

**508. K. Fries und K. Schimmelschmidt:  
Zur Kenntnis der Aceto-naphthole (II.).**

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]  
(Eingegangen am 6. November 1925.)

In der ersten unter der gleichen Überschrift erschienenen Mitteilung<sup>1)</sup> wurde der Nachweis geführt, daß bei der Umlagerung von  $\beta$ -Naphthylacetat mit Aluminiumchlorid nur Aceto-1-naphthol-2 entsteht. Wenn Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid unmittelbar auf  $\beta$ -Naphthol einwirkt, tritt die Acetylgruppe auch nur in die 1-Stellung.

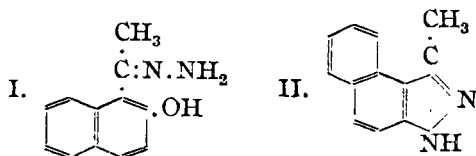
Das erscheint im Hinblick auf eine Mitteilung von O. N. Witt und O. Braun<sup>2)</sup>, nach der die Einwirkung von Acetylchlorid auf Nerolin zu dem Methyläther des Aceto-3-naphthols-2 führen soll, sehr auffällig. Obwohl ich in der ersten Mitteilung den Beweis erbrachte, daß der für diese Verbindung geführte Konstitutionsnachweis sich auf eine irrige Voraussetzung stützt, nahm ich doch an, daß die beiden Forscher das Richtige getroffen hätten, weil ein nach ihrer Vorschrift vorbereitetes Aceto-naphthol mit dem Aceto-1-naphthol-2 eine deutliche Schmelzpunkts-Erniedrigung gab. Im Vertrauen auf ihre Angaben wurde das Vergleichspräparat seinerzeit nicht eingehender geprüft. Später zeigte es sich, daß bei genauer Einhaltung der Vorschrift zur Gewinnung des angeblichen Aceto-3-nerolins ein nicht ganz leicht trennbares Gemisch von Aceto-1-nerolin mit viel unverändertem Nerolin erhalten wird<sup>3)</sup>; jenes Vergleichspräparat aber wurde aus diesem Gemenge gewonnen. Trotz alledem mußten wir zunächst auch weiterhin annehmen, daß O. N. Witt und O. Braun tatsächlich das Aceto-3-naphthol-2 in Händen hatten, und daß wir nicht imstande waren, die von ihnen eingehaltenen Bedingungen nachzuahmen<sup>4)</sup>. Denn die sehr bestimmten Angaben über das Verhalten des vermeintlichen Acetyl-3-Derivates gegen Hydrazin stehen in scharfem Gegensatz zu dem, was wir in dem gleichen Falle für das Aceto-1-nerolin ermittelten. Es soll sich sofort und quantitativ die Bildung eines Methyl- $\beta$ ,  $\beta$ -naphthindazols vollziehen. „Ein Hydrazon konnte nicht er-

<sup>1)</sup> B. 54, 709 [1921].    <sup>2)</sup> B. 47, 3216 [1914].

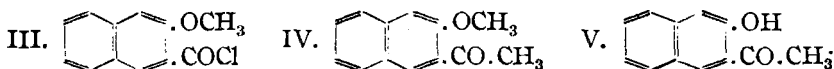
<sup>3)</sup> Nach der Gattermannschen Methode entsteht das gleiche Gemisch, und so erklärt es sich, daß auch W. Schneider und Kunau fanden, daß das nach Gattermann bereitete Aceto-nerolin mit dem Aceto-1-nerolin eine Schmelzpunkts-Erniedrigung gibt, B. 54, 2306 [1921].

<sup>4)</sup> Zu einer derartigen Annahme waren wir vor allem auch darum genötigt, weil die von Dilthey und Lipps (B. 56, 2443 [1923]) als Abkömmlinge des Aceto-3-nerolins beschriebenen Verbindungen andere Schmelzpunkte hatten als die aus Aceto-1-nerolin hergestellten, und das angebliche Aceto-3-Derivat war auch aus Nerolin und Acetylchlorid gewonnen. Eine uns von Hrn. Dilthey zur Verfügung gestellte Probe davon gab mit dem Aceto-1-nerolin eine starke Schmelzpunkts-Erniedrigung. Später fanden wir, daß in diesem Präparat der Aceto-1-naphthol-2-äthyläther vorlag. Von ihm sind auch die Verbindungen herzuleiten, die Dilthey und Lipps als Abkömmlinge des Aceto-3-nerolins bezeichnet haben. Rätselhaft bleibt es, durch welche Zufälligkeit die beiden Forscher an Stelle des Methyläthers des Aceto-1-naphthols-2 den Äthyläther erhielten. Eine Verwechslung der Ausgangsmaterialien erscheint ausgeschlossen, weil  $\beta$ -Naphthol-äthyläther im Gegensatz zum Nerolin bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Hr. Dilthey, mit dessen Einverständnis wir diese Berichtigung bringen, hält es für möglich, daß beim Umkrystallisieren aus Äthylalkohol unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid eine Umalkylierung eingetreten ist.

halten werden.“ Wir fanden hingegen, daß immer ein normales Hydrazon (I) entsteht, man mag die Bedingungen für die Umsetzung wählen, wie man will. Erst unter der Einwirkung konz. Schwefelsäure vollzieht sich der Übergang vom Hydrazon in das Methyl-3-benzo-4.5-indazol (II). Auffällig war es allerdings, daß der hierfür gefundene Schmelzpunkt und andere Eigenschaften genau mit dem übereinstimmen, was Witt und Braun über die angeblich inere Verbindung mitteilten.



