

fahnenartig gruppirten Nadeln erhalten. Es schmilzt unter Aufschäumen bei 228—229°.

$C_{16}H_{28}N_2O_2(HCl_4Au)_2$. Ber. C 20.00, H 3.13, Au 41.04.

Gef. » 20.06, » 3.47, » 40.84, 41.07.

Das Pikrat ist in kaltem Wasser ebenso wie in Alkohol fast unlöslich, in heissem Wasser sehr schwer löslich. Es fällt in flimmernden, oblongen Krystallblättchen aus, die sich erst über 300° zersetzen.

$C_{23}H_{34}N_8O_{16}$. Ber. N 15.18. Gef. N 15.27.

269. Edgar Wedekind: Zur Kenntniss des Dimethyl- β -Naphtols.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]
(Eingegangen am 20. Juni; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Das sogenannte Dimethylnaphtol ist durch die Arbeiten der italienischen Forscher Cannizzaro, Carnelutti, Andreocci u. A. in die Chemie des Naphtalins eingeführt worden, und zwar durch Abbau des Santonins und seiner Umwandlungsproducte; es diente als wichtiges Beweismittel für die Constitutionsformeln dieser merkwürdigen Klasse von Körpern.

Durch eine gefällige Sendung der Santoninfabriken »Iwanoff und Sawinkoff« in Tschimkent (Turkestan) in den Stand gesetzt, das Dimethylnaphtol zu gewinnen, hielt ich es für interessant, die Reactionsgrenzen dieses bisher wenig studirten Körpers, der in einem Benzolkern eine Hydroxylgruppe und zwei »Methyle« enthält, kennen zu lernen.

Zuvor seien die zur Isolirung des Dimethylnaphtols führenden Wege kurz charakterisirt: die ältere, unbequemere Methode besteht darin, dass das Santonin mittels Jodwasserstoff und rothem Phosphor zu santoniger Säure¹⁾ reducirt wird und diese durch Erhitzen mit Barythydrat oberhalb 360° unter Abspaltung von Wasserstoff und Propionsäure in Dimethylnaphtol verwandelt wird. Die zweite Methode, die den Vorzug hat, ohne das lästige Reductionsverfahren mit Jodwasserstoff und Phosphor auszukommen, erscheint zwar complicirter, führt aber sicher und mit fast quantitativen Ausbeuten zum Ziel.

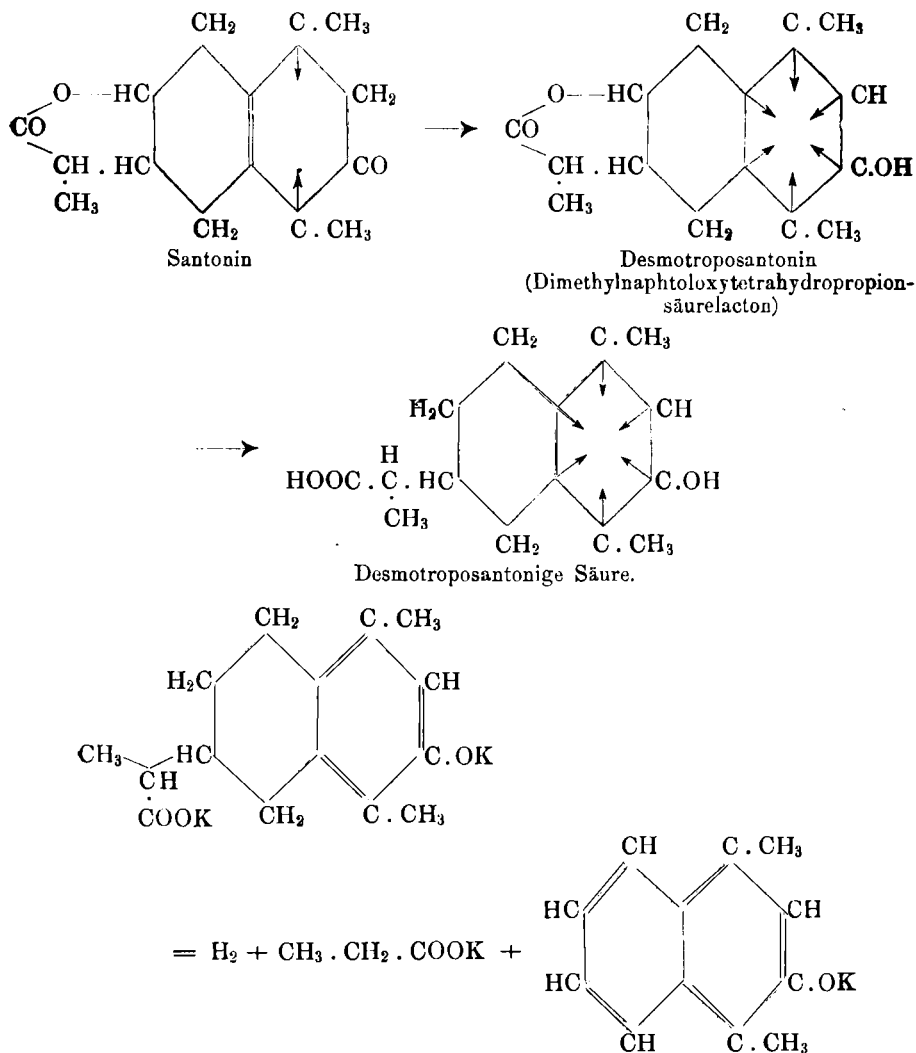
Dieselbe ist von Cannizzaro²⁾ und Carnelutti angegeben und beruht auf der Umlagerung des Santonins in Desmotroposantonin,

