

Zahlreiche Versuche wurden angestellt, um ein Stickstoff und Natrium enthaltendes Produkt zu bereiten. Dies gelingt auch mühelos, wenn man z. B. salzsaures Aminonaphthol mit Natriumbisulfit verkocht. Allein die so erhältliche, in Aceton lösliche Substanz lieferte bei verschiedenen Darstellungen wechselnde Natriumwerte. Man muß daher annehmen, daß Gemische von Ammoniumverbindung und Natriumverbindung vorlagen. Die Herkunft des überschüssigen Ammoniaks erklärt sich dadurch, daß bei der Kochung aus Aminonaphthol immer auch etwas Dioxy-naphthalin sich bildete, welches in der bereits angegebenen Weise nachgewiesen werden konnte.

Wie zu der vorigen Publikation, stand dem einen von uns (Fuchs) auch zu der vorliegenden eine Subvention aus dem van't-Hoff-Fonds der Niederländischen Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam zur Verfügung, wofür auch an dieser Stelle der wärmste Dank ausgesprochen sei.

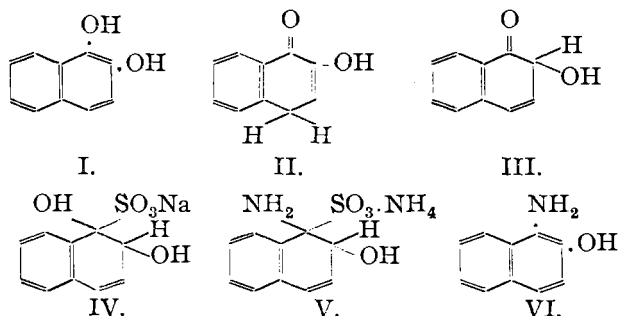
Brünn, Dtsch. Techn. Hochschule.

### 392. Walter Fuchs und Hanns Pirak: Über die Tautomerie der Phenole, VIII.: Dioxy-1.2-naphthalin<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 2. August 1926.)

1.2-Dioxy-naphthalin tritt mit Natriumbisulfit zu einer Verbindung zusammen, deren Entstehung und Verhalten am besten durch die Annahme erklärt wird, daß die Oxyverbindung in tautomerer Form als ungesättigtes cyclisches Monoketon reagiert hat. Diese Additionsverbindung ist durch Zusammentreten von 1 Mol. Salz mit 1 Mol. der organischen Substanz entstanden; Wasser-Abspaltung erfolgte hierbei, wie die Analysenzahlen beweisen, nicht. Die schweflige Säure in der Substanz ist gegen die Einwirkung von Mineralsäuren recht beständig; von Alkali wird sie leicht abgespalten, wobei sich auch Oxydationswirkungen zeigen.

1.2-Dioxy-naphthalin liefert auch mit Ammoniumbisulfit ein Additionsprodukt, welches Stickstoff und Schwefel in seinem Molekül enthält. Aus diesem Produkt entsteht bei geeigneter Aufarbeitung ein Aminonaphthol. Dasselbe Aminonaphthol erhält man auch, wenn man das aus Dioxy-naphthalin und Natriumbisulfit bestehende Additionsprodukt mit Ammoniak zersetzt. Dieses Aminonaphthol ließ sich in Form seines Benzoylderivates als Aminonaphthalin identifizieren.

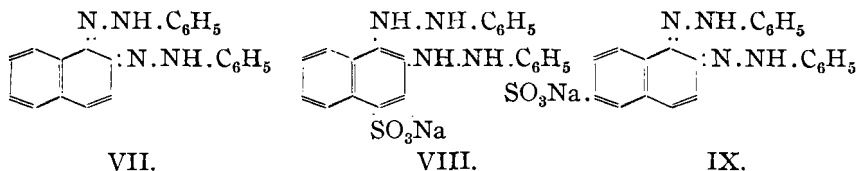


Durch diese Befunde sind sämtliche Zwischenprodukte festgestellt, welche bei der Verwandlung von Naphtholen in Naphthylamine eine Rolle

<sup>1)</sup> VII. Mitteilung voranstehend.

spielen. Es zeigt sich, daß das Dioxy-naphthalin I als Keton der Formel II oder III reagiert hat. Dadurch entstand zunächst — wir geben der Formel III den Vorzug — die Verbindung IV; diese läßt sich weiterhin in den stickstoffhaltigen Körper V verwandeln, welch letzterer endlich das Amino-naphthol VI ergibt.