Nur eine jeden Zweifel an der Konstitution ausschließende Synthese des Aceto-3-naphthols-2 (V) ließ eine Deutung dieser widerspruchsvollen Beobachtungen erhoffen. Versuche, sie ausgehend von dem Ester, dem Amid oder Chlorid der Oxy-2-naphthoesäure-3 durch Umsetzung mit metallorganischen Verbindungen zu bewerkstelligen, führten nicht zum Ziel. Auf das Methoxy-2-naphthoesäureamid-3 wirkt Methyl-magnesiumjodid wasserentziehend, und das entstehende Methoxy-2-cyan-3-naphthalin erwies sich gegen den weiteren Angriff von metallorganischen Verbindungen sehr widerstandsfähig. Zu einem Erfolg führte die Umsetzung des Methoxy-2-naphthoylchlorids-3 (III) mit Methyl-zinkjodid, wobei sich Methoxy-2-aceto-3-naphthalin (IV) bildet, aus dem sich mittels Aluminiumchlorids das gesuchte Oxy-2-aceto-3-naphthalin (V) erhalten läßt.



Das freie Aceto-3-naphthol-2 sowohl als auch sein Methyläther zeigen nun ganz andere Eigenschaften als die von Witt und Braun an ihren Verbindungen beobachteten. Auch führt die Umsetzung mit Hydrazin zu einem Hydrazon, das sich, im Gegensatz zu dem Isomeren (I), nicht in ein Indazol hat überführen lassen.

Hiernach kann kein Zweifel mehr sein, daß Witt und Braun bei der Umsetzung von Nerolin mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid, genau so wie wir, das Aceto-1-nerolin erhalten haben. Aceto-3-nerolin bildet sich hierbei überhaupt nicht. Die als Methyl- $\beta, \beta$ -naphthindazol beschriebene Verbindung ist in Wahrheit Methyl-3-benzo-4.5-indazol. Unaufgeklärt bleibt der Widerspruch zwischen den Angaben über den Verlauf der Einwirkung von Hydrazin auf Acetyl-1-nerolin und den von uns hierbei gemachten Beobachtungen.

Es ist bemerkenswert, daß die Alkalisalze des Aceto-3-naphthols-2 im Gegensatz zu denen des Aceto-1-naphthols-2 und des Aceto-2-naphthols-1 nicht der Autoxydation unterliegen<sup>5)</sup>.

Nebenher sei erwähnt, daß die zu den synthetischen Versuchen benötigte Methoxy-2-naphthoesäure-3 (VI) sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck in den Oxy-2-naphthoesäure-3-methylester (VII) um-

<sup>5)</sup> B. 55, 753 [1922], 56, 1304 [1923].

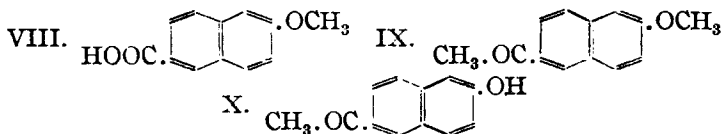
lagert. Vermutlich bildet sich ein stark nach rechts verschobenes Gleichgewicht zwischen den beiden Verbindungen aus.



Solche Ummethylierungen sind bereits bei anderen Äthern von Oxy-säuren, so z. B. bei dem Methyläther der Salicylsäure beobachtet worden<sup>6)</sup>. So glatt wie in dem hier mitgeteilten Falle vollziehen sie sich aber sonst nicht.

Witt und Braun geben einem beim Erhitzen von  $\beta$ -Naphthylacetat mit Chlorzink in ganz geringen Mengen entstehenden Aceto-naphthol die Formel des Aceto-6-naphthols-2 (X)<sup>7)</sup>. Die 6-Stellung der Acetylgruppe ist wegen der Bildung von Trimellitsäure bei der Oxydation wahrscheinlich; es könnte aber auch die 7-Stellung besetzt sein.

Wir haben nun, ausgehend von der Methoxy-2-naphthoesäure-6 (VIII) über ihr Chlorid den Aceto-6-naphthol-2-methyläther (IX) synthetisch dargestellt und daraus die freie Oxyverbindung (X). Sie stimmt in ihren Eigenschaften mit der von Witt und Braun beschriebenen überein.



Die für die Synthese nötige Methoxy-2-naphthoesäure-6 (VIII) wurde aus Brom-6-nerolin über die daraus gewinnbare magnesiumorganische Verbindung hergestellt.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Abkömmlinge des Aceto-1-naphthols-2. Methoxy-2-aceto-1-naphthalin.

Den zuerst durch Methylierung von Oxy-2-aceto-1-naphthalin erhaltenen Äther<sup>8)</sup> stellt man bequemer aus Nerolin, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid nach dem Gattermannschen Verfahren zur Gewinnung von Aceto-phenoläthern dar. Das Gemisch von Aceto-nerolin und unverändertem Nerolin trennt man durch fraktionierte Destillation im Vakuum.

Inzwischen sind auch Methoden zu seiner Herstellung aus Nerolin, Essigsäure-anhydrid und einem Kondensationsmittel beschrieben worden<sup>9)</sup>, die sich gut bewähren. Der Schmelzpunkt liegt bei 58°.

