

Lichte schützen. Ein so dargestelltes Präparat zeigt nach Verlauf eines Jahres noch die gleiche prächtige blaue Farbe, wie kurz nach seiner Darstellung. Eine Schwefelbestimmung nach Carius ergab, dass wir reines Thiobenzophenon unter Händen hatten.

Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot CS \cdot C_6H_5$

Procente: S 16.16.

Gef. » » 16.10.

Erwärmt man das blaue Keton mit alkoholischem Kali, so geht es sehr schnell unter Entfärbung in das gewöhnliche Benzophenon über; eine Reaction, die auch schon beim längeren Stehen an der Luft sich von selbst vollzieht. Mit Hydroxylamin geht es in Benzophenonoxim über. Beim Erhitzen mit Kupferpulver bildet sich daraus quantitativ Tetraphenyläthylen.

Auch andere Ketonchloride setzen sich mit alkoholischem Schwefelkalium unter Bildung von blaufärbten Thioketonen um. Allein die Gewinnung der reinen Thioketone ist mit Schwierigkeiten verknüpft.

Heidelberg, Chem. Universitätslaboratorium.

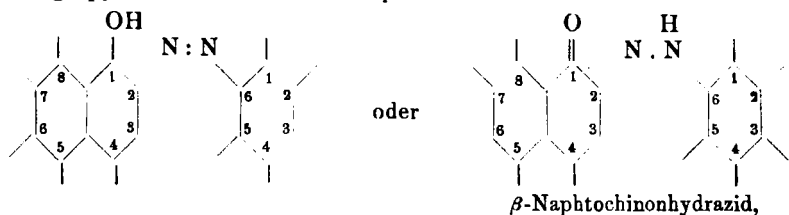
551. Otto N. Witt und Jens Dedichen: Ueber Naphtacetol.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser).

Die nachfolgende Untersuchung ist aus Erwägungen hervorgegangen, welche mit der Farbenindustrie in Verbindung stehen.

Es ist bekannt, dass die beiden Naphtole sich bezüglich der Natur der von ihnen abgeleiteten Azofarbstoffe sehr verschieden verhalten. Während das β -Naphtol mit allen seinen für die Farbentechnik wichtigen Abkömmlingen von eintretenden Azogruppen stets in der *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe substituiert wird und dabei Farbstoffe erzeugt, welche nur noch in ganz geringem Grade den phenolischen Charakter der Muttersubstanz zur Schau tragen, sind vom α -Naphtol zwei Reihen von Azofarbstoffen ableitbar, je nachdem die eintretende Azogruppe die *p*- oder die *o*-Stellung zu der Hydroxylgruppe aufsucht. Allerdings findet das erstere mit Vorliebe statt; die dabei entstehenden Farbstoffe zeigen stark ausgesprochen sowohl einen phenolischen wie einen basischen Charakter, indem sie sich sowohl mit Metalloxyden wie mit starken Säuren zu Salzen zu vereinigen vermögen. Bei der Bildung und dem Zerfall dieser Salze treten Farbenwechsel auf, ein Umstand, welcher den Werth dieser Körper als Farbstoffe stark beeinträchtigt. Es haben daher die *p*-Azoderivate des α -Naphtols in der Farbenindustrie nur beschränkte Verwendung gefunden.

Ganz anders gestaltet sich die Sache bei denjenigen Azoderivaten des α -Naphthols, welche die Azogruppe in *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe enthalten. Dieselben zeigen ausnahmslos einen Glanz und eine Beständigkeit der Nuance, welche denen der β -Naphtholderivate noch überlegen sind. Auch sind ihre Nuancen stets blauer, als die der entsprechenden β -Naphtholderivate, wodurch ebenfalls ihr technischer Werth gesteigert wird. Leider suchen eintretende Azogruppen niemals freiwillig die *o*-Stellung im α -Naphthol auf, sondern sie müssen dazu gezwungen werden. Schon das Prototyp dieser ganzen Farbstoffgruppe, das Anilin-*o*-azo- α -naphthol:



