

o-Amino-phenol.

2 g Subst. wurden durch Zugabe von 6–7 Tropfen Wasser mit 100 ccm äther. Diazomethan zur Reaktion gebracht. Die in Äther unlöslichen braunen Nebenprodukte bilden sich noch reichlicher als beim *p*-Amino-phenol. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers gingen 0.95 g (40% d. Th.) *o*-Anisidin bei 125–128° (6.5 mm) über. Die daraus dargestellte Acetyl-Verbindung schmolz bei 84° (Lit.: 84°).

Hrn. Dr. M. Ishidate, der die Versuche mit den Amino-phenolen in liebenswürdiger Weise ausgeführt hat, danken wir für seine Unterstützung.

Dem Fundusz Kultury Narodowej sprechen wir für die Gewährung eines Stipendiums unseren besten Dank aus.

235. Kurt Brass und Robert Patzelt: Über das 2.7.2'.7'-Tetraoxy-dinaphthyl-(1.1').

[Aus d. Institut für Organ.-chem. Technologie der Deutschen Techn. Hochschule Prag.]
(Eingegangen am 14. Mai 1937.)

Ebenso wie man β -Naphthol zu β -Binaphthol oxydieren kann¹⁾, so gelingt die Oxydation des technisch leicht zugänglichen 2.7-Dioxy-naphthalins zu dem entsprechenden Tetraoxy-dinaphthyl. Dabei verbraucht 1 Mol. Dioxy-naphthalin 1 Mol. EisenIII-chlorid. Für den ergiebigsten und besten Verlauf dieser Oxydation ist aber nicht nur die genaue Bemessung der Menge des Oxydationsmittels erforderlich, sondern es ist auch wesentlich, daß die Temperatur von 50° nicht überschritten wird, und daß in einem bestimmten Zeitpunkt Salzsäure zugesetzt wird. Hält man diese Bedingungen nicht ein, so stellen sich dunkelbraune, amorphe Oxydationsprodukte ein. Aus ihnen Tetraoxy-dinaphthyl herauszuholen ist uns nicht gelungen, trotzdem sie bei der Zinkstaubdestillation Perylen und etwas Naphthalin ergaben, ein Verhalten, das, wie später gezeigt wird, dem Tetraoxy-dinaphthyl entspricht²⁾.

Die strenge Einhaltung obiger Bedingungen führte immer zu krystallisiertem Tetraoxy-dinaphthyl in stets gleichbleibender Ausbeute. Das reinste und mit 2 Mol. Wasser krystallisierende Tetraoxy-dinaphthyl vom Schmp. 114° erhält man in einer Ausbeute von etwa 68% d. Th. Seine farblosen oder schwach gefärbten Krystalle zeichnen sich durch eine ungewöhnlich starke Lichtbrechung aus. Die wasserhaltige Verbindung verliert bei 105° das Krystallwasser und geht in die wasserfreie Verbindung vom Schmp. 214° über. Diese nimmt an der Luft wieder Wasser auf, höchstens aber nur 1 Mol. Für alle Formen ist eine gewisse Unbeständigkeit kennzeichnend, indem

¹⁾ A. P. Dianin, B. **6**, 1252 [1873]; H. Walder, B. **15**, 2166 [1882]; P. Julius, Chem. Industr. **10**, 97 [1887]; O. Eckstein, B. **38**, 3660 [1905]; R. Pummerer, E. Prell u. A. Rieche, B. **59**, 2166 [1926]; J. S. Trawkin, C. **1934** II, 1457.

²⁾ Auch die dehydrierende Kondensation von 2.7-Dioxy-naphthalin oder seines Dimethyläthers (E. Bamberger, A. **257**, 42 [1890]) mit Aluminiumchlorid führt zu amorphen, roten bis schwarzen Kondensationsprodukten. Aus diesen aber konnten wir nach umständlicher Reinigung reines 2.7.2'.7'-Tetraoxy-dinaphthyl isolieren. Schmp. 214°. Schmp. der Acetylverbindung 184°. Mischungen mit einwandfreien Substanzen ergaben beim Schmelzen keine Depressionen.

sie sich an der Luft, oder im Exsiccator, oder beim Behandeln in siedendem Wasser verfärben, und indem ihre wäßrigen farblosen Lösungen an der Luft oft blau bis grün werden³⁾. Mit der Verfärbung der Substanz ist jedoch keine Änderung des ursprünglichen Schmelzpunktes und der Elementarzusammensetzung verbunden. Tetraoxy-dinaphthyl ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich. Unlöslich ist es in den flüssigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Daß seine ätherische Lösung an der Luft allmählich grün bis dunkelbraun wird, ist wohl auf einen geringen Peroxydgehalt des Äthers zurückzuführen. Beim Erhitzen auf etwa 300^o zerfällt es in 2,7-Dioxy-naphthalin, ein Zerfall, der mit dem von Dianin beobachteten und von Walder bestätigten Zerfall von β -Binaphthol in β -Naphthol im Einklang steht¹⁾.

