

5. Für die präparative Darstellung von Aldehyden aus Alkoholen gibt die katalytische Oxydation eines äquimolekularen Gemisches von Alkohol, Chinolin, *m*-Dinitro-benzol in Cumol-Lösung bei Gegenwart von Kupfer die besten Ausbeuten.

Bern, Institut für anorganische Chemie.

134. Gustav Heller und Hugo Kretzschmann: Über 1,8-Dioxy-naphthalin¹⁾.

[Mitteil. aus dem Laborat. f. angew. Chemie u. Pharmazie d. Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 21. März 1921.)

Über das 1,8-Dioxy-naphthalin sind bisher in der wissenschaftlichen Literatur nur wenige Angaben zu finden. Der Grund liegt wohl zum Teil in der Unbeständigkeit der Substanz, die selbst beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäß bei Abwesenheit des Lichtes nach einiger Zeit grau, schließlich schwarz wird, während andere Dioxy-naphthaline meist beständig sind oder erst in alkalischer Lösung zur Zersetzung neigen, wie 1,2-, 1,5-, 1,7-²⁾ und 2,7-Dioxy-naphthalin³⁾.

Die Reindarstellung erfolgt am bequemsten nach Fr. Bayer & Co.⁴⁾ durch Erhitzen einer wäßrigen Lösung der 1,8-Dioxy-naphthalin-4-sulfonsäure⁵⁾, — welche ebenfalls zersetzlich ist und beim längeren Aufbewahren zum Teil in Wasser unlöslich wird — mit verd. Schwefelsäure im Autoklaven auf 150°. Jedenfalls dürfte die Methode der älteren, durch Schmelzen des Naphthalsultons nach H. Erdmann⁶⁾ mit Ätzkali vorzuziehen sein.

Die Einwirkung von diazotiertem Anilin verläuft am glatte-
sten in mineralsaurer Lösung, wobei ein Azorest eintritt. In essig-
saurer Lösung entstehen 10%, in sodaalkalischer Lösung 7½% al-
kaliunlösliche Nebenprodukte, darunter ein Disazofarbstoff, im übrigen

¹⁾ Die Untersuchung wurde im Jahre 1913 von cand. chem. Alexander Ruhtenberg aus Riga begonnen. Nachdem dieser in den inneren Kämpfen Rußlands gefallen war, konnte die Arbeit erst 1919 wieder aufgenommen werden.

²⁾ Die Lösungen des 1,7-Dioxy-naphthalins färben sich an der Luft schnell braun; Emmert, A. 241, 372 [1887].

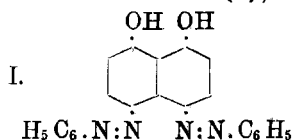
³⁾ Liebermann und Jacobson, A. 211, 58 [1882]; O. Fischer, J. pr. [2] 94, 13, 24 [1916]; Clausius, B. 23, 520 [1890].

⁴⁾ D. R. P. 67829; Frdl. III, 448.

⁵⁾ Sie wurde von der Firma freundlichst zur Verfügung gestellt.

⁶⁾ A. 247, 356 [1888].

aber derselbe Monoazofarbstoff, bei dem wohl die Kupplung in 4 stattgefunden hat. Kuppelt man mit 2 Mol. diazotiertem Anilin in essigsaurer Lösung, so bildet sich nicht glatt ein alkalionlöslicher Disazofarbstoff (I.), dessen zweite Azogruppe vermutlich in



Stellung 5 eingetreten ist. Durch Umlagerung geht die Substanz dann vielleicht in das Chinon-hydrazon über¹⁾.

Gemische, die sich schwer trennen lassen, erhält man durch Kupplung mit 2 Mol. diazotiertem Anilin in soda-alkalischer Lösung. Der alkalilösliche Teil ist der schon erwähnte Monoazofarbstoff, der alkalionlösliche hingegen konnte mittels organischer Lösungsmittel nicht zerlegt werden. Man erhält aber durch Reduktion und Benzoylierung dieses Gemisches ein Derivat, welches darauf schließen läßt, daß ein isomerer Disazofarbstoff vorhanden ist,

Kuppelt man reinen Monoazofarbstoff in schwach alkalischer Lösung mit einem zweiten Mol. diazotierten Anilins, so fällt kein alkalionlöslicher Farbstoff aus; das mit Salzsäure gefällte Produkt war harzig und ließ sich nicht krystallisieren.