¹⁾ Diese Berichte 12, 1574.

²⁾ Gazz. chim. Ital. 23, II, 481; vergl. auch diese Berichte 26, 1373 ff.

das durch Zinkstaub und Essigsäure zu desmotroposantoniger Säure reducirt wird; letztere liefert in der Kalischmelze die der Umsetzungsgleichung entsprechende Menge Dimethylnaphtolkalium.

Die einzelnen Phasen dieser Umwandlung lassen sich durch folgendes Schema¹⁾ darstellen:



¹⁾ Für die interessante Umwandlung der Gruppe $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot$ in die desmotrope Form $\text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot$, die den einen Benzolkern in einen rein aromatischen verwandelt und für das Reductionsproduct sind dem italienischen Original entsprechend die centrischen Formeln gewählt.

Die Darstellung des Desmotroposantonins¹⁾ erfolgt durch acht-tägiges Stehenlassen einer Lösung von Santonin in concentrirter Salzsäure; die nach dieser Zeit ausgeschiedene, gefärbte Krystallmasse wird mittels Salzsäure von unverändertem Santonin befreit und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt bei schnellem Erhitzen: 259—260°. Die Ausbeute kann, wenn man die Filtrate wiederum stehen lässt, bis auf 80 pCt. der Theorie gebracht werden.

Wünscht man die Darstellungsdauer abzukürzen, so kann man durch Erwärmen der salzsauren Lösung auf 60° eine Ausbeute von etwa 50 pCt. in ca. 3 Stunden erreichen.

Die Reduction²⁾ des Desmotroposantonins erfolgt am glattesten, wenn man dasselbe in kleinen Portionen zu ungefähr 10 g in 45 Theilen 72-procentiger Essigsäure löst und mit einem Ueberschuss von Zinkstaub während mehrerer Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; die Trennung von unverändertem Material, das stets von Neuem der Reduction unterworfen werden kann, erfolgt durch Lösen in Soda und Fällen mit Mineralsäuren. Auf diese Weise lässt sich die Ausbeute auf 75 pCt. der berechneten bringen; der Schmelzpunkt der aus Alkohol gereinigten Säure liegt bei 175°.

Zur Gewinnung des Dimethylnaphtols³⁾ wird das Reductionsproduct zweckmässig in einer Porcellanschale, die in ein auf 360° erhitztes Bleibad eintaucht, mit dem doppelten Gewicht Aetzkali geschmolzen. Nach etwa 3/4-stündigen Erhitzen haben sich unter Schäumen und schwacher Braunfärbung die Kaliumsalze der Propionsäure und des Dimethylnaphtols gebildet, welch' letzteres durch Ausfällen mittels Kohlensäure und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten wird.

Die bei 135—136° schmelzenden Nadeln beginnen bei 100° zu sublimiren. Die Ausbeute beträgt bei grösseren Portionen nur 30—35 pCt. der Theorie.

Das Dimethylnaphtol zeigt im Vergleich zu seiner Muttersubstanz, dem β -Naphtol, eine grosse Reactionsträgheit; dieselbe lässt sich einerseits auf die Besetzung der reactionsfähigen Wasserstoffatome durch die »Methyle« zurückzuführen, andererseits auf dynamische Hinderung durch Schwingungen dieser Radicale.

