

**290. P. Friedlaender und H. Rüdt: Untersuchungen über
isomere Naphtalinderivate. III.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des technolog. Gewerbemuseums
zu Wien.]

(Eingegangen am 1. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ wurde über Darstellung und Eigen-
schaften des 1.3-Naphtylendiamins und 1.3-Amidonaphtols berichtet.
Letzteres verliert, wie angegeben, bei Einwirkung von Säuren oder
Wasser bei höherer Temperatur leicht Ammoniak, doch gelang es
nicht, das hierbei vermutlich entstehende 1.3-Dioxynaphtalin in
reinem Zustande in einigermaassen befriedigender Ausbeute zu er-
halten. Diese Verbindung ist das einzige noch unbekannte der zehn
möglichen Dioxynaphtaline und es schien uns von Interesse, sie näher
zu charakterisiren. Die Darstellung aus Amidonaphtol gelang auf
folgendem Umweg:

1.3-Amidonaphtol-4-monosulfosäure.

1.3-Amidonaphtol wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 3—4 Th.
Monohydrat bis zur vollständigen Lösung digerirt, hierauf in Wasser
gegossen und die ausfallende Sulfosäure durch Umlösen mit Soda und
Ausfällen der filtrirten Lösung mit Salzsäure gereinigt. Dieselbe
bildet weisse, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln, die sich
aus heissem Wasser umkristallisiren lassen. Nach einer Schwefel-
bestimmung enthält die Verbindung eine Sulfogruppe:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8(NH_2)(OH)(SO_3H)$

Procente: S 13.38.

Gef. » » 13.68.

Die Alkalosalze der Säure sind leicht löslich und zeigen in Lösung
eine schwach grünliche Florescenz.

Ueber die Stellung der Sulfogruppe lässt sich aus ihrem Ver-
halten gegen Wasser und Säuren schliessen, dass derselben jedenfalls
die α -Stellung, sehr wahrscheinlich 4, zukommt. Erhitzt man die-
selbe nämlich mit ca. 30 Th. Wasser oder sehr verdünnter Schwefel-
säure im Rohr ca. 3 Stunden lang auf ca. 120°, so wird die Sulfogruppe,
gleichzeitig aber auch NH₂ abgespalten, und es resultirt
in befriedigender Ausbeute:

1.3-Dioxynaphtalin (Naphtoresorcin).

Zur Isolirung desselben verfubren wir in der Weise, dass der
Röhreninhalt mit Kochsalz übersättigt und die sich hierbei aus-
scheidenden glänzenden Blättchen durch zweimalige Umkristallisirung

¹⁾ Diese Berichte 28, 1950.

aus wenig Wasser gereinigt wurden. Das so erhaltene Dioxynaphtalin zeigt den constanten Schmp. 124° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8O_2$.

Procente: C 75.00, H 5.00.

Gef. » 75.31, » 4.88.

Die Substanz löst sich in der Wärme leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, Aceton, Essigäther, schwierig in Benzol, Toluol; in Ligroin ist sie unlöslich.

Die alkalische Lösung fluoresirt schwach bläulich grün und ärbt sich an der Luft rasch braun. Die neutral-wässrige Lösung giebt mit Bromwasser eine weisse Fällung, welche sich in Natronlauge dunkelbraun löst; mit einem Tropfen Eisenchlorid entsteht eine weisse Trübung, auf weiteres Zufügen ein gelber flockiger Niederschlag, der sich allmählich braun färbt, mit Kalumbichromat giebt sie eine dunkelbraune Lösung, mit einem Tropfen Chlorkalklösung eine gelb-rothe Färbung, welche auf weiteren Zusatz wieder verschwindet.

Die Acetylverbindung, erhalten durch $\frac{1}{2}$ ständiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, krystallisiert aus verdünnter Essigsäure in farblosen derben Prismen vom Schmp. 56°.

In seinem Verhalten gegen Phtalsäureanhydrid und wasserentziehende Mittel stellt sich das 1.3-Dioxynaphtalin dem Resorcin an die Seite und unterscheidet sich in charakteristischer Weise von sämmtlichen bisher bekannten Dioxynapthalinen. — Die Reaction zu einer ptaleinartigen Verbindung erfolgt nicht so leicht wie beim Resorcin durch blosses Zusammenschmelzen, sondern erfordert den Zusatz von wasserentziehenden Mitteln, wie Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid. Das entstehende Naphtofluorescein ist inzwischen in dem Deutschen Reichs-Patent No. 84990 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. beschrieben. Arbeitet man nach der daselbst angegebenen Vorschrift, so erhält man es als dunkel-rothbraune, undeutlich krystallinische Masse von grünlichem Metallglanz, die sich in Wasser kaum löst; in alkalischer Lösung zeigt es eine gelblich-grüne Fluorescenz. Durch vorsichtigen Zusatz von Bromwasser wird das Naphtofluorescein in ein Bromderivat übergeführt, das sich in Alkohol mit wesentlich blauerer Farbe und ziegelrother Fluorescenz löst; überschüssiges Bromwasser spaltet die Verbindung auffallend leicht in farblose Producte. In alkoholischer Lösung mit Natronlauge behandelt giebt es ein schwer lösliches Natronsalz, das sich in Alkohol mit kirschroter Farbe löst.