4-Benzolsulfonsäure-azo-1.8-dioxynaphthalin läßt sich in mineralaurer Lösung glatt erhalten. Der Farbstoff, welcher den einfachsten Typus der sogenannten Chromotrope bildet, färbt Wolle sauer tiefkirschrot, alaungebeizte blaustichiger und chromgebeizte dunkelbraun. Kuppelt man diesen Azokörper in soda-alkalischer Lösung mit einem Mol. diazotierten Anilins, so erhält man ein wasserlösliches Farbstoffgemisch, welches nicht vollständig auszieht und ungebeizte sowie gebeizte Wolle ähnlich dem Monobenzolsulfonsäure-Farbstoff anfärbt, nur schwächer.

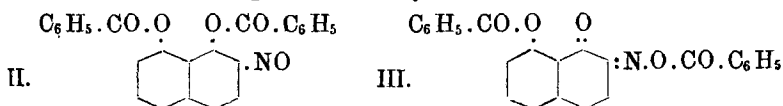
Ein ebenfalls nicht einheitliches Gemisch entsteht, wenn man dieselben Komponenten in essigsaurer Lösung kuppelt. Das Produkt besteht in der Hauptsache aus 4.5-Disazofarbstoff und färbt gebeizte und ungebeizte Wolle ziemlich gleich stark braun; es tritt also keine Änderung des Farbentons wie bei den eigentlichen Chromotropen (Monoazofarbstoffe der 1.8-Dioxy-naphthalin-3.6-disulfonsäure) mehr ein.

Durch Reduktion der Azokörper ließ sich sowohl 4-Amino-1.8-dioxy-naphthalin als auch 4.5-Diamino-1.8-dioxynaphthalin erhalten. Sie sind wie die Isomeren unbeständig und ließen sich nicht einmal, wie die meisten derselben, in Form der salzsauren Salze isolieren, wohl aber als Benzoylderivate, und mit Hilfe dieser

¹⁾ Doch sind hierfür die Arbeiten von H. Goldschmidt und Löw-Bär, B. 38, 1106 [1905]; Willstätter und Veraguth, B. 40, 1432; [1907] und Auwers, B. 40, 2154 [1907] zu beachten.

konnten die Farbstoffgemische, wie schon erwähnt, charakterisiert werden.

Wie schon Erdmann kurz erwähnt hat, bildet das Dioxy-naphthalin ein Nitrosoderivat, welches nach seiner starken Färbung und Löslichkeit in konz. Salzsäure als Chinon-oxim aufzufassen ist, doch ließ sich im Gegensatz zu den Angaben des D. R. P. 51478 keine zweite Nitrosogruppe einführen, wie es auch bei den Isomeren die Regel ist¹⁾. Die Nitrosogruppe tritt in Stellung 2 ein²⁾; denn die durch Reduktion und Benzoylierung erhaltene Substanz ist nicht identisch mit der aus dem Farbstoff gewonnenen. Die Tautomerie des Nitroso-dioxy-naphthalins mit dem Chinon-oxim trat bei der Benzoylierung in alkalischer Lösung zutage, wobei neben dem farblosen Nitrosoderivat II. ein gelbes Dibenzoyl-chinonoxim III. erhalten wurde.



Der Aldehyd des Dioxy-naphthalins ließ sich nach Gattermann gewinnen, aber nur in einer Ausbeute von 20 % der Theorie.

Die leichte Veränderlichkeit des Ausgangsmaterials trat in erhöhtem Maße bei der Bromierung zutage. Das erhaltene Dibrom-dioxy-naphthalin zersetzt sich schon beim Umkrystallisieren; nur durch rasches Umlösen aus Chloroform ließ sich die Substanz reinigen.

Durch Kochen mit Natriumbicarbonat konnte das Dioxy-naphthalin nicht in eine Carbonsäure verwandelt werden³⁾; bei höherer Temperatur soll es nach Heyden & Co. der Fall sein⁴⁾.

Mit Dimethylsulfat in sodaalkalischer Lösung ließ sich sehr leicht das 1.8-Dimethoxy-naphthalin erhalten, welches aus Petroläther krystallisiert und unzersetzt flüchtig ist.

