

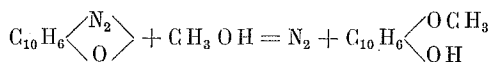
Zur Kenntniss des 1,2-Naphtalendiazooxyds.

Von

Eug. Bamberger und S. Wildi.

Im Anschluss an früher¹⁾ veröffentlichte Studien über das 1,2-Naphtalendiazooxyd haben wir auch das Verhalten dieser Substanz gegen methylalkoholisches Kali untersucht und gefunden, dass dieselbe dadurch unter Stickstoffentwicklung in ein Gemenge von β -Naphtohydrochinonmonomethyläther, β -Naphtol und β - β -Dinaphtol zerlegt wird.

Das erstgenannte Phenol — das Produkt einer alkoholytischen Spaltung —



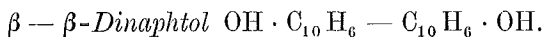
geht in ähnlicher Weise aus dem Diazooxydher vor, wie etwa Estersäuren aus Säureanhydriden unter der Einwirkung von Alkoholen. Die beiden andern Produkte, β -Naphtol und β - β -Dinaphtol, verdanken ihre Entstehung der Reduktionswirkung des methylalkoholischen Kalis.

30 gr Naphtalendiazooxyd wurden in 6 Portionen zu je 5 gr mit je 100 cm³ zehnprozentigen, methylalkoholischen Kalis auf kochendem Wasserbad erhitzt. Die Farbe der zunächst grünbraunen Lösung geht unter gleichzeitiger, lebhafter Stickstoffentwicklung im Verlauf anderthalbstündigen Erhitzens durch Braun und Grün in Stahlblau über, um beim Erkalten in Rubinrot umzuschlagen. Die aus den sechs einzelnen Operationen vereinigten Lösungen werden, nachdem der grösste Teil des Holzgeists durch Destillation,

¹⁾ D. Zeitschr. 48 (1898), 327.

der Rest durch Abdunstenlassen entfernt ist, mit normaler Natronlauge versetzt und ausgeäthert; da der geringe Aetherrückstand sich bis auf wenig Harz ebenfalls als alkalilöslich erwies, so wurde er in Aetzlauge aufgenommen und der übrigen Natronlösung hinzugefügt.

Dieser Flüssigkeit können die drei oben genannten Phenole durch Aussäuern und Ausäthern entzogen werden; sie hinterbleiben nach Entfernung des Lösungsmittels als dickes, allmählich erstarrendes Oel, welches beim Anreiben mit wenig lauwarmem Benzol das Dinaphtol zum grössten Teil abscheidet, während die beiden andern Phenole in Lösung gehen.



Die nach dem Erkalten der Benzollösung (A) abgesaugten Krystalle können durch Umlösen aus viel kochendem Benzol oder besser Xylol (von welchem geringere Mengen ausreichen) unschwer gereinigt werden. Lange, seidenglänzende, verfilzte, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt $199,5^{\circ}$ — 200° , in siedendem Benzol mässig leicht, sehr schwer in kaltem, kaum in Wasser, ganz leicht in Alkohol, Aether und wässrigen Alkalien löslich. Ferrichlorid ruft in der konzentriert alkoholischen Lösung eine schwach grasgrüne Färbung hervor, welche beim Erwärmen sofort, in der Kälte nach kurzem Stehen in gelb umschlägt.

$$\begin{aligned} 0,0725 \text{ gr} &- 0,2232 \text{ gr CO}_2 - 0,0344 \text{ gr H}_2\text{O} \\ (\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH})_2. & \text{ Ber.: C} = 83,92 \quad \text{H} = 4,90 \\ & \text{Gef.: C} = 83,96 \quad \text{H} = 5,27 \end{aligned}$$

Obwohl Kaufmann den Schmelzpunkt des $\beta - \beta$ -Dinaphtols $4,5^{\circ}$ niedriger fand, als wir denjenigen unseres Präparates, zweifeln wir nicht an der Identität¹⁾ beider — um so weniger, als der von uns beobachtete Schmelzpunkt ebenfalls anfangs bei 195° lag und sich erst durch wiederholte Krystallisation auf die oben bezeichnete Höhe bringen liess.