Benzalverbindung: Mit Benzaldehyd in alkohol. Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat dargestellt. Das Methoxy-2-[benzal-acetyl]-1-naphthalin krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln. Schmp. 139°. Konz. Schwefelsäure ruft eine weinrote Färbung hervor.

0.1954 g Sbst.: 0.5948 g CO<sub>2</sub>, 0.0954 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (288.2). Ber. C 83.30, H 5.60. Gef. C 83.04, H 5.46.

<sup>6)</sup> vergl. M. 29, 139 [1908].

<sup>7)</sup> B. 47, 3227 [1914].

<sup>8)</sup> Fries und Frelstedt, B. 54, 712 [1921].

<sup>9)</sup> W. Schneider und F. Kunau, B. 54, 2302 [1921]; Noller und Adams, Am. Soc. 46, 1895 [1924].

## Hydrazon aus Oxy-2-aceto-1-naphthalin.

Auf eine konz. alkohol. Lösung von Aceto-1-naphthol-2 läßt man einen Überschuß von Hydrazin-Hydrat mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, bis die nach einiger Zeit beginnende Krystallabscheidung nicht mehr zunimmt. Das Hydrazon wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Blättchen, die schwach grünlichgelb schimmern. Schmp. 130°.

0.1253 g Sbst.: 14.4 ccm N (16°, 762 mm). —  $C_{12}H_{12}ON_2$  (200.2). Ber. N 13.99. Gef. N 13.61.

## Methyl-3-benzo-4.5-indazol.

Man löst das vorher beschriebene Hydrazon in möglichst wenig reiner konz. Schwefelsäure, wobei Erwärmung und Rotfärbung eintritt. Nach 3-stdg. Stehen gießt man die Lösung in Wasser und neutralisiert mit Ammoniak. Der Niederschlag wird aus Benzin umkrystallisiert. Farblose, verfilzte Nadeln. Schmp. 216°. Ausbeute 30%. Von heißer konz. Salzsäure oder von konz. Kalilauge wird die Verbindung nicht zerstört.

0.0706 g Sbst.: 0.2035 g  $CO_2$ , 0.0380 g  $H_2O$ . — 0.1105 g Sbst.: 15 ccm N (15°, 753 mm).

$C_{12}H_{10}N_2$  (182.2). Ber. C 79.08, H 5.93, N 15.38. Gef. C 78.61, H 6.02, N 15.94.

Nach dem in der Einleitung Gesagten ist die Verbindung zweifellos identisch mit dem von O. N. Witt und O. Braun beschriebenen  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -naphthindazol (Schmp. 217°). Es ist uns aber, trotz vieler Bemühungen, niemals geglückt, das Indazol unmittelbar aus dem Aceto-naphthol und Hydrazin-Hydrat in Eisessig-Lösung zu erhalten, so wie es diese Forscher angeben.

## II. Synthese des Aceto-3-naphthols-2.

## Methoxy-2-naphthoesäure-3-methylester.

Darstellung nach Werner und Seybold<sup>10)</sup> mit der Abänderung, daß man die ätherische Lösung des Ätheresters mehrmals mit verd. Sodalösung ausschüttelt, den Äther abtreibt und den Rückstand im Vakuum destilliert. Sdp.<sub>15</sub> 191°. Schmelzpunkt des aus verd. Methylalkohol und aus Benzin umkrystallisierten Esters 49° (in Übereinstimmung mit Werner und Seybold und entgegen dem Befund von Lesser, Kranepuhl und Gad: 63 bis 65°<sup>11)</sup>).

## Methoxy-2-naphthoesäure-3.

Die aus dem Ätherester durch Verseifung dargestellte Säure ist farblos. Das steht im Einklang mit den Beobachtungen von Lesser, Kranepuhl und Gad<sup>11)</sup> und im Gegensatz zu denen von v. Auwers und Frühling<sup>12)</sup>.

## Umlagerung in Oxy-2-naphthoesäure-3-methylester.

Wird die Äthersäure unter gewöhnlichem Druck langsam destilliert, so geht ein schwach gelb gefärbtes Öl über, das nach einiger Zeit erstarrt. Zur Reinigung wird das Reaktionsprodukt auf Ton abgepreßt und dann aus Methylalkohol umkrystallisiert. Gelblich gefärbte Nadeln. Schmp. 72°. Identisch mit dem obengenannten Oxy-ester<sup>13)</sup>.

<sup>10)</sup> B. 37, 3661 [1904].

<sup>11)</sup> a. a. O.

<sup>12)</sup> A. 422, 197 [1921].

<sup>13)</sup> Gradenwitz, B. 27, 2623 [1894]; Strohbach, B. 34, 4153 [1901].

## Methoxy-2-naphthoylchlorid-3.

100 g des Kaliumsalzes der Methoxy-2-naphthoesäure-3 werden allmählich und unter kräftigem Rühren in eine Mischung von 180 ccm trockenem Benzol und 180 ccm Thionylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen. Danach erhitzt man auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, bis scheinbar eine klare Lösung entsteht. Kaliumchlorid sitzt dann als Gallerte am Boden des Gefäßes. Man filtriert heiß ab, wäscht mit Äther aus, treibt Benzol und Äther fort und destilliert das zurückbleibende Säurechlorid im Vakuum über. Sdp.<sub>17</sub> 200°. Das zu einer gelben, krystallinen Masse erstarrende Chlorid ist zur Weiterverarbeitung genügend rein. Ausbeute rund 50%. Aus Leichtbenzin (Sdp. 60°) krystallisiert es in schwach gelben, schmalen Tafelchen. Schmp. 57°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, bis auf Benzin, sehr leicht löslich.