Versuche.

1.8-Dioxy-naphthalin.

50 g technische 1.8-Dioxy-naphthalin-4-sulfonsäure wurden mit 500 ccm Wasser erhitzt, filtriert und nach Zusatz von 25 ccm

¹⁾ Clausius, B. 23, 521 [1890]; Kaufler und Bräuer, B. 40, 3275 [1907]; O. Fischer und Bauer, J. pr. [2] 94, 3 [1916].

²⁾ Analog entsteht aus α -Naphthol größtenteils 2-Nitroso-1-naphthol (Ilinski, B. 17, 2590 [1884]; Henriques, Ilinski, B. 18, 706 [1885] und aus 1.5-Dioxy-naphthalin nur das 2-Nitrosoderivat (O. Fischer und Bauer, J. pr. [2] 94, 21 [1916]).

³⁾ Vergl. Bistrzycki und Kostanecki, B. 18, 1985 [1885].

⁴⁾ D. R. P. 55414.

konz. Schwefelsäure 1 Stde. im Autoklaven auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten war das Dioxy-naphthalin als dunkler Kuchen, zum Teil auch in langen, farblosen Nadeln abgeschieden. Die filtrierte Substanz wird in einer ausreichenden Menge heißen Wassers gelöst und unter Kohlensäure-Zuleiten filtriert, worauf sich die Verbindung farblos mit dem Schmp. 140° abscheidet. In kaltem Wasser schwer löslich, leichter in siedendem, sowie in Äther und Benzol. Konz. Schwefelsäure löst goldgelb.

4-Benzolazo-1.8-dioxy-naphthalin.

1.6 g Dioxy-naphthalin wurden in 60 ccm 80-proz. Alkohol gelöst, 5 g 10-proz. Salzsäure zugegeben und 1 Mol. Benzoldiazoniumchlorid-Lösung unter Eiskühlung zulaufen gelassen. Die Flüssigkeit färbte sich sofort tief rot und schied bald den Farbstoff als metallglänzenden, voluminösen Niederschlag ab. Nach 3-stündigem Rühren wurde abgesogen, mit 50-proz. Alkohol, dann mit Wasser gewaschen. Ausbeute quantitativ; löst sich vollständig in verd. Alkali mit kirschroter Farbe. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Substanz in dunklen Aggregaten mit grünlichem Schimmer, die gegen 185° schmelzen. Nach weiterem Umkrystallisieren sintert die Verbindung gegen 220—230° nur schwach, schmilzt aber bis 260° nicht. Das Schmelzen der ersten Abscheidung ist nicht auf Desmotropie zurückzuführen, sondern scheint nur durch geringe Verunreinigung bedingt zu sein. Aus Eisessig erhält man sofort feine Nadeln ohne deutlichen Schmelzpunkt. Von den verschiedenen Lösungsmitteln wird die Substanz mäßig mit tiefroter Farbe aufgenommen, sehr schwer von Ligroin.

0.094 g Sbst.: 0.2510 g CO₂, 0.0390 g H₂O. — 0.0956 g Sbst.: 8.65 ccm N (13°, 757 mm).

C₁₆H₁₂O₂N₂. Ber. C 72.73, H 4.55, N 10.61.

Gef. » 72.82, » 4.64, » 10.59.

Kuppelt man in essigsaurer Lösung, indem man das Dioxy-naphthalin, in der 100-fachen Menge Wasser und wenig Soda gelöst, zu einer mit Essigsäure und Natriumacetat versetzten Benzoldiazoniumchlorid-Lösung zufließen läßt, so beginnt der Farbstoff alsbald violettrot sich auszuschcheiden. Nach 3 Stdn. ist die Ausbeute ebenfalls quantitativ, doch sind ca. 10% der Verbindung in Alkali unlöslich, das Hauptprodukt ist mit der beschriebenen Verbindung identisch. Ebenso wurde beim Kuppeln in sodaalkalischer Lösung in der Hauptsache derselbe Azokörper, daneben aber 7.5% eines in Alkali und Alkohol unlöslichen Produktes erhalten. Durch Überführen in das später beschriebene Benzoylderivat vom Schmp. 246° konnte Disazofarbstoff nachgewiesen werden.