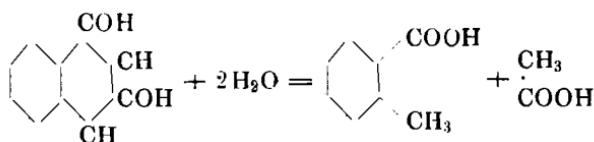
Nitrosodimethylanilin wirkt auf 1.3-Dioxynaphtalin in essigsaurer Lösung unter Bildung eines rothvioletten Farbstoffes ein, der mit concentrirter Salzsäure sich grün färbt. 2.3-Dioxynaphtalin, der-

selben Reaction unterworfen, liefert ein indigblaues Oxazin, dessen Nuance mit Salzsäure nicht verändert wird.

Die Azoderivate des 1,3-Dioxynaphthalins unterscheiden sich von ihren Isomeren in sehr charakteristischer Weise, sowohl in ihrer Nuance, wie auch in ihrem Verhalten bei der Reduction. Sie sind durchgängig auffallend gelb gefärbt und unterscheiden sich nur unbedeutend von den Azoderivaten des Resorcins. Die Combination mit Diazoverbindungen erfolgt in schwach saurer wie in alkalischer Lösung. Die mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung reduciren Azofarbstoffe enthalten Amidodioxynaphthalin, vermutlich in 2,1,3-Stellung, das sich bei Gegenwart von Alkali ausserordentlich schnell an der Luft oxydirt. Die ursprünglich farblose Lösung färbt sich auf Filtrirpapier gegossen schnell intensiv dunkelgrün, dann schmutzigbraungrün, eine Reaction, welche auch die Sulfoderivate des 1,3-Dioxynaphthalins theilen und welche gestattet, noch sehr kleine Mengen eines Azoderivates zu erkennen.

o-Toluylsäure.

Sehr charakteristisch für das 1,3-Dioxynaphthalin ist sein Verhalten gegen Natronlauge bei höherer Temperatur; es bildet sich hierbei glatt unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser und Abspaltung von Essigsäure *o*-Toluylsäure:



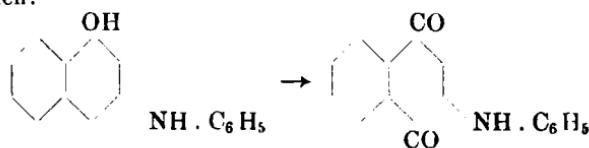
Die Reaction erfolgt am leichtesten beim Erhitzen mit 60 p.Ct. Natronlauge auf 180—190° während einiger Stunden. Nebenproducte wurden nicht beobachtet; *o*-Toluylsäure resultirt aus der angesäuerten Lösung durch Extraction mit Aether direct in reiner Form und wurde durch ihren Schmp. 105° etc. auf's Schärfste charakterisirt. Auf der gleichen Reaction basirt offenbar die in den Patenten No. 79028 (Kalle & Co.) und 81333, 81281 (Farbwerke Höchst) beschriebene Umwandlung von 1,3-Naphthalindisulfosäure resp. β -Naphtholdisulfosäure G (2,6,8) in Toluylsäure resp. Oxytoluylsäure, in dem eine intermediäre Bildung von 1,3-Dioxynaphthalin resp. 1,3,7-Trioxynaphthalin anzunehmen ist.

Weniger leicht als von wässriger Natronlauge wird 1,3-Dioxynaphthalin von wasserfreiem Aetznatron beim Schmelzen angegriffen. Immerhin ist biernach die Schwierigkeit, 1,3-Dioxynaphthalin aus 1,3-Naphthalindisulfosäure oder 1,3-Naphtholsulfosäure durch Schmelzen von Alkalien darzustellen, ohne Weiteres verständlich. Dem gegenüber geben Armstrong und Wynne (Proc. Chem. Soc. 1890, 136)

an, beim Schmelzen von 1.3-Naphtalindisulfosäure mit Aetzkali bei 289—300° ein *Trioxynaphthalin* erhalten zu haben, das aus Wasser in kleinen Schuppen vom Schmp. 120—121° krystallisiert. Eine Bestätigung dieser auffallenden Angabe dürfte jedenfalls von Interesse sein.