Mitteilungen über 2,7,2',7'-Tetraoxy-dinaphthyl sind im Schrifttum schon vorhanden. J. S. Joffe wurde ein Verfahren patentiert⁴⁾, wonach z. B. 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7) mit Ferrichlorid oxydiert und die erhaltene Sulfonsäure des 2,2'-Dioxy-dinaphthyls-(1,1') in der Alkalischmelze in Tetraoxy-dinaphthyl übergeführt wird. Weiter ist das patentierte Verfahren⁵⁾ zu erwähnen, das darin besteht, 2,7- oder 2,5-Dioxy-naphthalin in konz. wäßriger Lösung durch Oxydation mit Ferrichlorid bei gewöhnlicher oder bis zur Siedehitze erhöhter Temperatur in die entsprechenden Tetraoxy-dinaphthyle umzuwandeln⁶⁾.

Über die Menge des Ferrichlorids sowie über die Ausbeute und die Eigenschaften des 2,7,2',7'-Tetraoxy-dinaphthyls werden keine Angaben gemacht. Die in einer späteren Veröffentlichung von J. S. Joffe mit J. W. Gratschew und N. D. Gordonow⁷⁾ enthaltenen Angaben aber decken sich nicht mit unseren Feststellungen. Zwar wird dort der Schmelzpunkt des Dihydrates mit 114,5^o (wir finden 114^o), der Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung jedoch mit 151—152^o angegeben, während er nach unserer Beobachtung 214^o beträgt und dem Monohydrat ein Erweichungspunkt von 150—152^o eigen ist. Ferner behaupten die Verff., daß von den 4 Hydroxylgruppen des Tetraoxy-dinaphthyls nur zwei acetylierbar seien. Wir aber fanden, daß die 4 Hydroxylgruppen vollkommen gleichartig sind. Wir erhielten kristallisierte, durch scharfe Schmelzpunkte gekennzeichnete Tetraäcyloxyverbindungen und einen Tetramethyläther. Auch diese Derivate fallen auf durch die starke Lichtbrechung ihrer Krystalle. Der Tetramethyläther besitzt überdies einen obstartigen Geruch, ähnlich demjenigen des Dimethyläthers des 2,7-Dioxy-naphthalins und löst sich wie dieser⁸⁾ in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Tetraoxy-dinaphthyl kuppelt mit einem Überschuß von Diazoniumsalz (2 Mol.) sehr leicht in der Stellung 8 zu einem roten Monoazofarbstoff. Die Kuppelung mit 1 Mol. Diazoniumsalz ist nur unvollständig. Bringt

³⁾ Ähnliches Verhalten des 2,7-Dioxy-naphthalins siehe R. Ebert u. V. Merz, B. **9**, 592 [1876]. ⁴⁾ Russ. Pat. 31019 v. 4. 7. 1932 (C. **1934** I, 2491).

⁵⁾ Russ. Pat. 32500 v. 4. 7. 1932 (C. **1934** II, 2287).

⁶⁾ Das gleiche bimolekulare Oxydationsverfahren dehnte übrigens Joffe aus auf β -Oxy-naphthoesäure und ihr Anilid (Russ. Pat. 33150 v. 7. 12. 1932 [C. **1934** II, 2287]) sowie, zur allgemeinen Darstellung von Dioxy-diarylen, auch auf Oxyderivate des Phenanthrens, Anthracens und Acenaphthens (Russ. Pat. 33154 v. 7. 12. 1932 [C. **1934** II, 2287]).

⁷⁾ C. **1935** I, 390.

⁸⁾ H. Kauffmann, B. **35**, 1321 [1902].

man einen sehr bedeutenden Überschuß von Diazoniumsalz (6 Mol.) zur Einwirkung, so erhält man nach langer Zeit einen Disazofarbstoff. Tetraoxy-dinaphthyl vermag also sowohl in der Stellung 8 als auch in der Stellung 8' zu kuppeln. Joffe und seine Mitarbeiter erhielten durch Titration einer Lösung von Tetraoxy-dinaphthyl mit diazotiertem *p*-Nitranilin einen roten Monoazofarbstoff.