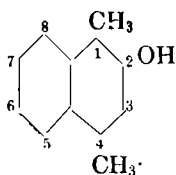
Für den ersten Fall kommt die Unfähigkeit des Dimethylnaphtols in Betracht, sich mit Diazoniumchloriden zu Azofarbstoffen zu vereinigen; die in dieser Richtung vorgenommenen Versuche mit den Diazoderivaten des Anilins, Nitranilins und der Sulfanilsäure zeigten, dass auch nach wochenlangem Stehen keine Kuppelung eintritt, während das gewöhnliche β -Naphtol fast momentan reagirt. Diese

¹⁾ Gazz. chim. Ital. 23, II, 469.

²⁾ Gazz. chim. Ital. 23, II, 476.

³⁾ loc. cit. S. 481.

Thatsache ist eine neue Bestätigung der Regel¹⁾, dass bei Kuppelung mit β -Naphtholen die Azogruppe stets in die Ortho-Stellung zum Hydroxyl, also in die α -Stelle eintritt, da eine eigentliche Para-Stelle nicht existirt. Ist diese, wie im vorliegenden Falle durch Methyl besetzt, so tritt überhaupt keine Farbstoffbildung ein, und es erfolgt nicht etwa Eintritt der Azogruppe in eine andere Stelle, beispielsweise in den Platz 3.



Auf ähnlichen Gründen beruht die Schwierigkeit, das Dimethylnaphtol mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin zu einem dem »Neublau« entsprechenden Farbstoff zu condensiren; auch hier besteht die Neigung des Stickstoffs, in die bereits besetzte α -Stellung einzugreifen. Ebenso resultatlos verläuft die Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylnaphtol, da die Gruppe N.OH ebenfalls nur die α -Stellung aufsucht und keine Neigung zeigt, einen anderen Platz zu besetzen.

Während die angeführten Reactionshemmungen auf Besetzung der reactionsfähigen Wasserstoffatome zurückzuführen sind, beruht die noch zu erwähnende Indifferenz des Dimethylnaphtols gegen Ammoniak auf dynamischen Gründen. Während das gewöhnliche β -Naphthol durch Einwirkung von Chlorcalciumammoniak oder Chlorzinkammoniak leicht in β -Naphtylamin²⁾ überführbar ist, versagt diese Reaction bei dem Dimethylderivat. Da die besten Ausbeuten (60—70 pCt.) an Naphtylamin durch Einwirkung³⁾ von Acetamid und Eisessig unter intermediärer Bildung von Acetnaphtalid erhalten werden, so wurden zum Vergleich 1 g Dimethylnaphtol, 1 g Acetamid und 1 g Eisessig 8 Stunden auf 270° im geschlossenen Rohre erhitzt. Die erhaltene dunkle Flüssigkeit wurde zur Entfernung unveränderten Naphthols mit Natronlauge gekocht, um eventuell vorhandenen Rückstand mit Salzsäure zu spalten; es zeigte sich aber, dass Alles in Natronlauge löslich war, und dass beim Ansäuern unverändertes Dimethylnaphtol (0.82 g) wieder ausfiel; dasselbe zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmp. 135—136°.

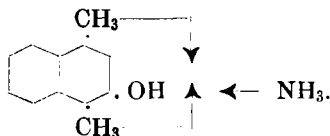
Es ist anzunehmen, dass das Ausbleiben der erwarteten Reaction die Folge der lebhaften Schwingungen der Methylgruppen ist, welche

¹⁾ R. Nietzki, Chemie der anorganischen Farbstoffe, 2. Aufl., S. 47.

²⁾ Diese Berichte 16, 9.

³⁾ Calm, diese Berichte 15, 613.

das Ammoniak nicht an das in demselben Kern befindliche Hydroxyl heranlassen:



Zur weiteren Charakterisirung des Dimethylnaphtols, von dem das Acetat, der Aethyl- und der Methyl-Aether bereits beschrieben sind, wurde das schön krystallisirende Benzoylderivat nach Schotten-Baumann dargestellt, indem 1 g des Naphtols in der eben genügenden Menge verdünnter Natronlauge aufgelöst und dazu die nöthige Menge Benzoylchlorid (0.82 g) unter beständigem Schütteln zugegeben wurde. Nach gelindem Erwärmen wird noch etwas Natronlauge zugefügt und unter Abkühlung so lange mit dem Glasstabe gekratzt, bis das abgeschiedene Oel zu farblosen Krystallen erstarrt.