45-Disazobenzol-1.8-dioxy-naphthalin.

In mineralaurer Lösung geht die Kupplung nicht über die Bildung des Monoazofarbstoffs hinans. Läßt man zu einer Diazolösung aus 5.88 g Anilin, die mit 2.7 g Eisessig und 22 g Natriumacetat versetzt waren, eine Lösung von 4.8 g Dioxy-naphthalin in 480 ccm Wasser und 2.3 g Natriumcarbonat unter Eiskühlung langsam zufließen und rührt noch 3 Stdn., so scheidet sich das dunkelbraune Kupplungsprodukt auf der Flüssigkeit ab. Ausbeute 8.5 g, statt der berechneten 11.04 g. Durch wiederholte Behandlung mit verd. Natronlauge, zuletzt in der Wärme, wurden geringe Mengen Monoazofarbstoff entfernt. Der Rückstand schmolz gegen 225°. Er wurde zuerst zweimal mit heißem Alkohol ausgezogen, dann viermal mit je 25 ccm Eisessig, wobei nur wenig mit blutroter Farbe in Lösung ging und sich nach dem Erkalten als Krystallpulver abschied. Die beiden letzten Krystallisationen schmolzen gegen 238° nach vorherigem Sintern, ebenso wie der Rückstand, der dunkler aussah und von anderen Lösungsmitteln nicht aufgenommen wurde. Ausbeute an diesem letzten Produkt 50—60% der Theorie. Es wurde analysiert. Konz. Schwefelsäure löst violettblau.

0.0944 g Subst.: 12.4 ccm N (16°, 754 mm).

$C_{22}H_{16}O_2N_4$. Ber. N 15.22. Gef. N 15.12.

Kupplung in soda-alkalischer Lösung: Die Vereinigung mit 2 Mol. diazotiertem Anilin in soda-alkalischer Lösung lieferte eine fast quantitative Ausbeute, wovon nach dem Herauslösen des Monoazofarbstoffs mit Alkali 5.8 g übrigblieben. Er wurde sechsmal mit je 25 ccm Alkohol ausgekocht, worauf jedesmal ca. 0.1 g Farbstoff sich abschied. Die letzten Krystallisationen sinterten gegen 145° und schmolzen bei 176°. Die Stickstoff-Bestimmung ergab 14.15% N. Es lag also kein einheitlicher Farbstoff vor. Der Rückstand von den Alkohol-Auszügen betrug 3.8 g; er schmolz gegen 208° und ergab 12.76% N, war also noch weniger einheitlich, da der Monoazofarbstoff 10.6, der Disazofarbstoff 15.2% N verlangt. Das Produkt wurde in der später beschriebenen Weise in alkalischer Lösung mit Natriumhydro-sulfit reduziert und dann benzoyliert. Das Benzoylderivat wurde zweimal aus Eisessig mit Tierkohle umkrystallisiert, wodurch leicht gelblichbraun gefärbte Krystallkörner erhalten wurden, welche sich gegen 250° dunkel färbten, gegen 260° sinterten und gegen 268° schmolzen. Da diese Substanz mit keiner der weiterhin beschriebenen Benzoylverbindungen identisch ist, so ergibt sich daraus, daß ein isomerer Disazofarbstoff in dem Kupplungsprodukt enthalten sein muß.

4-Benzolsulfonsäure-azo-1.8-dioxy-naphthalin.

Wegen den nahen Beziehungen zu den Chromotrop-Farbstoffen wurde diese Substanz durch Kuppeln von diazotierter Sulfanilsäure mit Dioxy-naphthalin in saurer Lösung analog der oben ge-

gebenen Vorschrift dargestellt. Sie fiel in rotbraunen Nadeln quantitativ aus, ist in Alkohol mäßig, in Eisessig und Aceton schwer löslich. Zur Reinigung wurde in der 50-fachen Menge Wasser warm gelöst und nach dem Filtrieren konz. Salzsäure bis zur beginnenden Ausscheidung zugegeben. Nachdem bis zur Lösung wieder erwärmt worden war, krystallisierte der Farbstoff beim Erkalten in feinen, braunschwarzen Nadeln aus. Verd. Alkalien lösen weinrot, konz. Schwefelsäure stahlblau. Eine 3-proz. saure Ausfärbung färbt Wolle tiefkirschrot, aluminiumgebeizte Wolle wird blaustichiger, chromgebeizte tiefdunkelbraun gefärbt.