Naheliegender ist es, mit Hilfe von Aluminiumchlorid den Übergang von Tetraoxy-dinaphthyl zu Tetraoxy-perylen zu versuchen. Auch beweisen zahlreiche Arbeiten⁹⁾, daß das nahe verwandte β -Dinaphthol bzw. sein Dimethyläther dem *peri*-Ringschluß mittels Aluminiumchlorids zugänglich ist. In neuerer Zeit ließen sich J. S. Joffe und J. W. Gratschew ein Verfahren patentieren¹⁰⁾ zur Darstellung von Tetraoxy-perylen durch Erhitzen von 2.7.2'.7'-Tetraoxy-dinaphthyl oder seiner Aluminium-, Blei-, Zink-, Magnesium- und Erdalkalisalze mit Aluminiumchlorid. Leider finden sich in dieser Patentschrift keine genauen Angaben über das Verfahren und keinerlei Angaben über die Eigenschaften des Tetraoxy-perylen. Eine nähere Untersuchung dieser Reaktion haben wir noch nicht beendet.

Die Zinkstaubdestillation von 2.7.2'.7'-Tetraoxy-dinaphthyl ergab vorwiegend Perylen und sehr wenig Naphthalin, dagegen kein Dinaphthyl. Die Perylenmenge betrug 30% der aus dem angewandten Tetraoxy-dinaphthyl theoret. möglichen Menge. Es ist sehr bemerkenswert, daß bei der Zinkstaubdestillation dieses Polyoxy-dinaphthyls kein Dinaphthyl gebildet wird. Joffe und Mitarbeiter⁷⁾, die bei der Zinkstaubdestillation ihres Tetraoxy-dinaphthyls gleichfalls 30% Perylen und kein Dinaphthyl erhielten, wollen dies mit einer pyrogenen Zersetzung von Tetraoxy-dinaphthyl erklären, die schon bei 210—220° eintreten soll. Es steht aber fest, daß Tetraoxy-dinaphthyl bei 214° einwandfrei und unzersetzt schmilzt. Weiterhin haben wir in mehreren Versuchen festgestellt, daß bei der „Zinkstaubdestillation“ von Dinaphthyl-(1.1') und von Perylen diese Kohlenwasserstoffe unversehrt zurückerhalten werden. Damit ist erwiesen, daß Perylen und Naphthalin in der Zinkstaubdestillation von Tetraoxy-dinaphthyl nicht über die Zwischenstufe Dinaphthyl entstanden sein konnten und daß auch die Bildung von Naphthalin durch Zerfall des Perylens in der Zinkstaubdestillation auszuschließen ist.

Zur weiteren Überprüfung dieser Frage unterwarfen wir 3.4.3'.4'-Tetraoxy-dinaphthyl-(1.1') und seine Acetylverbindung¹¹⁾ der Zinkstaubdestillation. Sie führte zu Dinaphthyl-(1.1') neben sehr wenig Naphthalin. Perylen hatte sich nicht gebildet. Auch bei der Zinkstaubdestillation

⁹⁾ A. Zinke u. R. Dengg, Monatsh. Chem. **43**, 125 [1922]; A. Zinke u. F. Hanselmayer, Monatsh. Chem. **45**, 231 [1924]; s. a. A. Zinke, Engl. Pat. 165770 u. 165771 v. 14. 2. 1921 (C. **1921** IV, 1009); H. Pereira, Dtsch. Reichs-Pat. 390619 u. 391825 v. 20. 4. 1921; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **14**, 480/481 [1926]; F. Bensa, Dtsch. Reichs-Pat. 428240 v. 27. 6. 1922; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **15**, 774 [1928]; A. Zinke, F. Stimler u. E. Reuß, Monatsh. Chem. **64**, 415 [1934]; H. Pereira, Dtsch. Reichs-Pat. 394437 v. 11. 1. 1922; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **14**, 482 [1926]; A. Corbellini u. G. Aymar, C. **1928** II, 146; A. Zinke u. K. J. von Schießl, Monatsh. Chem. **67**, 196 [1936].

¹⁰⁾ Russ. Pat. 31021 v. 4. 7. 1932 (C. **1934** I, 2656).