hat auf einem Umwege dargestellt werden müssen. Dasselbe ist zuerst von Zincke und Bindewald¹⁾ durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf β -Naphtochinon erhalten und von Noelting und Grandmougin²⁾ näher studirt worden. Für die Technik sind bisher nur die Sulfoderivate derartiger Verbindungen von Wichtigkeit geworden. Der Weg zu ihrer Herstellung ist zuerst durch das von dem Einen von uns ausgearbeitete D. R.-P. No. 26012 gewiesen worden, welches durch Verwendung der α -Naphthol-*p*-sulfosäure die mit dieser in Reaction tretenden Diazokörper zwingt, die allein noch freie Orthostelle anzugreifen. Die so erhaltenen Azofarbstoffe sind von grosser Schönheit und haben um so leichter einen dauernden Platz in der Farbenindustrie sich erworben, als allmählich eine ganze Anzahl von eleganten Methoden zur Gewinnung der erforderlichen α -Naphthol-*p*-sulfosäure bekannt geworden ist.

In den letzten Jahren haben nun die nichtsulfiten Azofarbstoffe eine erhöhte Bedeutung gewonnen, was namentlich dem Umstande zu verdanken ist, dass man in ihrer directen Erzeugung auf der Faser ein höchst bequemes Mittel zur Herstellung von ungewöhnlich echten Färbungen erkannte. Damit ist aber auch die Frage actuell geworden, ob es nicht möglich sei, einen Weg zur directen Erzeugung von nicht sulfiten *o*-Azoverbindungen des α -Naphthols zu finden. Im Princip ist dieser Weg schon durch das oben genannte Patent angedeutet: Es musste genügen, den sonst von Azogruppen mit Vorliebe aufgesuchten Parapunkt im α -Naphthol durch eine indifferente Gruppe

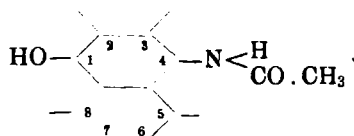
¹⁾ Zincke und Bindewald, diese Berichte 17, (1884) 3030.

²⁾ Noelting und Grandmougin, diese Berichte 14. 1592.

zu besetzen, um ein substituirtes α -Naphthol zu erhalten, welches mit Diazoverbindungen in der gewünschten Weise reagirt.

Bei der Anstellung der erforderlichen Versuche haben wir aus verschiedenen Gründen darauf verzichtet, die sonst bei Verfolgung derartiger Zwecke mit Vorliebe benutzten Halogene in Anwendung zu bringen, wir haben es vorgezogen, in dem leicht zugänglichen *p*-Amido- α -naphthol die Amidogruppe durch Einführung des Acetylrestes inert zu machen. Den so erhaltenen Körper,

p-Acetamido- α -naphthol (*p*-Oxy α -acetnaphthalid),



welcher bei ausgesprochenem Phenolcharakter ein vielfach eigenartiges Verhalten zeigt, bezeichnen wir der Einfachheit halber als Naphthacetol¹⁾. Die von ihm sich ableitenden Azofarbstoffe enthalten nicht nur, wie die Abkömmlinge des β -Naphthols und das β -Naphtochinonhydrazid von Zincke und Bindewald, die Azogruppe in *o*-Stellung zum Hydroxyl, sondern sie sind gleichzeitig auch noch Azoderivate des *p*-Amido- α -naphthols und als solche Vertreter einer neuen Gruppe von Azoverbindungen, welche ebenso wie die früher von dem Einen von uns hergestellten Azoderivate des Brenzcatechins, Hydrochinons und β -Naphthohydrochinons die Unrichtigkeit der sogenannten Griessschen Regel erweisen.

Mit der Acetylierung des *p*-Amido- α -naphthols haben sich bereits Grandmougin und Michel²⁾ beschäftigt. Dieselben geben an, als einziges Product der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf *p*-Amidonaphthol das schön krystallisirende, bei 110° schmelzende Diacetylderivat erhalten zu haben. Es gelang uns leicht, nachzuweisen, dass die Bildung dieses Körpers in zwei Phasen verläuft, in deren erster ausschliesslich die Amidogruppe angegriffen wird. Das dabei entstehende Zwischenproduct ist das von uns gesuchte Naphthacetol. Umgekehrt findet auch die Verseifung des von Grandmougin und Michel entdeckten Diacetylderivates in zwei Phasen statt. Erwärmt man dasselbe mit concentrirter Kalilauge, so löst es sich mit Leichtigkeit unter Verlust der an das Hydroxyl geketteten Acetylgruppe. Aus

¹⁾ Die Beibehaltung dieses willkürlich gewählten und auch in den entsprechenden Patenten benutzten Namens empfiehlt sich namentlich auch behufs bequemer Bildung von Namen für die weiter unten beschriebenen Azofarbstoffe.

