des β -Methyl-naphthalins wurde aus dem 2-Methyl-6-oxy-naphthalin durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck in Gegenwart von Ammoniumsulfid nach dem bekannten Patentverfahren³⁾ erhalten: 10 g β -Methyl-oxy-naphthalin werden mit 10 g frisch bereitetem Ammonium-

³⁾ D. R. P. 117471, 121683.

sulfit und 10 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0.910) sowie 30 ccm Wasser im Einschlußrohr bis zur Temperatur 150° 10 Stdn. erhitzt. Das Reaktionsprodukt wäscht man nach Abfiltrieren von überschüssigem Ammoniak zuerst mit Wasser, dann mit verd. Natronlauge durch, und zwar mit der letzteren so lange, bis das Filtrat beim Ansäuern keinen Niederschlag von unverändert gebliebenem Methyl-oxy-naphthalin mehr ausscheidet. Man löst es nunmehr in verdünnterer, warmer Salzsäure und fällt die Base aus der erhaltenen Lösung mit Natronlauge wieder aus. Auf diese Weise gereinigt und aus heißem Wasser umkrystallisiert, stellt das β -Methyl-amino-naphthalin farblose, viereckige, rhombische Täfelchen dar. Schmp. 129—130°. Sehr leicht löslich in organischen Mitteln und Mineralsäuren. An der Luft nimmt es nach einiger Zeit infolge der Oxydation die Rosafärbung an.

0.1229 g Subst.: 0.3788 g CO₂, 0.0786 g H₂O. — 0.1476 g Subst.: 12 ccm N (22°, 754 mm).

C₁₁H₁₁N. Ber. C 84.02, H 7.06, N 8.92. Gef. C 84.06, H 7.15, N 9.33.

2-Methyl-6-acetamino-naphthalin, C₁₀H₈(CH₃).NH.CO.CH₃.

Man versetzt 10 g β -Methyl-amino-naphthalin, warm gelöst in 5—10 ccm 50-proz. Essigsäure, mit etwa 1 g Essigsäure-anhydrid. Die Reaktion tritt unter Erwärmung und Ausscheidung des krystallinischen Acetylderivates ein. Dieses wird auf dem Filter abgesaugt, mit verd. Essigsäure und Wasser gewaschen und aus Ligroin bzw. verd. Alkohol umkrystallisiert. Farblose, glänzende Blättchen. Schmp. 155—156°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

0.1026 g Subst.: 0.2948 g CO₂, 0.0612 g H₂O. — 0.1225 g Subst.: 7.5 ccm N (20°, 752 mm).

C₁₃H₁₃ON. Ber. C 78.35, H 6.58, N 7.04. Gef. C 78.36, H 6.67, N 7.06.

6-Acetamino-2-naphthoesäure, C₁₀H₈(COOH).NH.COCH₃.

Das oben beschriebene β -Methyl-amino-naphthalin wurde in Form seines Acetylderivates in neutraler Lösung oxydiert. Um die Substanz vor dem zersetzenden Einfluß von freiem, sich aus Kaliumpermanganat während der Oxydation bildendem Kaliumhydroxyd zu schützen, setzt man, gleich von Anfang der Einwirkung an, der reagierenden Lösung eine genügende Menge Magnesiumsulfat zu⁴⁾, wodurch infolge der Umsetzungsreaktion die Alkalinität beseitigt wird.

Man erhitzt 3 g β -Methyl-acetylamino-naphthalin und 4.8 g Magnesiumsulfat, in 3.5 l Wasser gelöst, bis zum schwachen Sieden und versetzt es portionsweise, nach und nach, unter stetigem Rühren mit 6.8 g Kaliumpermanganat, gelöst in etwa 450 ccm Wasser. Aus der nach beendeter Oxydation heiß von Manganoxyd abfiltrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten der in die Reaktion nicht eingetretene Teil der Substanz aus. Nach wiederholtem Filtrieren fällt man aus dem Filtrat das Oxydationsprodukt durch Zusatz von verd. Schwefelsäure aus. Das erhaltene Acetylderivat der Amino- β -naphthoesäure bildet nach Umkrystallisieren aus siedendem Wasser bzw. stark verd. Alkohol farblose Säulen. Schmp. 271° bis 272°. Es zeichnet sich durch leichte Löslichkeit in organischen Mitteln aus.

0.1452 g Subst.: 0.3635 g CO₂, 0.0641 g H₂O. — 0.1033 g Subst.: 5.6 ccm N (17°, 752 mm).

C₁₃H₁₁O₃N. Ber. C 68.09, H 4.84, N 6.11. Gef. C 68.28, H 4.94, N 6.31.

⁴⁾ Methode von Bendson King, J. pr. [2] 37, 752; D. R. P. 94629.

6-Amino-2-naphthoesäure (VIII).

Von der 2-Naphthoesäure leiten sich drei β -Aminoderivate ab, welche die NH_2 -Gruppe in den Stellungen 3, 6 und 7 enthalten. Während zwei von ihnen bekannt sind (die 2.3-Säure, Schmp. 214° , dargestellt durch Einwirkung von Ammoniak auf die 2.3-Oxy-naphthoesäure in der Hitze und unter Druck⁵⁾), sowie die 2.7-Säure, Schmp. 240° [245°], erhalten aus der 2-Amino-naphthalin-7-sulfonsäure durch Umwandlung in das 2-Amino-6-naphthonitril und Verseifung des letzteren⁶⁾), ist unseren Wissens das dritte Isomere weder in der wissenschaftlichen noch in der technischen Literatur erwähnt.

Bei den oben beschriebenen Versuchen gelang es uns, durch Verseifung des voranstehend beschriebenen Acetylderivates eine Amino-naphthoesäure zu erhalten, in deren Struktur die Stellung β der Aminogruppe ihres Naphthalin-Kernes durch die Natur des zu ihrer Darstellung angewandten Ausgangsproduktes (des 2-Methyl-6-oxy-naphthalins) bewiesen ist. Da nunmehr unsere β -Amino- β -naphthoesäure sich von beiden anderen bereits bekannten durch manche wesentlich abweichende Eigenschaften unterscheidet, unterliegt es keinem Zweifel, daß in ihr das dritte ableitbare, bisher noch unbekanntes isomere β -Amino-Derivat der β -Naphthoesäure, und zwar die 6-Amino-2-naphthoesäure vorliegt.

Das Verseifen des erwähnten Acetylderivates gelingt durch einige Stunden dauerndes Kochen seiner wäßrigen Lösung mit Salzsäure. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich die freie Amino-naphthoesäure nach Zusatz einer genügenden Menge von Natriumacetat krystallinisch aus. Farblose, sternartig zusammenhängende Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmp. $222-223^\circ$. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht dagegen in verdünnten Mineralsäuren und organischen Lösungsmitteln.

0.1075 g Sbst.: 0.2787 g CO_2 , 0.0474 g H_2O . — 0.0903 g Sbst.: 5.9 ccm N (20° , 762 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 70.56, H 4.85, N 7.49. Gef. C 70.71, H 4.93, N 7.63.

Die Substanz zeichnet sich entsprechend ihrer Konstitution sowohl durch schwach saure als auch durch schwach basische Eigenschaften aus.

Krakau, II. Chem. Institut d. Universität.

⁵⁾ B. 28. 3101 [1895].

⁶⁾ C. 1899, I 289; D. R. P. 92995.