¹⁾ Kaufmann giebt zwar an, dass die Lösung seines Dinaphtols durch Ferrichlorid nicht gefärbt werde, allein die von uns beobachtete hell grasgrüne Färbung wird, wenn man nicht ziemlich konzentrierte alkoholische Lösung verwendet, leicht übersehen.

Nachdem aus den Xylolfiltraten das darin noch vorhandene Dinaphтол nach Möglichkeit herausgebracht ist, vereinigt man die schliesslich verbleibende Mutterlauge mit der oben als A bezeichneten Benzollösung.

Naphthydrochinonmonomethyläther $C_{10}H_6$ $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$ und β -*Naphtol*.

Wie sich nach längerer Untersuchung herausgestellt hat, besteht der Rückstand von A aus einem Gemisch der in der Ueberschrift bezeichneten Substanzen. Man destilliert sie zunächst mit Wasserdampf, um sie auf diese Weise von harzigen Bestandteilen und geringen Mengen noch beigemengten Dinaphтols abzutrennen. Im Destillat scheiden sich in reichlicher Menge silberweise, atlasglänzende Schüppchen ab, welche mit den im Kondenswasser gelöst bleibenden und mittels Aether leicht zu sammelnden Partien vereinigt werden. Nachdem alle Versuche, dies Gemenge mit Hilfe von Lösungsmitteln oder durch abgestufte Dampfdestillation zu zerlegen, gescheitert waren, fanden wir schliesslich im wässrigen Ammoniak ein nicht gerade befriedigendes, aber immerhin anwendbares Scheidungsmittel. Man löst das Gemisch der Phenole in heissem Ammoniak, filtriert — wenn nötig — von ganz geringen Verunreinigungen ab und erhält beim Erkalten einen Krystallanschuss, in welchem der Methyläther des Naphthydrochinons so angereichert ist, dass derselbe nun durch Anwendung geeigneter Lösungsmittel rein erhalten werden kann. Wir liessen zunächst eine fraktionierte Dampfdestillation, dann Krystallisationen aus kochendem Ligroin und aus Wasser nachfolgen. Durch öftere Wiederholung der letzten zwei Operationen gelangt man schliesslich zu einer Substanz, welche sich vollkommen einheitlich und zwar als ein Monomethyläther des Naphthydrochinons erwies.

Derselbe krystallisiert aus schnell erkaltendem Ligroin in silberweissen, perlmutterglänzenden Blättchen, bei langsamer Abkühlung in dünnen, wasserhellen Platten, bei allmählichem Abdunsten des Lösungsmittels in kompakten, stark lichtbrechenden, glasglänzenden Säulen. Schmelzpunkt $90,5 - 91^\circ$. In Ligroin löst sich der mit Dampf leicht flüchtige Aether in der Hitze leicht, in der Kälte sehr viel schwerer; Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform nehmen ihn spielend auf, Wasser bei Siedetemperatur mässig, in

der Kälte sehr schwierig. Beim Kochen mit letzterem entwickelt er einen unangenehmen, an α -Naphtol erinnernden Geruch. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung eine hellgelbe, emulsionsartige Fällung, Chlorkalk — in ganz geringer Menge hinzugefügt — eine intensiv gelbe Färbung, welche bei Zusatz von etwas mehr Chlorkalk verschwindet und einer schwachen, beim Stehen vergehenden, weissen Opalescenz Platz macht.

Eisenchlorid bewirkt in der alkoholischen Lösung eine hell grasgrüne, bald in Grüngelb und schliesslich in reines Gelb übergehende Farbe.