0.1470 g Sbst.: 10.3 ccm N (16°, 744 mm).

$C_{16}H_{12}O_3N_2S$. Ber. N 8.14. Gef. N 7.95.

Kuppelt man das Sulfanilsäure-Derivat mit diazotiertem Anilin in soda-alkalischer Lösung weiter, so geht die Farbe in dunkelbraunrot über. Konz. Salzsäure fällt einen schwarzen Farbstoff, der sich in heißem Wasser bronzefarben löst. Die Ausfärbungen auf ungebeizter und gebeizter Wolle sind ähnlich der des Monoazofarbstoffs, nur schwächer und das Bad wird nicht ausgezogen, sondern behält einen schmutzigbraunen Ton. Durch Reduktion des Produktes mit Natriumhydrosulfit und Benzoylierung wurden Derivate vom Schmp. 236° und 268° gewonnen. Er besteht aus einem Gemisch von Mono- und Disazofarbstoff.

Wird dieselbe Kupplung zum Disazofarbstoff in essigsaurer Lösung vorgenommen, so kann ebenfalls kein einheitlicher Farbstoff isoliert werden. Der Stickstoff-Bestimmung zufolge enthält das Produkt mehr Mono- als Disazofarbstoff. Die Ausfärbungen ergaben bemerkenswerter Weise auf ungebeizter und gebeizter Wolle ein ziemlich gleichstarkes Dunkelbraun. Durch Eintritt des zweiten Azoreses wird also die Änderung des Farbentons durch Metallbeizen aufgehoben.

Tribenzoyl-4-amino-1.8-dioxy-naphthalin.

Versuche das Amino-dioxy-naphthalin durch Reduktion des Monoazofarbstoffs in saurer Lösung zu erhalten, scheiterten an der leichten Oxydierbarkeit der Substanz. 2.64 g Benzolazo-dioxy-naphthalin wurden mit 4 Mol. Ätznatron als 25-proz. Lauge und 3 Mol. Natriumhydrosulfit bei 60–70° digeriert, wobei der größte Teil des Farbstoffs in Lösung ging. Zum Filtrat wurde noch Ätznatron und Benzoylchlorid zugegeben und in der Kälte geschüttelt. Das braune Reaktionsprodukt wurde aus Benzol und dann aus Eisessig krystallisiert und so grauweiße verwachsene Blättchen vom Schmp. 236° erhalten. Auch in Alkohol ist die Verbindung mäßig leicht löslich.

0.1980 g Sbst.: 5.3 ccm N (24°, 750 mm).

$C_{31}H_{21}O_3N$. Ber. N 2.87. Gef. N 2.95.

Dieselbe Substanz ließ sich auch aus dem Benzolsulfonsäure-azofarbstoff gewinnen.

Tetrabenzoyl-4.5 diamino-1.8-dioxy-naphthalin.

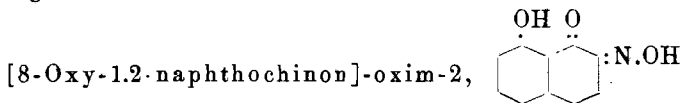
Die Isolierung des Diamino-dioxy-naphthalins gelang auch hier wegen der Unbeständigkeit nicht. 1.2 g des in essigsaurer Lösung aus Anilin erhaltenen Disazofarbstoffes wurden mit 7 g Natriumhydro-sulfit und 2.5 g Ätznatron als 25-proz. Lauge auf dem Wasserbade erwärmt, nach erfolgter Spaltung etwas verdünnt, filtriert und zu dem abgekühlten Filtrat 8 g Benzoylchlorid und genügend Ätznatron gegeben. Das erhaltene Produkt wurde mit wenig Benzol ausgezogen und der Rückstand aus Eisessig mit Tierkohle wiederholt umkrystallisiert. Die Substanz schied sich in farblosen, verwachsenen Nadeln ab, welche bei 246° unter Dunkelfärbung sich zersetzen.