Bei der Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf die Lösungen der isolierten Zwischenkörper IV und V, sowie auch auf die diese Körper enthaltenden Reaktionsgemische konnten wir meistens das Auftreten einer in gelben Nadelchen krystallisierenden Substanz beobachten, die sich allerdings nicht immer rein und niemals in guter Ausbeute fassen ließ. Wir erteilen dieser Substanz die Formel VII des Dihydrazons des  $\beta$ -Naphthochinons (des Osazons der Verbindung III) — sie könnte auch ein Dihydrazin sein — und weisen darauf hin, daß Analoga dieser neuen Verbindung in zwei von Bucherer beschriebenen Körpern zu erblicken sind. Bucherer erhielt durch Einwirkung von Phenyl-hydrazin und Natriumbisulfit auf 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure<sup>2)</sup> einen Körper, dem er die Konstitution VIII zuschreibt. Ferner stellte er auch die Verbindung IX her<sup>3)</sup>.



Wir möchten zum Schluß noch bemerken, daß eine Hauptschwierigkeit der vorliegenden Untersuchung in der leichten Veränderlichkeit des 1.2-Dioxy-naphthalins, sowie auch des Amino-naphthols lag. So verwandelt sich der Dioxykörper leicht in Dinaphthyl-dihydrochinon, welches selbst wieder ein leicht lösliches, dem Bisulfitprodukt des Dioxy-naphthalins ähnliches Additionsprodukt mit Natriumbisulfit liefert.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung der Ausgangsmaterialien.

Das käufliche Dioxy-1.2-naphthalin erwies sich als unbrauchbar. Zur Herstellung des Präparates bereiteten wir zunächst das Amino-2-naphthol-1 und oxydierten sodann dieses nach den Angaben der Literatur zum Chinon, welches weiterhin zum Dioxykörper reduziert wurde.

Zur Herstellung des Amino-2-naphthols-1 wurden 20 g Anilin in üblicher Weise diazotiert und diese Diazo-Lösung unter Kühlen und Rühren in eine frisch bereitete Lösung von 31 g  $\beta$ -Naphthol und 11 g Natron in 250 ccm Wasser eingetragen. Der gebildete Azokörper wird mit Zinn und Salzsäure reduziert, indem man die fein zerriebene Substanz und das Zinn allmählich in 300 ccm Salzsäure 1:1, welche in einer großen Schale zum Sieden erhitzt wurde, einträgt. Nach erfolgter Entfärbung filtriert man siedend heiß, bringt den Filter-Rückstand mit möglichst wenig siedend heißem Wasser in Lösung, filtriert neuerdings und vereinigt die beiden Filtrate. Man setzt noch 200 ccm konz. Salzsäure zu und läßt das salzsaure Amino-naphthol über Nacht krystallisieren.

<sup>2)</sup> J. pr. [2] **81**, 11 [1909].

<sup>3)</sup> J. pr. [2] **103**, 288 [1922].

Zum Nachweis des Amino-2-naphthols-1 eignet sich besonders sein nach Schotten und Baumann erhältliches Benzoylderivat. Dieses ist unlöslich in Alkali, enthält nur eine Benzoylgruppe und krystallisiert aus Alkohol farblos mit dem Schmp. 225° aus.