²⁾ Diese Berichte 25, (1892) 978.

der klaren Lösung wird durch Säuren vollkommen reines Naphtacetol abgeschieden.

Zur Darstellung des Naphtacetols empfiehlt es sich, die erstgenannte Bildungsweise zu benutzen, die Menge des angewandten Essigsäureanhydrides auf das Nöthige zu beschränken und als Verdünnungsmittel Eisessig zuzusetzen. Diesen Bedingungen entspricht die nachfolgende Vorschrift:

100 g trocknen salzsauren *p*-Amidonaphtols werden mit 50 g feingepulvertem entwässertem Natriumacetat auf das Innigste vermengt. Dann wird ein Gemisch aus 50 g Essigsäureanhydrid und 100 g Eisessig hinzugefügt. Der entstandene Brei verflüssigt sich unter starker Erwärmung, die Reaction vollendet sich in kurzer Zeit und die trübe Flüssigkeit erstarrt zu einem Krystallbrei des gebildeten Naphtacetols. Durch Zusatz von Wasser wird das entstandene Product von Essigsäure und Kochsalz befreit. Bei Verarbeitung grösserer Mengen empfiehlt es sich, vorher einen Theil der zugesetzten Essigsäure durch Destillation wieder zu gewinnen. Dadurch wird gleichzeitig auch die Ausbeute gesteigert, da das Naphtacetol in verdünnter Essigsäure ziemlich löslich ist.

Wurde, wie dies meistens der Fall sein wird, für die geschilderte Darstellung das rohe, mit verdünnter Salzsäure gewaschene, noch etwas zinnhaltige Amidonaphtolsalz benutzt, wie man es bei der Reduction von Anilinazonaphtol erhält, so ist das erhaltene Naphtacetol durch geringe Mengen eines unlöslichen flockigen Körpers verunreinigt. Die Entfernung desselben gelingt leicht, wenn man das Product in der siebenfachen Menge Alkohol löst, die von dem schwerfiltrirbaren, aber leicht sich zu Boden setzenden Niederschlage abgossene Flüssigkeit auf etwa die Hälfte abdestillirt und langsam erkalten lässt. Sie erstarrt dann zu einem Brei von schönen, weissen, seidenglänzenden Nadeln. Durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol konnte das Product vollständig rein erhalten werden. Seine Zusammensetzung wurde durch die Analyse controllirt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}NO_2$.

Procente: C 71.64, H 5.47, N 6.96, O 15.93.

Gef. » » 71.53, » 5.59, » 7.14.

Das Naphtacetol bildet feine, weiche, weisse Nadeln vom Schmp. 187° , welche in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Zur Krystallisation eignet sich am besten Alkohol. Auch aus Wasser, in welchem es in der Wärme ziemlich löslich ist, kann das Product umkrystallisirt werden, doch lassen sich die in den wässrigen Mutterlaugen verbleibenden nicht unerheblichen Mengen weniger leicht wiedergewinnen. In seinem gesammten chemischen Verhalten erinnert das Naphtacetol an die beiden Naphtole. Es löst sich sehr leicht in den Lösungen der kaustischen Alkalien, doch wird es auch

schon von Sodalösung und Ammoniak aufgenommen. Die Lösung in Soda bräunt sich weniger leicht an der Luft, als die mit kaustischen Alkalien bereitete.