¹¹⁾ J. Stenhouse u. Ch. E. Groves, A. **194**, 208 [1878]; F. Straus, O. Bernouilly u. P. Mautner, A. **444**, 165 [1925]; s. a. Beilstein, 4. Aufl., Bd. VII, S. 901 [1925].

des diesem Tetraoxy-dinaphthyl entsprechenden Dichinons wird Dinaphthyl-(1.1') neben etwas Naphthalin erhalten¹²⁾.

Demnach verhält sich das in den 2.7-Stellungen hydroxylierte Dinaphthyl bei der Zinkstaubdestillation anders als das in den 3.4-Stellungen hydroxylierte. Vielleicht verursacht in dem ersteren die Nähe der Substituenten zu den Stellungen 8 und 8' eine Lockerung der Wasserstoffatome in diesen Stellungen und das während der Zinkstaubdestillation gebildete und wahrscheinlich sehr aktive Zinkoxyd tritt dehydrierend auf, wodurch es zur Bildung von Perylen kommt. Allerdings wird nebenher in beiden Tetraoxy-dinaphthylen die Dinaphthyl-Bindung bei der Zinkstaubdestillation gesprengt und derart Naphthalin gebildet. Darin aber ist nichts außergewöhnliches zu erblicken, weil z. B. 2.7.2'.7'-Tetraoxy-dinaphthyl ohne Zinkstaub schon bei 270° in 2.7-Dioxy-naphthalin zerfällt.

Uns interessierte schließlich die noch unbekannte Absorption der Tetraoxy-dinaphthyle im ultravioletten Bereich. Wir haben daher die UltraviolettabSORption des 2.7.2'.7'- und des 3.4.3'.4'-Tetraoxy-dinaphthyls spektrophotometrisch gemessen. Diese Kurven sind wiedergegeben für das erstere durch Abbild. 1 und für die Tetraacetyl-Verbindung des letzteren durch Abbild. 2. Die Kurve 1 zeigt ein Maximum der Extinktion bei 303 μ ($\log \epsilon = 3.97$), ein Minimum bei 260.5 μ ($\log \epsilon = 3.67$) und ein zweites Maximum bei 232 μ ($\log \epsilon = 5.04$). Kurve 2 zeigt ein Maximum bei 288 μ ($\log \epsilon = 4.08$) und ein Minimum bei 261 μ ($\log \epsilon = 3.84$). Die Extinktionskurve 2 ist gegenüber 1 lediglich etwas in das kurzwelligere Gebiet des Ultravioletts verschoben, eine Bandenverschiebung, wie sie häufig beobachtet wird und vielleicht auf Solvatation zurückgeführt werden kann. Aber der Verlauf der Kurven 1 und 2 und ihr Vergleich mit der von M. Pestemer und J. Cecelsky veröffentlichten Absorptionskurve von Dinaphthyl-(1.1')¹³⁾ bestätigen die Dinaphthyl-Natur beider Oxyverbindungen.

Beschreibung der Versuche¹⁴⁾.

2.7.2'.7'-Tetraoxy-dinaphthyl-(1.1').

Das verwendete kryst. 2.7-Dioxy-naphthalin¹⁵⁾ war 97.4-proz., Schmp. 185°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser unabänderl. Schmp. 186°. Im Schrifttum¹⁶⁾ finden sich auch andere Schmelzpunkte. Es verbraucht 1 Mol. 2.7-Dioxy-naphthalin (160 g) 1 Mol. Ferrichlorid (270.31 g). Daher benötigen 10 g Dioxy-naphthalin 16.88 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Diese waren enthalten in 148.33 ccm einer Stammlösung, die durch Auflösen von 120 g techn. Ferrichlorid in Wasser und Auffüllen der Lösung zu 1 l bereitet war. Ihre Titration mit Permanganat¹⁷⁾ ergab einen Gehalt von 113.79 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

¹²⁾ O. Korn, B. 17, 3019 [1884].

¹³⁾ Monatsh. Chem. 59, 113 [1932].

¹⁴⁾ Näheres über die Versuche und weiteres Analysenmaterial in der Dissertat. R. Patzelt, Prag, Dtsch. Techn. Hochschule 1936.

¹⁵⁾ Das Dioxy-naphthalin war liebenswürdigerweise von der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen, zur Verfügung gestellt, wofür der herzlichste Dank ausgesprochen wird.