Das Amino-naphthol wurde nach den Angaben von Russig<sup>4)</sup> zum Chinon oxydiert und dieses sofort nach Liebermann und Jacobson<sup>5)</sup> unter Benutzung einer Arbeit von Paul<sup>6)</sup> reduziert. Die Ausbeute an Dioxy-naphthalin beträgt bestenfalls 50%. Das Dioxy-naphthalin schmilzt bei 60°. Verteilt man etwas Substanz in Wasser, welches etwas Schwefeldioxyd enthält, setzt einen Tropfen Eisenchlorid-Lösung von 4% und dann einen Tropfen Ammoniak oder Alkali zu, so entsteht eine blauviolette Färbung.

### 1.2-Dioxy-naphthalin und Natriumbisulfit.

10 g Dioxy-naphthalin wurden in eine Lösung eingetragen, welche durch Zersetzen von 10 g Na-Bicarbonat in 35 ccm Wasser mit gasförmiger schwefliger Säure gewonnen worden war, einige Kryställchen Zinnchlorür hinzugefügt und 72 Stdn. auf dem mäßig warmen Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde abgekühlt, filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit wenig Aceton extrahiert und die klare Aceton-Lösung im Vakuum verdunstet. Das gesuchte Additionsprodukt bildet den Rückstand. Es ist ein hellgelber bis gelblich-brauner Körper, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. Die wäßrige Lösung reduziert Silbernitrat und Ammoniummolybdat; sie gibt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung, die auf Zusatz von Natriumacetat blaugrün wird. Die Substanz ist hygroskopisch, leicht zersetzlich und bläht sich beim Verbrennen eigenartig auf.

0.0586 g Stbst.: 0.0976 g CO<sub>2</sub>, 0.0194 g H<sub>2</sub>O. — 0.1324 g Stbst.: 0.2197 g CO<sub>2</sub>, 0.0449 g H<sub>2</sub>O. — 0.1188 g Stbst.: 0.1072 g BaSO<sub>4</sub> (Carius). — 0.2357 g Stbst.: 0.1502 g BaSO<sub>4</sub> (Carius). — 0.1360 g Stbst.: 0.0366 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.1153 g Stbst.: 0.0316 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>SNa. Ber. C 45.45, H 3.4, S 12.12, Na 8.71.  
Gef. „ 45.42, 45.26, „ 3.7, 3.8, „ 12.34, 12.04, „ 8.53, 8.66.

Die wäßrige Lösung der Substanz verbraucht sowohl bei neutraler wie auch bei saurer Reaktion auch nach längerem Stehen nur sehr wenig Jodlösung. Dagegen wird durch Alkali bei 30 Min. langem Stehen in der Kälte alle schweflige Säure aus der Substanz abgespalten. Bei der Einwirkung von Brom nach Mc Ilhiney fand keine Substitution statt, dagegen waren 64.0% Brom addiert worden (ber. für eine Doppelbindung 60.6%).

### 1.2-Dioxy-naphthalin und Ammoniumsulfit.

10 g Dioxy-naphthalin wurden in eine Lösung, welche durch Einleiten von schwefliger Säure in 15 ccm Tisch-Ammoniak, Verdünnen auf 75 ccm und Hinzufügen von weiteren 5 ccm Tisch-Ammoniak bereitet worden war, eingetragen und 3 Tage auf dem Wasserbade gekocht. Sodann wurde filtriert, das Filtrat im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahiert. In dem festen Rückstand des Reaktionsgemisches konnte 1-Amino-naphthol-2 durch sein Benzoylderivat festgestellt werden. Die alkoholische Lösung hinterließ beim Abdampfen eine braune, sehr hygroskopische Substanz, welche bei sofortiger Analyse folgende Zahlen lieferte:

<sup>4)</sup> J. pr. [2] **62**, 30 [1900].

<sup>5)</sup> A. **211**, 58 [1882].

<sup>6)</sup> Z. Ang. **10**, 24 [1897].