Das Naphtacetol reagirt leicht mit den meisten Diazoverbindungen. Die entstehenden Azofarbstoffe haben im Allgemeinen den Charakter der entsprechenden β -Naphtolderivate; sind aber regelmässig viel bläulicher als diese. Imprägnirt man aber Baumwollengewebe mit der Sodalösung des Naphtacetols, so kann man nach dem Trocknen durch Aufdruck der Lösungen von Diazoverbindungen schöne und waschechte Färbungen hervorbringen. Es liefern auf diese Weise die Diazoverbindungen der im Folgenden genannten Basen mit Naphtacetol, bezw. β -Naphtol die nachstehenden Färbungen:

	Naphtacetol.	β -Naphtol.
Anilin:	scharlachroth	orangeroth.
Pseudocumidin:	blauroth	gelbl. scharlach.
α -Naphtylamin:	rothviolet	bordeaux.
β -Naphtylamin:	bordeaux	blauroth.
Benzidin:	violet	rothviolet.
Tolidin:	blauviolet	violet.
Dianisidin:	indigoblau	violet.

Von den diesen Färbungen zu Grunde liegenden Azofarbstoffen ist der vom Anilin abgeleitete etwas näher untersucht worden. Derselbe wird leicht mit theoretischer Ausbeute erhalten, wenn man einer alkoholischen Lösung von Naphtacetol zunächst die theoretische Menge von Diazobenzolchlorid und sodann eine Lösung von Natriumacetat hinzufügt. Die entstehende scharlachrothe Fällung wird durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade dichter und leicht filtrirbar. Der abfiltrirte und gut ausgewaschene Farbstoff erweist sich als sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Zur Krystallisation eignet sich am besten Pyridin, in welchem die Substanz in der Siedehitze mässig, in der Kälte sehr wenig löslich ist. Beim Abkühlen der heiss bereiteten Lösung scheidet sich der Farbstoff in langen, verfilzten, rothen Nadeln vom Schmp. $267-268^{\circ}$ ab. Eine Stickstoffbestimmung ergab die erwartete Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{15}N_3O_2$.

Procente: N 13.77.

Gef. " " 13.71.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich dieser Farbstoff, ähnlich wie die von β -Naphtol abgeleiteten, mit prachtvoller Carminfarbe. Beim Verdünnen dieser Lösung entsteht eine rothe Fällung.

Es liegt nahe, von dem beschriebenen Farbstoff ausgehend, durch Abspaltung der Acetylgruppe zu einem typischen Azoderivat des Paramidonaphtols zu gelangen. Es ist uns indessen nicht gelungen, diese Abspaltung auf irgend eine Weise zu bewerkstelligen. Der

Farbstoff lässt sich stundenlang mit starker alkoholischer Kalilauge, ja sogar mit Natriumäthylat kochen, ohne eine Veränderung zu erleiden. Ebenso wenig führt Kochen mit Salzsäure oder Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° zum Ziele.

Die Leichtigkeit, mit welcher dieser Farbstoff sich in alkoholischer Kalilauge löst, und die schöne rothviolette Farbe, welche diese Lösung zieht, deuten darauf hin, dass die phenolische Natur des Naphtacetols durch den Eintritt des Azorestes noch nicht völlig aufgehoben ist. Dem entsprechend lässt der Körper sich auch mit Leichtigkeit methylieren. Versetzt man die Lösung in alkoholischer Kalilauge mit etwas mehr als der theoretischen Menge von Jodmethyl, so erstarrt die Flüssigkeit nach kurzem Kochen auf dem Wasserbade zu einem scharlachrothen Krystallbrei des Methyläthers.

Dieser Methyläther ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Zum Umkrystallisiren wird am besten siedendes Xylol verwendet, aus dem er sich beim Erkalten in scharlachrothen verfilzten Nadelchen abscheidet. Er schmilzt unter Schwärzung bei $218-220^{\circ}$. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit scharlachrother Färbung, beim Verdünnen tritt eine rothe Fällung ein.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{17}N_3O_2$.

Procente: C 71.47, H 5.64.

Gef. » » 71.82, » 5.68.

Auch dieser Körper ist sehr beständig und widersteht allen Versuchen, ihn zu verseifen.