¹⁶⁾ R. Ebert u. V. Merz, B. 9, 609 [1876], 186°; A. Weber, B. 14, 2208 [1881], 184—185°; A. Clausius, B. 23, 520 [1890], 190°; H. Bünzly u. H. Decker, B. 38, 3272 [1905], 184°; O. Fischer u. W. Kern, Journ. prakt. Chem. [2] 94, 34 [1916].

¹⁷⁾ C. Reinhardt, Stahl u. Eisen 4, 709 [1884] u. Chem.-Ztg. 13, 323 [1889].

10 g 2.7-Dioxy-naphthalin (Schmp. 185⁰) werden unter Erwärmen in 550 ccm Wasser gelöst, die Lösung auf 50⁰ abgekühlt und 150 ccm (theoret. 148.3 ccm) der Eisenchlorid-Stammlösung allmählich zugegeben. Es bilden sich zunächst blaue Schlieren, die bald dunkelgrün werden. Die Lösung wird dann olivgrün und trübt sich milchig. Sobald sie gelb geworden ist, werden 20 ccm konz. Salzsäure zugegeben. Man mischt gut durch und läßt 24 Stdn. stehen. Jetzt beginnt die Krystallisation, und zwar stets an der Oberfläche der Lösung. Das ganze Oxydationsprodukt wird in Blättchen, die sternförmig verwachsen sind, abgeschieden. Ausb. an Rohprodukt 10,62 g. Krystallisiert man mehrmals aus Schwefeldioxyd enthaltendem Wasser (Tierkohle) um, so erhält man die reine, farblose Verbindung mit 2 Mol. Krystallwasser vom Schmp. 114⁰. Ausb. 67.7% d. Th. Die Krystalle zeichnen sich durch eine ungewöhnliche und auffallend starke Lichtbrechung aus. Oft ist die reine Substanz aber auch rosa, hellgrau oder hellbraun, ohne daß der Schmelzpunkt ein anderer wäre.

0.1365 g Sbst. (lufttrocken): 0.3390 g CO₂, 0.0608 g H₂O.

C₂₀H₁₄O₄ + 2 H₂O. Ber. C 67.79, H 5.08. Gef. C 67.73, H 4.98.

Die lufttrockne Substanz verliert bei 105⁰ das Krystallwasser, wird braun und schmilzt bei 214⁰.

0.1947, 0.1826 g Sbst. verloren 0.0200, 0.0195 g.

Ber. 2 Mol. H₂O = 10.17%. Gef. 1.97, 2.10 Mol. H₂O = 10.01, 10.68%.

0.1231 g Sbst. (bei 105⁰ getrocknet): 0.3405 g CO₂, 0.0528 g H₂O.

C₂₀H₁₄O₄. Ber. C 75.47, H 4.40. Gef. C 75.44, H 4.80.

Wird die wasserfreie braune Verbindung in wenig wasserfreiem Äther gelöst und die Lösung vorsichtig mit Petroläther oder Normalbenzin (Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin) versetzt, so krystallisiert sie in farblosen, feinen Nadeln wieder aus. Schmp. 214⁰. Auch ihre Mischung mit der braunen Verbindung schmilzt bei 214⁰.

0.1436 g Sbst.: 0.3977 g CO₂, 0.0618 g H₂O. — 0.3271 g Sbst. in 22.245 g Aceton (K = 17.1) gaben 0.08^o Siedepunktserhöhung.

C₂₀H₁₄O₄. Ber. C 75.47, H 4.40, Mol.-Gew. 318.

Gef. „ 75.53, „ 4.28, „ 314.

Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man aus der wasserfreien Substanz vom Schmp. 214⁰ die Substanz mit 2 Mol. Wasser vom Schmp. 114⁰ wieder zurück. Dabei ist unnötig langes Sieden möglichst zu vermeiden. Wäßrige Lösungen verändern beim längeren Stehenlassen an der Luft ihre Farbe; sie werden hellblau, dunkelblau, mitunter olivgrün. Durch saures Natriumsulfit erreicht man Entfärbung. Auch die farblosen Krystalle werden nach einiger Zeit rosa bis bräunlich, auch hellblau bis hellgrau.

An der Luft nimmt die Verbindung vom Schmp. 214⁰ nur 1 Mol. Wasser wieder auf und zeigt dann den Erweichungspunkt 150—152⁰.

0.1138, 0.9923 g braune Sbst. haben aufgenommen 0.006, 0.0655 g bzw. 5.27, 6.6% bzw. 0.93, 1.17 Mol. H₂O.