Wie zu erwarten, wird bei der Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen zunächst die β -Hydroxylgruppe, bei längerer Einwirkung aber auch die α -Hydroxylgruppe durch Ammoniak resp. Ammoniakreste ersetzt. So erhielten wir bei 2½ stündigem Erhitzen von 1 Th. *Dioxynaphthalin* mit 4—5 Th. Ammoniak auf 130—140° neben etwas alkaliunlöslichem 1.3-Naphtylendiamin, 3.1-Amidonaphtol isomer mit der früher beschriebenen Verbindung. Dasselbe liefert ein in Salzsäure schwer lösliches salzaures Salz, ist in Wasser ziemlich schwer löslich und oxydirt sich in Lösung, namentlich in Gegenwart von Alkalien, ausserordentlich schnell unter Braufärbung. Die Farbe seiner Azoderivate und ihr Verhalten gegen Reduktionsmittel ist fast identisch mit der des 1.3-Amidonaphtols.

Kocht man *Dioxynaphthalin* einige Zeit mit überschüssigem Anilin und entfernt den Ueberschuss des letzteren durch Destillation mit Wasserdampf, so hinterbleibt ein in weissen Nadeln krystallisirendes *Phenylamidonaphtol*, dessen alkalische Lösung sich in sehr charakteristischer Weise an der Luft verändert. Aus der sich schnell bräunlich färbenden Flüssigkeit scheiden sich violet-rothe Krystallchen ab, welche aus Alkohol in dunkelrothen glänzenden Nadelchen krystallisiren und durch ihren Schmp. (192—193°) und ihr Verhalten gegen Natriumalkoholat (Bildung von *Oxynaphtochinon*) sich als Naphtochinonanil erwiesen. Die Bildung lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:



Sie verläuft anscheinend glatt und quantitativ und wirft ein Licht auf ähnliche Oxydationsvorgänge anderer Amidonaphtole.

1.3-Dioxy-6-monosulfosäure.

Mit derselben Leichtigkeit, mit welcher in 1.3-Amidonaphtol die NH_2 -Gruppe eliminiert wird, lassen sich auch einige Sulfoderivate des 1.3-Amidonaphtols in Naphtoresorcinulfosäuren durch Erhitzen mit Wasser überführen. Wir untersuchten in dieser Richtung eine *Amidonaphtolmonosulfosäure*, welche sich nach den Angaben des D. R.-P. 82676 durch Einwirkung von concentrirter Kalilauge auf α -Naphtylamin-3.6-disulfosäure darstellen lässt und durch die schwerere Löslichkeit ihres Natronsalzes von der gleichzeitig gebildeten 1.6-*Amidonaphtol-3-sulfosäure* getrennt werden kann.

Erhitzt man die Säure mit Wasser einige Stunden lang auf ca. 120° im Rohr, so geht sie in Lösung; durch Zusatz von Kochsalz lässt sich daraus ein in Wasser leicht lösliches Natronsalz abscheiden, das aus Sprit in weissen Nadelchen krystallisiert. Die alkalische Lösung desselben zeigt eine smaragdgrüne Fluorescenz. Das Barytsalz, aus dem Natronsalz durch überschüssiges Chlorbaryum dargestellt, bildet leicht lösliche, breite Nadelchen und besitzt die Zusammensetzung: $(C_{10}H_5(OH)_2SO_3)_2Ba$.

Analyse: Ber. Procente: 22.2 Ba.
Gef. » 22.3 »

Die Azoderivate dieser Säure sind rein gelb bis gelbroth und geben die für 1.3-Amidonaphtol charakteristische Farbenreaction bei der Reduction. Das gleiche Verhalten in dieser Hinsicht zeigt endlich auch die sogen.

Gelbsäure (1.3-Dioxynaphtalin-5.7-disulfosäure).

Diese Säure bildet sich nach der Patentbeschreibung 79057, 80474 neben einer isomeren beim Schmelzen von Naphtalintetrasulfosäure mit Aetznatron bei ca. 200° und kann mittels des sauren Kaliumsalzes isolirt werden. Wir stellten aus demselben das neutrale Baryumsalz her, welches in Wasser ziemlich schwer löslich ist und in weissen wasserfreien Nadeln von der Zusammensetzung: $C_{10}H_4(OH_2)(SO_3)_2Ba$.

Analyse: Ber. Procente: 33.10.
» Gef. » 29.52.

Den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. und L. Cassella & Co. sagen wir für die uns zur Verfügung gestellten Naphtalin-derivate auch an dieser Stelle unsern besten Dank.

Berichtigung.

Jahrgang 29, Heft 9, S. 1446, Z. 13 v. u. lies: »C 66.67« statt »66.97.