0.1707 g Sbst.: 0.1104 g AgCl. — C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. Cl 16.07. Gef. Cl 16.00.

## Methoxy-2-aceto-3-naphthalin.

Zu einer toluolischen Lösung von Methyl-zinkjodid, aus 30 g Jodmethyl, 8 g Essigester und 40 g Zink-Kupfer-Paar bereitet, fügt man, unter Kühlung mit einer Kochsalz-Kältemischung, nach und nach eine Lösung von 20 g Methoxy-2-naphthoylchlorid-3 in Toluol und läßt 1/2 Stde. bei Zimmertemperatur stehen. Ohne Rücksicht auf das sich bildende, schwere, grün-gelbe Öl wird das Ganze mit Eisstückchen und dann mit einigen Tropfen verd. Schwefelsäure versetzt. Hierauf äthert man aus, wäscht die Lösung der Reihe nach mit Natriumthiosulfat, Ammoniak, verd. Schwefelsäure und wieder Thiosulfat, trocknet mit Chlorcalcium, destilliert Äther und Toluol ab und unterwirft den Rückstand der Vakuumdestillation. Das Reaktionsprodukt geht bei 20 mm zwischen 210° und 212° über. Zur Reinigung wird das zu einer weißen, krystallinen Masse erstarrende Destillat in Alkohol. Lösung unter Natronlauge-Zusatz einige Zeit gekocht und die Lösung dann unter Rühren in Eiswasser gegossen. Die sich ausscheidende Verbindung krystallisiert man schließlich aus Leichtbenzin (Sdp. 60–70°) um. Farblose, lange Prismen. Schmp. 48°. In Alkohol, Eisessig, Benzol, Aceton sehr leicht, in Benzin mäßig löslich.

0.0978 g Sbst.: 0.2790 g CO<sub>2</sub>, 0.0524 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (200.17). Ber. C 77.97, H 6.05. Gef. C 77.82, H 6.00.

## Methoxy-2-[benzal-aceto]-3-naphthalin

wird durch Kondensation von Methoxy-2-aceto-3-naphthalin mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol. Lösung gewonnen. Krystallisiert aus Alkohol in schwach gelb gefärbten Prismen. Schmp. 121°.

0.1924 g Sbst.: 0.5848 g CO<sub>2</sub>, 0.0934 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (288.2). Ber. C 83.30, H 5.60. Gef. C 82.92, H 5.43.

## Oxy-2-aceto-3-naphthalin.

10 g des Methyläthers (1/20 Mol.) werden in 50 ccm Benzol gelöst und 20 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen. Die Lösung färbt sich intensiv rot. Man erhitzt 1/2 Stde. auf dem Wasserbade, trennt die Flüssigkeit von dem das Reaktionsprodukt enthaltenden, ausgeschiedenen Teil, zersetzt diesen mit Eis und verd. Salzsäure und saugt das verbleibende Aceto-naphthol ab. Ausbeute 8 g. Krystallisiert aus Alkohol oder Benzin (70°) in gelben, rhombischen Blättchen. Schmp. 112°.

Leicht löslich in Benzol und Aceton, etwas weniger leicht in Alkohol, mäßig in Benzin.

0.1226 g Sbst.: 0.3484 g CO<sub>2</sub>, 0.0610 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (186.1). Ber. C 77.39, H 5.42. Gef. C 77.53, H 5.57.

Das stark gelb gefärbte Natriumsalz wird auch in Lösung durch den Luft-Sauerstoff nicht oxydiert.

Acetylverbindung: Mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt. Krystallisiert aus Alkohol in farblosen, quadratischen Tafeln. Schmp. 101°.

Hydrazon: Die alkohol. Lösung des Aceto-naphthols wird mit einem kleinen Überschuß von Hydrazin-Hydrat und einem Tropfen verd. Salzsäure versetzt und dann aufgekocht. Das auf Wasserzusatz ausfallende Hydrazon krystallisiert aus Alkohol in schwach gelb gefärbten Nadeln. Schmp. 144°.

0.0926 g Sbst.: 11.5 ccm N (18°, 749 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub> (200.2). Ber. N 14.00. Gef. N 14.36.

Das Hydrazon hat sich, im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Isomeren, nicht in ein Indazol überführen lassen.

### III. Synthese des Methoxy-2-aceto-6-naphthalins.

#### Brom-6-methoxy-2-naphthalin.

Die Verbindung ist schon bekannt<sup>14)</sup>. Wir geben im Folgenden eine Vorschrift für ihre Darstellung in größeren Mengen: Eine Lösung von 150 g β-Naphthol in 400 ccm Eisessig wird nach und nach mit einer Mischung von 110 ccm Brom und 100 ccm Eisessig, versetzt. Die anfangs heftig verlaufende Reaktion wird durch 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Nach eintägigem Stehen ist das gebildete Dibrom-1.6-naphthol-2 nahezu vollständig auskrystallisiert.