Das Naphtacetol vereinigt sich auch mit Diazosulfosäuren zu wasserlöslichen Farbstoffen, welche, ähnlich den aus β -Naphtol erhaltenen, Wolle und Seide aus sauren Bädern in Tönen färben, welche durchweg erheblich bläulicher sind, als die der entsprechenden β -Naphtolderivate. So wird aus Diazobenzolsulfosäure ein scharlachrother, aus diazotirter Naphtionsäure ein himbeerrother Farbstoff erhalten. Aus der Diazoverbindung der β -Naphtylamin- α -sulfosäure entsteht ein glänzend blaurother Farbstoff, dessen Kalium- und Natriumsalz in goldschimmernden dunkelrothen Krystallen erhalten werden können.

Analysirt wurde das Kaliumsalz.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{16}N_3O_5SK$.

Procente: K 8.24.

Gef. » » 8.43.

Die sämmtlichen hier beschriebenen Azofarbstoffe des Naphtacetols lassen sich mit Leichtigkeit nach dem von dem Einen von uns¹⁾ angegebenen Verfahren mittels saurer Zinnchlorürlauge reduciren. Das dabei entstehende Amidoderivat des Naphtacetols lässt sich zwar

¹⁾ Otto N. Witt, Reductionsproducte aus Azofarbstoffen der Naphtalinreihe, diese Berichte, 21, (1888) 3468.

aus dem Reductionsgemisch durch concentrirte Salzsäure abscheiden, zeigt aber bei dem Versuch, es umzukrystallisiren, eine so grosse Neigung zur Zersetzung, dass wir auf seine Reindarstellung verzichten mussten. Dagegen lässt es sich mit Leichtigkeit in das entsprechende Chinon überführen, wenn man seine Lösung in Wasser oder auch, weniger gut, das bei der Reduction entstandene und mit Wasser passend verdünnte Gemisch mit überschüssigem Eisenchlorid versetzt. Das Chinon scheidet sich alsbald in orangerothern Flocken aus, welche nach dem Abfiltriren und Auswaschen behufs weiterer Reinigung zweckmässig wieder in wässriger schwefliger Säure gelöst und aufs Neue mit Eisenchlorid gefällt werden. Durch Krystallisation aus mässig verdünntem Alkohol wird das Chinon schliesslich völlig rein in Form orangerother goldschimmernder Nadeln erhalten, welche bei 220° Zersetzung erleiden. Seine Zusammensetzung wurde durch die Analyse controllirt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9NO_3$.

Procente: C 66.97, H 4.18, N 6.51.

Gef. » » 66.81, » 4.46, » 6.80.

Durch wässrige Schwefligsäure wird dieses Chinon in das bei 187° unter Zersetzung schmelzende, aus verdünntem Alkohol in blassbraunen Nadeln krystallisirende Hydrochinon übergeführt, dessen Zusammensetzung ebenfalls durch die Analyse bestätigt wurde:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}NO_3$.

Procente: C 66.35, H 5.07.

Gef. » » 66.31, » 5.42.

Wenn, wie es kaum anders zu vermuthen war, die bei der Herstellung der oben beschriebenen Farbstoffe in das Molekül des Naphtacetols eintretenden Azogruppen in die Orthostellung zu der vorhandenen Hydroxylgruppe gegangen waren, so musste das oben beschriebene Chinon ein Abkömmling des β -Naphtochinons sein, wofür auch seine Eigenschaften sprachen. Mit Sicherheit aber ergab sich dieses aus dem Verhalten gegen Orthophenylendiamin, mit welchem das Chinon in essigsaurer Lösung leicht reagirt. Der dabei entstehende Körper lässt sich durch Krystallisation aus Phenol und Alkohol sehr leicht reinigen. Er bildet dann citronengelbe wollige Nadeln, welche bei 360° noch nicht geschmolzen sind und das typische Verhalten der Azine zeigen. In der That bestätigte auch die Analyse die erwartete Zusammensetzung eines Acetylphenonaphteurhodins:

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}N_3O$.

Procente: C 75.26, H 4.53.

Gef. » » 75.39, » 4.80.