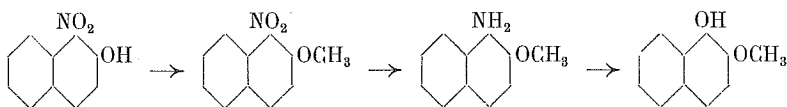
0,1104 gr — 0,3068 gr CO_2 — 0,0592 gr H_2O

$\text{C}_{11}\cdot\text{H}_{10}\cdot\text{O}_2$. Ber.: C = 75,86 H = 5,75

Gef.: C = 75,79 H = 5,95

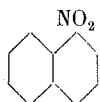
Diazobenzolchlorid erzeugt in der alkalischen Lösung einen emulsionsartig ausfallenden, eigelben Azofarbstoff. Die Anwesenheit der Methoxygruppe gab sich beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure zu erkennen: das mehrere Stunden auf $140 - 150^\circ$ gehaltene Rohr öffnet sich nach dem Erkalten unter dem Druck des reichlich erzeugten Chlormethyls, welches mit der bekannten grünschäumten Flamme verbrannte.

Unsere Bemühungen zur Bestimmung des Orts der Methoxygruppe — es sollte seine Identität bzw. Nichtidentität mit 1 Oxy-2 Methoxy-Naphtalin festgestellt werden — scheiterten an der Unmöglichkeit, diesen bisher unbekanntem Aether auf dem üblichen Weg



darzustellen. Durch Verkochen des diazotierten α -Amido- β -Methoxynaphtalins, welches man durch Reduktion des Nitrokörpers mit Zinnchlorür und Salzsäure bei Gegenwart von etwas Alkohol leicht in schön krystallisierter Form darstellen kann, erhielten wir (neben grösseren Mengen einer mit Dampf unflüchtigen, für uns interesselosen und daher nicht untersuchten Substanz) lediglich den nach Ananas riechenden β -Naphtolmethyläther vom Schmelzpunkt 72° .

Sein unseres Wissens nirgends beschriebenes¹⁾ Nitroderivat



welches uns von den Höchster Farbwerken gütigst überlassen wurde, bildet schwefelgelbe, intensiv glasglänzende Prismen vom Schmelzpunkt 127,5° (corr.) Löslichkeit:

Alkohol: heiss leicht, kalt schwer

Benzol: heiss sehr leicht, kalt leicht

Ligroin: heiss ziemlich schwer, kalt sehr schwer

0,2366 gr — 0,5642 gr CO₂ — 0,0944 gr H₂O

C₁₁H₉NO₃. Ber.: C = 65,02 H = 4,43

Gef.: C = 65,03 H = 4,44

Der ammoniakalischen Lösung, aus welcher ein beträchtlicher Teil des Hydrochinonäthers auskristallisiert war, wurden die noch darin verbliebenen Phenole in bekannter Weise wieder entzogen. Die Zerlegung derselben in ihre Bestandteile war eine äusserst mühsame, viel Geduld erfordernde Operation, die erst nach wochenlanger Arbeit zum Ziele führte. Man musste die Behandlung mit Ammoniak, die fraktionierte Dampfdestillation, die abgestufte KrySTALLISATION sowohl aus kochendem Ligroin, wie aus kochendem Wasser sehr häufig wiederholen, bis es schliesslich gelang, sowohl den noch vorhandenen Anteil an Naphtohydrochinonmethyläther, wie das ihm beigemischte β-Naphtol im Zustand völliger Reinheit abzuscheiden. Nachdem im ganzen etwa 4 gr des ersteren und annähernd 3 gr des letzteren herausgearbeitet waren, verblieb ein Gemisch, auf dessen weitere Zerlegung wir verzichteten.

Das β-Naphtol wurde sowohl als solches durch den Schmelzpunkt von 122° und die bekannten Farbreaktionen als auch in Form des mittels Diazobenzols hergestellten Azofarbstoffes vom Schmelzpunkt 131,5 — 132° identifiziert.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidg. Polytechnikums.

¹⁾ Nachträglich bemerkten wir, dass dieses schon von Davis (Chem. Centr. 1897, I, p. 239) beschrieben ist. Davis gibt den Schmelzpunkt 126° an.