400 g des Dibrom-naphthols, 300 g granuliertes Zinn, 1500 ccm Alkohol, 600 ccm rohe Salzsäure und etwas Kupfersulfat-Lösung kocht man 12 Stdn. und destilliert hierauf den Alkohol ab, bis sich Krystalle abscheiden. Die heiße Lösung gießt man dann in 5 l Wasser, saugt das ausgeschiedene Brom-6-naphthol-2 scharf ab, wäscht es gut mit Wasser aus und löst es in einer Mischung von 1200 ccm Elektrolyt-Kalilauge und 2400 ccm Wasser. Unter Benutzung eines gut wirkenden Rührwerkes methyliert man nun durch Zugabe von 540 ccm Dimethylsulfat. Aus der heiß gewordenen Lösung scheidet sich das Brom-6-methoxy-2-naphthalin ab. Der dicke Brei wird noch 2 Stdn. gerührt, mit Wasser verdünnt und nach 24 Stdn. abgesaugt und abgepreßt. Das durch Schmelzen vom Wasser befreite Rohprodukt reinigt man durch Destillation im Vakuum. Ausbeute 50%, auf angewandtes β-Naphthol berechnet.

#### Methoxy-2-naphthoesäure-6.

8 g Magnesium ( $\frac{1}{3}$  Mol.), die mit 150 ccm Äther überschichtet sind, werden mit Jod und etwas Äthylbromid angeätzt. Zu der auf dem Wasserbad stehenden, unter Rückfluß befindlichen Mischung gießt man eine Lösung von 50 g ( $\frac{1}{5}$  Mol.) Brom-6-methoxy-2-naphthalin in 150 ccm heißem Benzol. Nach 2 Stdn. setzt man erneut Äthylbromid hinzu, so daß die Reaktion wieder heftig in Gang kommt, und wiederholt das in regelmäßigen Abständen, bis 10 ccm des Alkylhalogenids verbraucht sind, und das Magne-

<sup>14)</sup> J. pr. [2] 103, 368 [1922].

sium verschwunden ist. Zur weiteren Verarbeitung werden 4 Ansätze aufgesammelt.

In einem 2-l-Kolben, der in einer Kochsalz-Kältemischung steht, gibt man 150 ccm Äther und festes Kohlendioxyd bis zur Beendigung des Aufsiebens. Nun läßt man unter Schütteln oder Rühren langsam die Lösung der magnesiumorganischen Verbindung zulaufen, fügt aber gleichzeitig ununterbrochen festes Kohlendioxyd hinzu. Der Kolbeninhalt muß zum Schluß einen festen Brei bilden, den man zuerst mit Eis und dann mit  $\frac{1}{4}$  l roher Salzsäure zersetzt. Flüssigkeit und Ausscheidung werden getrennt. Diese wird mit verd. Natronlauge und etwas Alkohol aufgekocht, filtriert und die in Lösung gegangene Säure mit Salzsäure gefällt. Jene hält in dem ätherisch-benzolischen Teil noch Säure gelöst, die man durch mehrmaliges Ausschütteln mit verd. Sodalaugel herausholt.

Die rohe Methoxy-naphthoesäure wird in Sodalaugel gelöst, die filtrierte Lösung wieder angesäuert, der Niederschlag scharf abgesaugt, kalt mit Benzol verrieben, wiederum abgesaugt und mit Benzin ausgewaschen. Zur Weiterverarbeitung ist die Säure so zu gebrauchen. Ausbeute 50% d. Th. Rein erhält man sie, indem man zuerst aus Xylol und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 190° zu sintern beginnen und bei 209° schmelzen. Der Schmelzfluß erstarrt bei 206° und schmilzt nun scharf bei 209°. Schwer löslich in Benzin, ziemlich schwer in Benzol, mittelmäßig in Alkohol, leicht in Eisessig.

0.1485 g Sbst.: 0.3878 g CO<sub>2</sub>, 0.0665 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (202.1). Ber. C 71.27, H 4.99. Gef. C 71.20, H 5.01.

#### Methoxy-2-naphthoylchlorid-6

wird aus dem trocknen Kaliumsalz mit Thionylchlorid auf die gleiche Weise gewonnen wie die oben beschriebene isomere 2,3-Verbindung. Aus Benzin krystallisiert es in farblosen, prismenförmigen Gebilden. Schmp. 101°.

0.1138 g Sbst.: 0.0744 g AgCl. — C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl (220.5). Ber. Cl 16.07. Gef. Cl 16.17.

#### Methoxy-2-naphthoesäureamid-6.

Aus dem Chlorid mit Ammoniak dargestellt. Farblose, zu Büscheln vereinigte, stäbchenförmige Krystalle, Schmp. 216°.

#### Methoxy-2-aceto-6-naphthalin.

Bei der Gewinnung dieses Ketons aus dem Methoxy-2-naphthoylchlorid-6 mittels Methyl-zinkjodids sind wir genau so verfahren wie bei der Darstellung des Methoxy-2-aceto-3-naphthalins. Auch die Reinigung erfolgt so wie dort. Das Methoxy-keton krystallisiert aus Benzin oder Methylalkohol in farblosen, nadelförmigen Gebilden. Schmp. 105°. Leicht löslich in Benzol und in Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, mäßig in Benzin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

0.1320 g Sbst.: 0.3778 g CO<sub>2</sub>, 0.0724 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (200.1). Ber. C 77.97, H 6.05. Gef. C 78.08, H 6.14.