Durch concentrirte Salzsäure wird dieser Körper in der Wärme mit grösster Leichtigkeit verseift. Es scheiden sich auf Zusatz von Wasser blutrothe Nadeln des Chlorhydrates des Pheno-Naphteurhodins

aus. Aus diesen kann durch Ammoniak das Eurhodin selbst isolirt werden, welches aus Xylol in orangegelben Nadeln vom Schmp. 294° krystallisirt und sowohl durch die prachtvolle grüne Fluorescenz seiner ätherischen Lösung, wie durch den charakteristischen Farbenwechsel seiner schwefelsauren Lösung volle Uebereinstimmung mit dem typischen Eurhodin zeigt. Seine Zusammensetzung wurde durch die Analyse controllirt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{11}N_3$.

Procente: C 78.71, H 4.42, N 16.87.

Gef. » » 78.50, » 4.90, » 16.95.

Die geschilderten Eigenschaften und Umsetzungen des aus den Azofarbstoffen des Naphtacetols entstehenden Chinons lassen dasselbe als Acetylverbindung des Amido- β -naphtochinons erscheinen. Nun ist es aber vor Kurzem von Kehrman¹⁾ nachgewiesen worden, dass das seit langer Zeit bekannte, von Martius und Griess entdeckte Oximidonaphtol nichts anderes ist, als das Amido- β -naphtochinon. In der That hat es sich herausgestellt, nicht nur, dass die oben beschriebenen Körper, das Chinon, Hydrochinon, Acetyleurhodin und Eurhodin in ihren Eigenschaften dem entsprechen, was Kehrman a. a. O. von den analogen Substanzen angiebt, welche er, vom Oximidonaphtol ausgehend, hergestellt hat, sondern auch, dass das von uns aus den Azofarbstoffen des Naphtacetols gewonnene Chinon durch alkoholische Kalilauge mit grösster Leichtigkeit verseift und zunächst in Oximidonaphtol, bei energischerer Behandlung in Oxynaphtochinon übergeführt wird. Auch durch Erhitzen mit Schwefelsäure oder Salzsäure kann dasselbe leicht und glatt in Oxynaphtochinon verwandelt werden. Es ergibt sich daraus mit aller Sicherheit, dass in den vom Naphtacetol abgeleiteten Farbstoffen die Azogruppe in die Orthostellung zur Hydroxylgruppe getreten ist.

Schon Kehrman hat auf die Aehnlichkeit seines Acetamino-1.2-naphtochinons mit dem Phenanthrenchinon hingewiesen. Als ein weiterer Beleg für dieselbe mag hier angeführt werden, dass dieser Körper, genau wie das Phenanthrenchinon, eine lockere Verbindung mit Bisulfiten einzugehen vermag. Das β -Naphtochinon ist hierzu bekanntlich nicht im Stande, sondern verwandelt sich in Berührung mit Bisulfitlösungen alsbald in Dinaphtyldihydrochinon. Verreibt man dagegen das Acetylamidonaphtochinon mit einer frisch bereiteten Lösung von Kaliumbisulfit, zweckmässig unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol, so entsteht, genau wie beim Phenanthrenchinon, eine farblose wässrige Lösung, in welcher das Vorhandensein des intacten Chinons durch Zusatz einer wässrigen Lösung von *o*-Phenylendiamin

¹⁾ F. Kehrman, Ueber Chinonimide und Aminochinone, diese Berichte 27, 3337.

nachgewiesen werden kann: Das Gemisch trübt sich und erstarrt bald zu einem Krystallbrei des oben beschriebenen Acetyleurhodins.

Dieses Acetyleurhodin kann auch noch auf eine andere Weise aus dem Naphtacetol erhalten werden. Vor zehn Jahren hat der eine von uns eine Bildungsweise der Azine kennen gelehrt, welche auf der gemeinsamen Oxydation von β -Naphtol mit *o*-Diaminen in alkalischer Lösung beruht¹⁾. Diese Reaction lässt sich auch auf das Naphtacetol anwenden. Versetzt man die Lösung von Naphtacetol in überschüssiger Kalilauge mit der einem Molekül entsprechenden Menge einer Lösung von *o*-Phenylendiamin und fügt dann in der Wärme allmählig eine gesättigte Lösung von Ferridcyankalium hinzu, so lange die grüngelbe Farbe dieser letzteren noch verschwindet, so scheidet sich ein theeriges Gerinnsel aus, aus welchem sich durch Waschen mit Alkohol und Krystallisation aus Phenol und Alkohol mit Leichtigkeit das Acetyleurhodin mit allen seinen Eigenschaften isoliren lässt. Doch lassen die Ausbeuten bei dieser Darstellungsweise zu wünschen übrig. Etwas besser werden dieselben, wenn man die Oxydation in essigsaurer Lösung mit Eisenchlorid vornimmt.