0.1429 g Sbst.: 0.3731 g CO₂, 0.0628 g H₂O.

C₂₀H₁₄O₄ + H₂O. Ber. C 71.43, H 4.76. Gef. C 71.21, H 4.92.

0.2147, 0.1894 g farblose Sbst. haben aufgenommen 0.0113, 0.0105 g bzw. 5.26, 5.54% bzw. 0.93, 0.98 Mol. H₂O.

0.1329 g Sbst.: 0.3475 g CO₂, 0.0596 g H₂O.

C₂₀H₁₄O₄ + H₂O. Ber. C 71.43, H 4.76. Gef. C 71.38, H 5.02.

Beläßt man die wasserhaltige, fein zerriebene Substanz vom Schmp. 114° bis zur Gewichtskonstanz im evakuierten Schwefelsäure-Exsiccator, so führt dies ebenfalls zum Monohydrat vom Erweichungspunkt 150—152°. Wird das Monohydrat bei 105° getrocknet, so gibt es sein Krystallwasser (1 Mol.) wieder ab¹⁴).

Tetraoxy-dinaphthyl ist in siedendem Wasser viel schwerer löslich als 2.7-Dioxy-naphthalin. Es ist leicht löslich in Äthylalkohol, Methanol, Aceton, Äther (mit schwacher grüner Fluorescenz), Pyridin und Eisessig, schwer löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Monochlorbenzol und Nitrobenzol. Es ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Normalbenzin, Petroläther und Ligroin. Alkali (1:10) löst es leicht mit gelber Farbe; die Lösung wird beim Aufbewahren an der Luft bald grün. Die gleiche Farbänderung zeigt eine ätherische Lösung an der Luft. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe. Tetraoxy-dinaphthyl zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt bei gewöhnlichem Druck. Es tritt dabei ein stechender phenolischer Geruch, Verharzung und Verkohlung auf. Das hellrote bei 260—280° übergehende, schuppig erstarrende Destillat, 2-mal aus Wasser (Tierkohle) umkrystallisiert, schmilzt bei 186°. Mit reinem 2.7-Dioxy-naphthalin gemischt, bleibt der Schmp. bei 186°.

Tetraacetyl-Verbindung: 2 g Tetraoxy-dinaphthyl (Schmp. 114°) in 30 ccm Eisessig lösen, 30 ccm Essigsäure-anhydrid und 3 g wasserfreies Natriumacetat zugeben und das Gemisch 1 Stde. zum Sieden erhitzen. Aus Eisessig, Benzol oder Äthylalkohol stark lichtbrechende Krystalle vom Schmp. 184°. Ausb. 80% d. Th. Unlöslich in kaltem und heißem Wasser und in Alkali. Leicht löslich in Äther; die Lösung fluoresciert schwach. In den übrigen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Das gleiche Acetyl-derivat wird auch beim Acetylieren des wasserfreien Tetraoxy-dinaphthyls vom Schmp. 214° erhalten.

0.1326 g Sbst.: 0.3363 g CO₂, 0.0533 g H₂O. — 0.1987 g Sbst.: 16.26 ccm $n_{D,10}^{\circ}$ -NaOH.

C₂₈H₂₂O₈ = C₂₀H₁₀O₄(COCH₃)₄. Ber. C 69.14, H 4.53, COCH₃ 35.39.

Gef. „ 69.17, „ 4.50, „ 35.19.

Tetrabenzoyl-Verbindung: Tetraoxy-dinaphthyl (Schmp. 114°) in 25-proz. Kalilauge lösen und unter Schütteln mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid tropfenweise versetzen. Aus Eisessig, aus Aceton oder aus einem Gemisch Alkohol-Aceton (2:1) farblose körnige Krystalle oder feine Nadelchen. Ausb. 47% d. Th. Beide Krystallarten zeigen starke Lichtbrechung und einen Schmp. von 242.5°. Das gleiche Benzoylderivat erhält man durch Benzoylieren des wasserfreien Tetraoxy-dinaphthyls (Schmp. 214°).

0.1249 g Sbst.: 0.3587 g CO₂, 0.0437 g H₂O.

C₄₈H₃₀O₈ = C₂₀H₁₀O₄(CO.C₆H₅)₄. Ber. C 78.47, H 4.09. Gef. C 78.32, H 3.92.