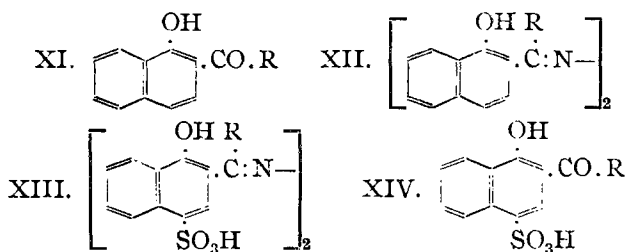
#### Oxy-2-aceto-6-naphthalin.

Zu der Lösung von 1 Tl. der vorher beschriebenen Methoxyverbindung in Xylol fügt man 2 Tle. gepulvertes Aluminiumchlorid und kocht  $\frac{1}{4}$  Stde. Der vom Xylol getrennte feste Teil des Reaktionsproduktes wird mit Eis und dann mit Salzsäure versetzt, das Zurückbleibende abgesaugt und mit

heißer verd. Natronlauge ausgezogen. Aus der mit Tierkohle gekochten und filtrierten Lösung krystallisiert beim Erkalten das gelbe Natriumsalz des Oxy-ketons aus. Seine wäßrige Lösung fluoresciert grün. Das farblose Oxy-keton krystallisiert aus Benzol in prismenartigen Gebilden und schmilzt bei  $172^{\circ}$ . O. N. Witt und Braun<sup>15)</sup>, die das Oxy-2-aceto-6-naphthalin in ganz geringer Menge aus  $\beta$ -Naphthylacetat beim Erhitzen mit Chlorzink erhielten, fanden den Schmp.  $171^{\circ}$ .

#### IV. Abkömmlinge des Aceto-2- und des Propionyl-2-naphthols-1. (Mitbearbeitet von H. Weber.)

Im Hinblick auf den Übergang des Hydrazons aus Aceto-1-naphthol-2 in einen Indazol-Abkömmling haben wir Versuche gemacht. Aceto-2-naphthol-1 (XI, R = CH<sub>3</sub>) und Propiono-2-naphthol-1 (XI, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) auf dem gleichen Wege in Indazol-Verbindungen überzuführen. Dabei ergab sich, daß die Neigung zur Bildung von Ketazinen (XII) in diesen Fällen größer ist als die zur Hydrazon-Bildung. Es schien uns möglich, auch aus den Ketazinen der Formel XII mittels konz. Schwefelsäure die Bildung eines Indazol-Ringes, unter Abspaltung von Acyl-2-naphthol-1, zu erzwingen. Dies gelingt aber nicht; vielmehr tritt überraschend leicht Sulfurierung ein. Daß die dabei entstehenden Ketazinsulfonsäuren die Sulfogruppe im Kern tragen, und zwar in 4-Stellung, daß sie also Formel XIII entsprechen, geht aus Folgendem hervor: Durch verd. Säuren werden sie in Hydrazin und Acyl-2-naphthol-1-sulfonsäuren gespalten. In diesen verdrängt Brom die Sulfogruppe, und man erhält Acyl-2-brom-4-naphthol-1; sie sind also von dem Formelbild XIV herzuleiten.



Azin aus Propionyl-2-naphthol-1 (XII, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

Zu der siedenden Lösung des nach Hantzsch<sup>16)</sup> dargestellten Ketons gibt man nach und nach Hydrazin-Hydrat, bis auch nach längerem Kochen die Ausscheidung des roten Azins nicht mehr zu beobachten ist. Ausbeute nahezu quantitativ. Das Azin krystallisiert aus Benzol in derben, roten Nadeln. Schmp.  $232^{\circ}$ . Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, mäßig in Benzol, ziemlich leicht in Nitrobenzol. Wird von konz. Salzsäure und wäßrigen Alkalien kaum angegriffen.

0.2076 g Sbst.: 0.6011 g CO<sub>2</sub>, 0.1178 g H<sub>2</sub>O. — 0.2433 g Sbst.: 15.3 ccm N ( $15^{\circ}$ , 756 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (396.3). Ber. C 78.76, H 6.06, N 7.07. Gef. C 78.99, H 6.35, N 7.32.

<sup>15)</sup> a. a. O.

<sup>16)</sup> B. 39, 3096 [1906].



Diacetylverbindung: Mit Anhydrid und Natriumacetat dargestellt. Aus Alkohol gelbe, prismenförmige Krystalle. Schmp. 139°. (Ber. N 5.08, gef. N 5.14.)

Azin der Propionyl-2-naphthol-1-sulfonsäure-4 (XIII, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

Löst man das vorher beschriebene Azin in 2 1/2 Tln. konz. Schwefelsäure, läßt die Lösung 24 Stdn. verschlossen stehen und gießt sie dann in 7 Tle. Wasser, so erhält man die Sulfonsäure als gelben, voluminösen Niederschlag, der in Wasser und Alkohol leicht, in Eisessig ziemlich schwer löslich ist. Beim Verreiben mit Eisessig wird der Niederschlag krystallin und bildet nun kleine, derbe, rote Krystalle, die scharf abgesaugt und so lange mit Eisessig ausgewaschen werden, bis im Filtrat keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen ist. Schmilzt zwischen 234° und 240° (unt. Zers.). Zur Analyse trocknet man bei 130°. Die Substanz ist stark hygroskopisch.

0.2118 g Sbst.: 0.434 g CO<sub>2</sub>, 0.0794 g H<sub>2</sub>O. — 0.2378 g Sbst.: 0.1959 g BaSO<sub>4</sub>. C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (556.4). Ber. C 56.10, H 4.32, S 11.52. Gef. C 55.83, H 4.20, S 11.31.

