

und für das hier beschriebene Isomere ganz analog



wobei zu bemerken ist, dass noch durch den Versuch zu entscheiden bleibt, ob das in 1 oder das in 2 stehende Chinon-Sauerstoffatom des 6-Amino- $\beta$ -naphtochinons durch die Oxim-Gruppe ersetzt worden ist.

Genf, 1. September 1898. Universitätslaboratorium.

#### 409. F. Kehrmann und M. Matis: Constitution des durch Nitiren des $\beta$ -Naphtols erhaltenen Dinitro-Derivates.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Von dem durch Nitiren des  $\beta$ -Naphtols zuerst durch Wallach und Wichelhaus<sup>1)</sup> erhaltenen Dinitro-Derivat haben Graebe und Drews<sup>2)</sup>, welche eine ausgiebige Methode zu dessen Darstellung aus  $\beta$ -Naphtylamin kennen lehrten, bereits festgestellt, dass die Nitro-Gruppen in beiden Kernen vertheilt sind und dass diejenige, welche sich im nicht hydroxylirten Ring befindet, eine der beiden  $\beta$ -Stellen desselben einnimmt, da es gelang, durch Oxydation dieses Dinitro- $\beta$ -naphtols mittels verdünnter Salpetersäure, die  $\beta$ -Nitro-phtalsäure (1:2:4) zu erhalten. Dass die Nitro-Gruppe des hydroxylirten Kerns eine Ortho-Stelle zum Hydroxyl inne hat, wurde von Loewe<sup>3)</sup> dadurch bewiesen, dass er, ausgehend von dem von Graebe und Drews beschriebenen Dinitro- $\beta$ -naphtylamin, dieses durch Reduction in Diamino- $\beta$ -naphtylamin verwandelte, und aus letzteren, nach dem Vorgange von O. Hinsberg, durch Behandeln mit Phenanthrenchinon ein Aminonaphtophenanthrazin darstellte. Dass diese Nitro-Gruppe die Stelle 1 und nicht etwa die Stelle 3 des hydroxylirten Kerns inne hat, folgt aus der in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Ueberführung des Dinitro- $\beta$ -naphtols in Acetamino- $\beta$ -naphtochinon, von welchem in einer späteren Arbeit der stricte Nachweis geliefert ist, dass ein Abkömmling des gewöhnlichen 1,2-Naphtochinons und nicht etwa eines noch unbekannten 2,3-Chinons vorliegt. Es blieb daher nur noch übrig, für die im hydroxyl-freien Kern befindliche Nitro-Gruppe zwischen 6 und 7 zu entscheiden. Die von Graebe und Drews und später von Loewe zu diesem Zwecke unternommenen Versuche scheiterten an der Schwierigkeit der Be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 3, 864.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 1171.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 2542.

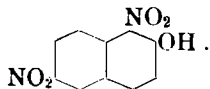
schaffung des Materials; insbesondere fehlte es an einer bequemen Methode, das dem Dinitronaphtol entsprechende Dinitronaphtylamin darzustellen. Nachdem es uns gelungen war, diesem Mangel abzuhelfen, sind wir ohne grosse Schwierigkeit zum Ziele gelangt. Wir haben das nöthige Dinitro- $\beta$ -naphtylamin in guter Ausbeute durch Erhitzen des Dinitro- $\beta$ -naphtols im Rohr mit alkoholischem  $\text{NH}_3$  während 6—8 Stunden auf  $150 - 160^\circ$  erhalten, dieses durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt und nach dem Verfahren von Graebe und Drews in Dinitronaphtalin verwandelt.

#### 1.6-Diamino-naphtalinchlorhydrat.

Durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigtes Dinitronaphtalin wurde durch Erwärmen mit Alkohol, Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, der Alkohol verjagt, und die concentrirte Lösung mit rauchender Salzsäure versetzt. Das sich ausscheidende Zinndoppelsalz des Diaminonaphtalins wurde in wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff entzinnt, das Filtrat vom Schwefelzinn im offenen Kolben schnell eingekocht und mit rauchender Salzsäure das Chlorhydrat in hellgrauen, fast farblosen Nadelchen gefällt.

#### 1.6-Dichlornaphtalin.

Das abgesaugte Chlorhydrat wurde in 20-procentiger Salzsäure suspendirt, mit Eiswasser auf  $0^\circ$  abgekühlt, durch tropfenweises Hinzufügen einer concentrirten, wässrigen Natriumnitrit-Lösung diazotirt, bis klare Lösung erfolgt war, und dann mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure versetzt. Diese Lösung wurde alsdann in einen grossen Kolben gegossen, welcher einige Gramm Kupferpulver enthielt, wobei heftiges Aufschäumen und der Geruch nach Dichlornaphtalin auftrat. Durch Destillation mit Wasserdampf wurde letzteres in Oeltropfen erhalten, welche in einer Kältemischung rasch erstarrten. Die erstarrte Masse schmolz nach dem Abpressen auf dem Thonteller scharf und constant bei  $48^\circ$ , bestand also aus reinem 1.6-Dichlornaphtalin. Die Reaction verläuft übrigens nicht glatt, da ein grosser Theil des Diazokörpers während der Einwirkung des Kupferpulvers verharzt. Die Constitution des durch Nitriren des  $\beta$ -Naphtols entstehenden Dinitrokörpers ist daher durch die folgende Formel gegeben:



Genf, 3. September 1898. Universitätslaboratorium.