Dieselben werden nach dem Waschen und Trocknen aus wenig Alkohol umkrystallisirt und schmelzen bei 124—125°. Ausbeute 70—75 pCt. der Theorie.

Farblose lange Nadeln, die sich sehr leicht in Alkohol und Aether lösen, dagegen in Wasser unlöslich sind.

Die von Hrn. J. Muhlmann ausgeführte Elementaranalyse des Benzoyldimethylnaphtols ergab folgende Zahlen:

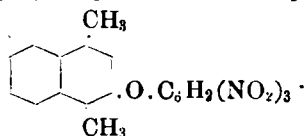
$C_{19}H_{16}O_2$. Ber. C 82.60, H 5.79.

Gef. » 82.96, » 6.08.

Zur Umsetzung mit halogenhaltigen Körpern eignet sich im Besonderen das trockne Natriumsalz des Dimethylnaphtols, das zunächst mit Pikrylchlorid in Reaction gebracht wurde.

Zur Darstellung des Natriumdimethylnaphtolats wird 1 g Naphtol in etwa 40 ccm absolutem Alkohol gelöst und langsam mit 0.14 g fein zerschnittenem Natrium versetzt. Nachdem das Metall sich aufgelöst hat, wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand im Vacuum bei einer Temperatur von 125—135° während 1½ Stunden getrocknet. Es hinterbleibt eine grau-weiße, krystallinische Masse, die in Alkohol und Wasser leicht löslich ist.

Dimethyl- β -naphtalintrinitrophenyläther.



Zur Darstellung dieses Aethers wird eine Lösung von 1.45 g Pikrylchlorid in etwa 10 ccm Toluol zu dem aus 1 g Dimethylnaphtol gewonnenen Natriumnaphtolat gebracht. Das Gemisch wird zunächst

1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und später etwa 2 Stunden bis zum Sieden des Toluols erhitzt. Das Ende der Reaction wird daran erkannt, dass der Niederschlag mit Phenolphthalein keine Rothfärbung mehr giebt.

Nach dem Erkalten wird filtrirt, und das Filtrat auf $\frac{2}{3}$ seines Volumens eingeengt und mit viel Ligroin versetzt. Der entstandene gelbe Niederschlag wird zweimal auf dieselbe Weise gereinigt und bildet, aus Alkohol langsam krystallisirt, feine, gelbliche Nadeln, die bei 189—190° schmelzen.

$C_{18}H_{13}NO_7$. Ber. N 10.96. Gef. N 10.61.

Einige Versuche, das durch Behandlung des Dimethylnaphtols mit Chromsäure¹⁾ entstehende Product, das durch Reduction mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt werden kann, als Chinon zu charakterisiren, verliefen resultatlos²⁾.

270. Edgar Wedekind: Ueber stickstoffhaltige Derivate der Santonsäure.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Labor. des Polytechnicums zu Riga.]
(Eingegangen am 20. Juni; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Sowohl das Santonin als die aus letzterem durch Umlagerung entstehende Santonsäure³⁾ enthalten auf Grund der Untersuchungen der italienischen Forscher Cannizzaro, Carnelutti, Andreocci und Francesconi den Atomcomplex $\cdot CH_2 \cdot CO \cdot$, eine Combination, von der durch manche Erfahrungen bekannt ist, dass sie in Folge des Einflusses des Carbonylsauerstoffs mindestens ein reactionfähiges Wasserstoffatom besitzt.

Da nun der in zweiter Linie genannte Körper zugleich eine Säure ist, welche sich nicht, wie die Santoninsäure, leicht in ihr Lacton verwandelt, so war zu hoffen, unter dem Einfluss von Alkalien zu neuen Condensationsproducten mit Diazoniumchloriden zu gelangen.

Der Versuch zeigte, dass die Santonsäure im Gegensatz zur Santoninsäure in alkalischer Lösung ausserordentlich reactionsfähig ist; es bildete sich eine schöne, intensiv gelb gefärbte Säure, deren Zusammensetzung unerwarteter Weise darauf hinwies, dass zwei Benzolazogruppen in das Santonsäuremolekül eingetreten seien.

Die zur Darstellung des neuen Körpers erforderliche Santonsäure wurde am besten durch 12-stündiges Kochen von 100 g Santonin

¹⁾ Beilstein, 3. Aufl. II. 894.

²⁾ Vgl. Marckwald, Ann. d. Chem. 274, 345.

³⁾ Vergl. u. A. diese Berichte 6, 1201; 13, 2210, und Gazz. chim. Ital. 12, 415.