Propionyl-2-naphthol-1-sulfonsäure-4 (XIV, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

Diese Verbindung entsteht neben Hydrazin aus der vorigen durch Spaltung mittels verd. Säuren. Man kann so verfahren, daß man die alkohol. Lösung der rohen vorher beschriebenen Sulfonsäure des Azins, der noch Schwefelsäure anhaftet, einige Zeit kocht. Nach dem Erkalten filtriert man vom ausgeschiedenen Hydrazinsulfat ab und dampft das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation ein. Einfacher erhält man die Sulfonsäure, wenn man unmittelbar vom Propionyl-2-naphthol-1 ausgeht und dieses mit 2 1/2 Tlen. konz. Schwefelsäure 24 Stdn. stehen läßt. Die bei 100° im Vakuum getrocknete Sulfonsäure krystallisiert aus Benzol in derben, farblosen Nadeln, die bei 127° (unt. Zers.) schmelzen. Sie ist sehr hygroskopisch und wird von Alkohol und Eisessig leicht gelöst.

0.1734 g Sbst.: 0.3554 g CO<sub>2</sub>, 0.0790 g H<sub>2</sub>O. — 0.1106 g Sbst.: 0.1106 g BaSO<sub>4</sub>. C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>S (280.2). Ber. C 55.71, H 4.32, S 11.43. Gef. C 55.91, H 5.09, S 11.67.

Aus ihrer gelblichen Lösung in Sodalaugue wird die Verbindung durch konz. Salzsäure wieder gefällt. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° bleibt sie unverändert. Destilliert man aber ihre mit Wasser nur wenig verd. Lösung in konz. Schwefelsäure, so geht Propionyl-2-naphthol-1 (Schmp. 81°) über.

Versetzt man die Eisessig-Lösung der Sulfonsäure mit Brom, so erhält man je nach der Menge des angewandten Halogens Brom-4-propionyl-2-naphthol-1 (Schmp. 95°) oder Brom-4-[α-brom-propionyl]-2-naphthol-1 (Schmp. 137°). Beide Verbindungen sind zum Vergleich unmittelbar aus Propionyl-2-naphthol-1 gewonnen worden und werden nachher beschrieben.

#### Brom-4-propionyl-2-naphthol-1.

Durch Bromierung des Propionyl-naphthols mit der für den Eintritt von einem Halogen nötigen Menge Brom in Eisessig-Lösung. Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 97°. In Benzol leicht, in Eisessig, Alkohol und Benzin mäßig löslich.

0.2306 g Sbst.: 0.1544 g AgBr. — C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br (279). Ber. Br 28.65. Gef. Br 28.49.

Brom-4-[ $\alpha$ -brom-propionyl]-2-naphthol-1.

Wird wie die Monobromverbindung unter Verwendung der doppelten Menge Brom dargestellt. Gelbe, säulenförmige Krystalle. Schmp. 138°. Löslichkeiten ähnlich denen des Monobromids. In Natronlauge nicht ohne Veränderung löslich.

0.2296 g Sbst.: 0.2421 g AgBr. —  $C_{13}H_{10}O_2Br_2$  (357.9). Ber. Br 44.75. Gef. Br 44.78.

Kocht man die Lösung der Verbindung in 10-proz. alkohol. Natriumhydroxyd — dem 3-fachen der berechneten Menge —  $\frac{1}{4}$  Stde., so bildet sich unter Abscheidung von Natriumbromid das

## Methyl-2-oxo-3-brom-5-benzo-6.7-cumaran.

Krystallisiert aus Alkohol in verfilzten gelblichen Nadeln. Schmp. 106°. Schwer löslich in Benzin, mittelmäßig in Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb gefärbt.

0.1977 g Sbst.: 0.4080 g  $CO_2$ , 0.0602 g  $H_2O$ . — 0.1727 g Sbst.: 0.1166 g AgBr.  $C_{13}H_9O_2Br$  (277). Ber. C 56.34, H 3.28, Br 28.88. Gef. C 56.30, H 3.41, Br 28.73.

## Abkömmlinge des Aceto-2-naphthols-1.

Die Darstellung der im Folgenden beschriebenen Verbindungen geschah in gleicher Weise wie die der entsprechenden, vorher beschriebenen Derivate des Propionyl-naphthols.

Azin aus Aceto-2-naphthol (XII, R =  $CH_3$ ).

Aus Benzol rote Nadeln. Schmilzt über 300° (unt. Zers.). Die Eigenschaften ähneln denen der homologen Verbindung.

0.1772 g Sbst.: 0.5071 g  $CO_2$ , 0.0888 g  $H_2O$ . — 0.1084 g Sbst.: 7 ccm N (14°, 759 mm).

$C_{14}H_{20}O_2N_2$  (368.2). Ber. C 78.26, H 5.44, N 7.60. Gef. C 78.07, H 5.61, N 7.67.

Azin der Aceto-2-naphthol-1-sulfonsäure-4 (XIII, R =  $CH_3$ ).

Die wasserhaltige, gelbe Verbindung liefert beim Verreiben mit Eisessig rote, derbe Kryställchen, die bei 120° sich braun zu färben beginnen und zwischen 233° und 236° unt. Zers. schmelzen. Völlig wasserfrei ließ sich die Sulfonsäure nicht gewinnen, da sie sich beim Trocknen über 100° bereits langsam zersetzt.