0.2034 g Sbst.: 0.3453 g CO<sub>2</sub>, 0.1076 g H<sub>2</sub>O. — 0.1503 g Sbst.: 0.2491 g CO<sub>2</sub>, 0.0805 g H<sub>2</sub>O. — 0.1120 g Sbst.: 0.0986 g BaSO<sub>4</sub> (Liebig). — 0.1426 g Sbst.: 0.1267 g BaSO<sub>4</sub> (Carius). — 0.1000 g Sbst.: 7.9 ccm n<sub>10</sub>-Schwefelsäure (Kjeldahl). — 0.1502 g Sbst.: 11.8 ccm n<sub>10</sub>-Schwefelsäure (Kjeldahl).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ber. C 46.51, H 5.42, S 12.4, N 10.85.  
Gef. „ 46.30, 46.21, „ 5.92, 6.00, „ 12.1, 12.2, „ 11.0, 11.0.

Gegenüber Jodlösung verhält sich die Substanz wie der entsprechende Natriumkörper; in neutraler und saurer Lösung wird nur wenig Schwefeldioxyd abgespalten, dagegen wird in alkalischer Lösung bei 1-stdg. Stehen in der Kälte fast die gesamte schweflige Säure abgespalten. Bei der Einwirkung von Brom nach Mc Ilhiney wurde kein Brom substituiert, dagegen 61.7% Br addiert. Für eine Doppelbindung sind berechnet 62.2%.

#### Umwandlungen der Additionsprodukte.

Durch Einwirkung verd. Alkalien auf die wäßrigen Lösungen der Additionsprodukte gelangt man wieder zu den zugrundeliegenden Oxykörpern, welche in Form ihrer Benzoylderivate leicht nachgewiesen werden können. Doch sind die Ausbeuten infolge von Oxydationen bei diesem Verfahren schlecht. Besser ist es, verd. wäßrige Lösungen der Additionsprodukte mit der berechneten Menge Wasserstoffsperoxyd von 2% zu versetzen und sodann 1—2 Stdn. auf einem mäßig warmen Wasserbade zu digerieren. Sodann fügt man etwas Salzsäure zu und läßt erkalten. Das gebildete Dioxy-naphthalin bzw. Amino-naphthol wird wiederum als Benzoylderivat nachgewiesen.

Bei der Zersetzung des stickstoff-haltigen Produktes durch Alkali entsteht neben dem Amino-naphthol immer auch Dioxy-naphthalin. Das Natriumbisulfit-Produkt des Dioxy-naphthalins liefert seinerseits Amino-naphthol, wenn man es mit überschüssigem Ammoniak behandelt. Dieses Natriumbisulfit-Additionsprodukt des Dioxy-naphthalins läßt sich auch in ein Natrium und Stickstoff enthaltendes Zwischenprodukt verwandeln, wenn man es in der seinerzeit beschriebenen Apparatur<sup>7)</sup> mit trockenem Ammoniak-Gas behandelt. Hierbei wird Wasser abgespalten, welches quantitativ bestimmt wurde.

0.2958 g Sbst.: 0.0198 g H<sub>2</sub>O. — 0.5660 g Sbst.: 0.0393 g H<sub>2</sub>O.  
Ber. H<sub>2</sub>O 6.81. Gef. H<sub>2</sub>O 6.69, 6.95.

Dieses Zwischenprodukt liefert bei der Zersetzung mit Wasserstoffsperoxyd 1-Amino-naphthol-2.

#### Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf die Bisulfit-Produkte.

Gegenüber Phenyl-hydrazin zeigten die verschiedenen Bisulfit-Produkte anscheinend ein identisches Verhalten. Wenn ihre wäßrigen Lösungen mit Fischers Reagens versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurden, so fiel nach dem Erkalten ein in gelben Nadeln krystallisierendes Produkt aus, welches meist von Schmierern durchsetzt war, nicht selten aber auch völlig rein erhalten wurde. Die Ausbeute war gering. Die Substanz ist unlöslich in kalter Lauge und Säure, sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther, leicht löslich in Pyridin. Schmp. 211—212°.

0.1012 g Sbst.: 15 ccm N (16°, 740 mm).  
C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 16.50. Gef. N 16.72.

Brünn, Dtsch. Techn. Hochschule.

<sup>7)</sup> B. 55, 669 [1922].