Tetramethyläther: Eine konz. Lösung von Tetraoxy-dinaphthyl in Methanol wird mit Dimethylsulfat (20% Überschuß) versetzt und auf das siedende Wasserbad gestellt. Danach wird tropfenweise so lange Natronlauge (1:5) zugegeben, bis die alkalische Reaktion bestehen bleibt. Man beläßt noch 1 Stde. auf dem Wasserbade. Der Methyläther beginnt bald in gelben Flocken auszufallen. Abwechselnd aus Methanol, Äthylalkohol und Eisessig umkrystallisiert, farblose glitzernde Blättchen, die einen schwachen

obstartigen Geruch¹⁸⁾ besitzen. Schmp. 150°. Ausb. 63% d. Th. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, unlöslich in heißem Wasser und in Alkali. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe. Das gleiche Derivat wird beim Methylieren des wasserfreien Tetraoxy-dinaphthyls (Schmp. 214°) erhalten.

0.1422 g Sbst.: 0.4006 g CO₂, 0.0776 g H₂O. — 0.0868 g Sbst.: 0.2188 g AgJ.

C₂₄H₂₂O₄ = C₂₀H₁₀(OCH₃)₄. Ber. C 77.01, H 5.88, OCH₃ 33.16.

Gef. „ 76.83, „ 6.08, „ 33.27.

Kupplung mit Diazoverbindungen: Es wurden zunächst auf 1 Mol. Tetraoxy-dinaphthyl 2 Mol. diazotiertes *p*-Nitranilin einwirken gelassen. 0.28 g *p*-Nitranilin in 8 ccm Salzsäure (1:1) gelöst, mit einer wäßrigen Lösung von 0.14 g Natriumnitrit versetzt. Die Diazoniumlösung floß langsam zur grünen soda-alkalischen Lösung von 0.32 g Tetraoxy-dinaphthyl. Abstumpfen mit Natriumacetat-Lösung. 20 Min. stehen lassen. Aus der schwach sauren Lösung fiel der rote Monoazo-Farbstoff aus. Er wurde mehrmals mit siedender Salzsäure (1:10) behandelt, mit heißem Wasser gewaschen und aus Alkohol in hellroten Krystallen, aus Eisessig in grünschillernden Blättchen erhalten. (Der mit *m*-Nitranilin erhaltene Farbstoff war braun.)

0.1658 g Sbst.: 13 ccm N (16°, 749 mm).

C₂₆H₁₇O₆N₃. Ber. N 8.99. Gef. N 9.06.

Er ist in konz. Schwefelsäure und in konz. Salzsäure mit violetter Farbe löslich und löst sich in Alkali (1:10) leicht mit dunkelbrauner Farbe.

Läßt man auf 1 Mol. Tetraoxy-dinaphthyl 6 Mol. diazotiertes *p*-Nitranilin 16 Stdn. einwirken, so erhält man einen roten Disazo-Farbstoff. 0.84 g *p*-Nitranilin, 24 ccm Salzsäure (1:1), 0.42 g Natriumnitrit. Gearbeitet wurde wie bei der Herstellung des Monoazofarbstoffes. Nach dem Abstumpfen mit Natriumacetat-Lösung ließ man 16 Stdn. stehen. Nun wurde durch Ansäuern der Farbstoff gefällt und durch verd. siedende Salzsäure und schließlich durch siedendes Wasser gereinigt. In kryst. Form konnte er nicht erhalten werden.

0.1558 g Sbst.: 19 ccm N (18°, 758 mm).

C₃₂H₂₀O₈N₆. Ber. N 13.64. Gef. N 14.03.

Alle diese Farbstoffe zeigen die gleichen Eigenschaften und erzeugen auf Wolle die gleichen roten, nachchromiert braunen Färbungen. Acetat-kunstseide wird im sauren Bade dunkelorange gefärbt.

Zinkstaubdestillationen.

2.7.2'.7'-Tetraoxy-dinaphthyl-(1.1'): Die innige Mischung von 16 g Tetraoxy-dinaphthyl (Schmp. 214°) mit 160 g Zinkstaub wurde in ein Rohr eingefüllt; 20 g Zinkstaub wurden vorgelegt. Wir erhitzen das Rohr nach und nach bis zu dunkler Rotglut und beließen 1 Stde. bei dieser Temperatur. Das in einem Kölbchen gesammelte Destillat (4 g = 31% d. Th.) war braunrot und roch nach Naphthalin. Eine geringe Menge von weißen Krystallblättchen wurde aus dem Kolbenhals herausgeholt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 80°. Schmp. der Mischung mit reinem Naphthalin zeigte keine Depression. Das übrige, die Hauptmenge des Destillates, wurde mehrmals umkrystallisiert und ergab aus Toluol die für Perylen charakte-

¹⁸⁾ H. Bünzly u. H. Decker, l. c., stellen den gleichen Geruch bei dem Dimethyläther des 2.7-Dioxy-naphthalins fest.