0.1544 g Sbst.: 0.2915 g  $CO_2$ , 0.0699 g  $H_2O$ . — 0.0890 g Sbst.: 0.0715 g  $BaSO_4$ .  $C_{24}H_{20}O_6N_2S_2$  (528.4). Ber. C 54.54, H 3.82, S 12.10. Gef. C 53.43, H 5.09, S 11.03.

Aceto-2-naphthol-1-sulfonsäure-4 (XIV, R =  $CH_3$ ).

Aus der vorher beschriebenen Verbindung durch Spaltung und aus Aceto-2-naphthol-1 durch Sulfurierung gewonnen. Merkwürdig ist wieder die Benzol-Löslichkeit der trocknen Säure. Farblose Nadeln. Schmp. 127°, also der gleiche wie der der Propionylverbindung. Der Misch-Schmelzpunkt zeigt keine Erniedrigung.

0.1121 g Sbst.: 0.0990 g  $BaSO_4$ . —  $C_{13}H_{10}O_6S$  (266.2). Ber. S 12.04. Gef. S 12.13.

Wird durch Bromierung in Eisessig-Lösung in Brom-4-aceto-2-naphthol-1 umgewandelt.

## V. Abkömmlinge des Aceto-1-naphthol-2-äthyläthers.

## Aceto-1-naphthol-2-äthyläther.

Darstellung aus Aceto-1-naphthol-2 durch Äthylieren mit Bromäthyl bei Gegenwart von Natriumäthylat. Krystallisiert aus Alkohol in

prismenförmigen, farblosen Krystallen, die bei  $61^{\circ}$  schmelzen. Die Verbindung ist identisch mit der von O. N. Witt und O. Braun<sup>17)</sup> irrtümlicherweise als Aceto-3-naphthol-2-äthyläther beschriebenen Verbindung (Schmp.  $62^{\circ}$ ).

Auch die folgenden Derivate sind in der Literatur bereits irrtümlich als vom Aceto-3-nerolin herstammend beschrieben<sup>18)</sup>.

Wir beschränken uns darum auf die Angabe der von uns gefundenen Schmelzpunkte.

[Benzal-aceto]-1-naphthol-2-äthyläther: Schmp.  $90^{\circ}$ .

[p-Anisal-2-aceto]-1-naphthol-2-äthyläther: Schmp.  $102^{\circ}$ .

[Äthoxy-2-naphthol-1]-ameisensäure: Schmp.  $162^{\circ}$ .

Äthoxy-2-naphthalin-carbonsäure-1: Schmp.  $147^{\circ}$ , in Übereinstimmung mit F. Bodroux<sup>19)</sup>.

### 509. K. Fries: Bemerkungen zu der Mitteilung von R. Lesser, E. Kranepuhl und G. Gad über die Konstitution des Naphthalins und seiner Derivate<sup>1)</sup>.

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

(Eingegangen am 12. November 1925.)

In der angeführten Mitteilung wird die Meinung vertreten, die Eigenart der Oxy-2-naphthoesäure-3 und ihrer Abkömmlinge weise darauf hin, daß der Säure die Formel I zukommt, in der sich eine Doppelbindung zwischen den die Hydroxyl- und Carboxylgruppe tragenden C-Atomen befindet. Diese Lage der Doppelbindung im Naphthalin-Kern wird als eine „sozusagen erzwungene“ betrachtet und daraus das Bestreben dieser Verbindungen erklärt, in  $\beta, \beta$ -chinoid gebundene Körper überzugehen.

Das Dioxy-2,3-naphthalin, dessen Umwandlung in ein 2,3-Naphthochinon sich bisher auf keine Weise bewerkstelligen ließ, soll in seiner Konstitution dem Formelbild II entsprechen.

Nun läßt sich die Oxy-2-naphthoesäure-3 leicht zu einem Aminonaphthol abbauen; dieses ist in nichts verschieden von dem aus dem Dioxy-2,3-naphthalin herstellbaren Amino-2-oxy-3-naphthalin. Auch sonst findet sich in der Literatur über das Naphthalin meines Wissens keine Hindeutung dafür, daß  $\beta, \beta$ -Derivate des Naphthalins in zwei isomeren Formen auftreten. Die hierdurch entstehenden Bedenken gegen die Auffassung der oben genannten Forscher werden gegenstandslos, wenn man die Hypothese als richtig unterstellt, nach der durch den Eintritt von Substituenten in das Naphthalin von den möglichen Zuständen unter allen Umständen nur einer — der für das Substitutionsprodukt stabilste — eingenommen wird. Hierüber ließe sich also hinwegsehen. Nicht aber darüber, daß das chemische Verhalten der Oxy-2-naphthoesäure-3 in einem kaum lösbaren Widerspruch zur Formel I steht.

So wie die Oxy-2-naphthoesäure-1 durch Einwirkung von Salpetersäure, salpetriger Säure, Halogenen oder Diazoniumsalzen, unter Verdrängung der Carboxylgruppe, in andere in 1-Stellung substituierte Derivate des

<sup>17)</sup> a. a. O.    <sup>18)</sup> Dilthey und Lipps, a. a. O.    <sup>19)</sup> C. r. **136**, 617 [1903].

<sup>1)</sup> B. **58**, 2109 [1925].