Auch darin ähnelt das Naphtacetol dem β -Naphtol, dass es sich leicht in die entsprechende Nitrosoverbindung überführen lässt. Wird eine Auflösung von Naphtacetol in der berechneten Menge verdünnter Natronlauge mit der einem Molekül entsprechenden Menge Natriumnitrit versetzt und dann unter guter Kühlung mit verdünnter Salzsäure vorsichtig angesäuert, so scheidet sich ein grüner Schlamm ab, welcher abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Dabei wurden goldglänzende Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 203° liegt. Dieser Körper ist in Alkalien mit goldgelber Farbe löslich; seine essigsäure, mit Natriumacetat versetzte Lösung liefert mit Ferrosalzen eine tief smaragdgrüne, mit Cobaltsalzen eine schwarzviolette Fällung.

Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse bestätigt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_3$.

Procente: N 12.17.

Gef. » » 12.02.

Die am Anfang dieser Abhandlung beschriebene Bildung des Naphtacetols vollzieht sich so glatt und willig, dass es nahe lag, dieselbe auch auf andere, weniger reactionsfähige Säureanhydride zu übertragen. In der That genügt es, in der oben gegebenen Vorschrift die angegebene Menge Essigsäureanhydrid durch die äquivalente Menge eines anderen Anhydrides zu ersetzen, um ohne weiteres mit guten Ausbeuten die entsprechenden, dem Naphtacetol analogen Verbindungen zu erhalten. Dabei ist es nicht nöthig, den Eisessig, welcher ledig-

¹⁾ Diese Berichte 19, 914.

lich als Lösungs- und Verdünnungsmittel dient, durch die entsprechende Säure, oder das Natriumacetat, welches lediglich die Salzsäure des Amidonaphtolchlorhydrates binden soll, durch das Salz dieser Säure zu ersetzen. So wurden beispielsweise die nachfolgenden Verbindungen hergestellt:

Butyrylamidonaphtol entsteht, wenn man ein Gemisch aus 30½ g Amidonaphtolchlorhydrat und 15 g Natriumacetat mit einer Lösung von 23 g Buttersäureanhydrid in 100 g Eisessig übergiesst und auf dem Wasserbade erwärmt. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, flachen Nadeln, welche bei 160—161° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}NO_2$.

Procente: C 73.36, H 6.55.

Gef. » » 73.12, » 7.01.

Valerianylamidonaphtol wird erhalten, wenn man in obiger Vorschrift das Buttersäureanhydrid durch 27 g Valeriansäureanhydrid ersetzt. Farblose Krystalle vom Schmp. 204—205°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}NO_2$.

Procente: C 74.08, H 6.99.

Gef. » » 74.17, » 7.12.

Benzoylamidonaphtol wurde in genau der gleichen Weise unter Verwendung von 30 g Benzoësäureanhydrid erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden weissen Nadeln vom Schmp. 228—229°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}NO_2$.

Procente: C 66.97, H 4.18.

Gef. » » 66.81, » 4.46.

Dieses Benzoylderivat lässt sich auch nach der Baumann-Schotten'schen Methode darstellen, indem man die wässrige Auflösung von 1 Mol. Amidonaphtolchlorhydrat mit 1 Mol. Benzoylchlorid versetzt und dann vorsichtig Alkali zutröpfelt.

In ihrem gesammten Verhalten sind diese Körper dem Naphtacetol äusserst ähnlich. Wie dieses lösen sie sich in Alkalien und sind auch befähigt, mit Diazoverbindungen zu intensiv gefärbten, den entsprechenden Naphtacetolderivaten äusserst ähnlichen Azofarbstoffen zusammenzutreten.

Charlottenburg, December 1896. Technische Hochschule.