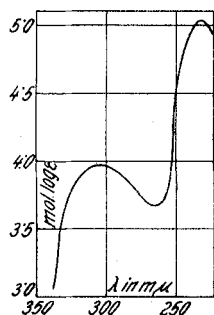
ristischen Blättchen vom Schmp. 264°. Das Pikrat¹⁹⁾ zeigte den Schmp. 221°. Dinaphthyl-(1.1') konnte nicht gefunden werden.

3.4.3'.4'-Tetraoxy-dinaphthyl-(1.1'): Es wurde nach der schon erwähnten Methode¹¹⁾ aus β -Naphthochinon über das blauschwarze Dichinhydron dargestellt, indem man letzteres mit schwefliger Säure reduzierte. Fleischfarbene, stark verfilzte Nadeln. Schmp. 207°. Auch dieses ursprünglich farblose Polyoxy-dinaphthyl verändert sich bald an der Luft oder im Exsiccator und wird braun, ohne daß der Schmelzpunkt sich ändert. Zum Unterschied von dem wasserlöslichen 2.7.2'.7'-Derivat ist aber dieses Tetraoxy-dinaphthyl in Wasser unlöslich. Durch Acetylierung auf übliche Art erhielten wir seine Tetraacetyl-Verbindung vom Schmp. 165°.

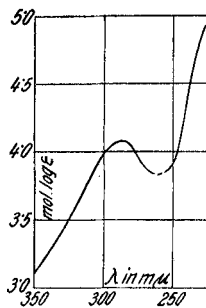
10 g Tetraoxy-dinaphthyl gemischt mit 100 g Zinkstaub gaben 1.23 g Destillat, das aus einer geringen Menge farbloser Krystallblättchen und einem hellgelben Hauptprodukt bestand. Wir sonderten die farblosen Krystalle ab und konnten sie nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als Naphthalin identifizieren. Das gelbe Hauptprodukt wurde mehrmals abwechselnd aus Benzol und aus Alkohol umkrystallisiert. Hellgelbe Nadeln von Dinaphthyl-(1.1') vom Schmp. 154°. Es löste sich nicht in kalter konz. Schwefelsäure, die dabei farblos blieb. Perylen konnte nicht gefunden werden. Das Acetylderivat lieferte bei der Zinkstaubdestillation unter den gleichen Bedingungen das gleiche Ergebnis.

Spektrophotometrische Messungen: Wir benutzten den Spektrograph für Chemiker von Zeiss, mit Kondensorprisma von Hüfner, Küvettensatz von Scheibe (Schichtdicken 0.1—10 cm in logarithmischer Abstufung) und rotierendem Sektor²⁰⁾. Als Lichtquelle diente der elektrische Funke zwischen Wolfram-Elektroden, deren Entfernung 2 mm beträgt. Stromstärke 4 Amp. Spaltbreite 0.03 mm.

2.7.2'.7'-Tetraoxy-dinaphthyl (Abbild. 1). Verwendet wurde die aus Wasser krystallisierte Verbindung mit 2 Mol. Krystallwasser, im reinsten Zustand, Schmp. 114°, in einer 10⁻⁴ molaren Lösung (0.0035 g in 100 ccm) in absol. Alkohol.



Abbild. 1.



Abbild. 2.

3.4.3'.4'-Tetraacetoxy-dinaphthyl-(1.1') (Abbild. 2). Verwendet wurde eine 10⁻⁴ molare Lösung (0.0047 g reinste krystallisierte Substanz vom Schmp. 165° in 100 ccm) in absol. Alkohol.

¹⁹⁾ K. Brass u. E. Tengler, B. **64**, 1650 [1931].

²⁰⁾ Carl Zeiß, Jena, Gebrauchsanweisung, Spektrograph für Chemiker, Meß 452/III. Diesen Apparat stellte uns Hr. Prof. Hüttig, Vorstand des Instituts für anorgan. u. analyt. Chemie unserer Hochschule, für die Versuche bereitwilligst zur Verfügung; wir sind ihm sehr zu Dank verpflichtet.