0.1220 g Sbst.: 0.3370 g CO₂, 0.0484 g H₂O. — 0.1580 g Sbst.: 6.3 ccm N (18°, 760 mm).

C₃₈H₂₆O₆N₂. Ber. C 75.25, H 4.29, N 4.62.

Gef. » 75.40, » 4.40, » 4.58.

Die Abspaltung der Benzoylgruppen ließ sich nur durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 130—140° erreichen; dabei erfolgte aber vollständige Zersetzung.



Die Lösung des Dioxy-naphthalins in der 60-fachen Menge Wasser und wenig Soda wird mit 1 Mol. Natriumnitrit versetzt und bei 0° mit Essigsäure angesäuert. Nach 4 Stdn. wurde abgesogen und im Exsiccator getrocknet. Die Substanz ist leicht mit gelber Farbe löslich in Aceton, Äther, Alkohol, Ligroin, Benzol. Aus letzterem wird sie in bräunlichgelben Nadeln erhalten, welche bei 100° getrocknet wurden. Von 170° ab färbt sich Verbindung dunkel und zersetzt sich gegen 183° plötzlich unter Entweichen dunkler Dämpfe. Beim raschen Erhitzen verpufft sie.

0.1556 g Sbst.: 10.1 ccm N (17°, 750 mm).

C₁₀H₇O₃N. Ber. N 7.41 Gef. N 7.40.

Die Sodalösung ist gelb und scheint ein Gleichgewicht zu enthalten, denn sie wird durch freies Alkali stärker rötlichgelb gefärbt. Salzsäure löst orangerot, konz. Schwefelsäure kirschrot. Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von Eisenchlorid dunkelbraunvioletten Farbenton.

Durch Nitrosieren mit 2 Mol. Nitrit ließ sich entgegen den Angaben des D. R. P. 51478 kein anderes Derivat erhalten.

Dibenzoyl-[8-oxy-1.2-naphthochinon]-oxim-2 und
Dibenzoyl-1.8-dioxy-2-nitroso-naphthalin.

0.9 g des Chinon-oxims wurden in verd. Natronlauge gelöst und mit 2.8 g Benzoylchlorid unter Schütteln und Alkalischhalten benzoyliert. Der braune Niederschlag I. wurde filtriert. Auf weitere Zugabe von Benzoylchlorid schied sich ein gelbbraunes Produkt II. ab. Letzteres ließ sich aus Benzol mit Tierkohle gut umkrystallisieren und schmolz nach wiederholter Krystallisation, wobei langgestreckte, gelbe Blättchen erhalten wurden, bei 177° unter Schwärzung. Die Verbindung ist leicht mit gelber Farbe löslich in Eisessig, Benzol und Alkohol. Konz. Schwefelsäure löst kirschrot. Die Substanz leitet sich vom Chinonoxim ab.

0.1905 g Sbst.: 6.0 ccm N (23°, 754 mm).

$C_{24}H_{15}O_5N$. Ber. N 3.53. Gef. N 3.50.

Abscheidung I. war geringer; sie wurde zunächst aus Benzol krystallisiert, woraus sie sich langsam abschied. Aus Eisessig wurden dann grauweiße Blättchen erhalten, welche bei 203° unter Schwarzfärbung schmolzen. Konz. Schwefelsäure löst kirschrot, Natronlauge spaltet in der Hitze nur langsam.

Tribenzoyl-2-amino-1.8-dioxy-naphthalin.

2 g [Oxy-naphthochinon]-oxim wurden in 20-proz. Natronlauge gelöst und mit Natriumhydrosulfit bei 50—60° reduziert. Es mußte unter Luftabschluß filtriert werden, da sonst schnell Blaufärbung eintrat. Nach dem Erkalten wurde mit 7 g Benzoylchlorid digeriert: 4 g Ausbeute. Die Krystallisation wird zuerst mit Benzol oder Eisessig, dann mit Alkohol vorgenommen, wobei ein farbloses Krystallpulver vom Schmp. 201° erhalten wurde. Mit dem Dibenzoyl-nitroso-dioxy-naphthalin vom Schmp. 203° ergab sich eine starke Depression.

0.2166 g Sbst.: 5.6 ccm N (24°, 756 mm).

$C_{31}H_{21}O_5N$. Ber. N 2.87. Gef. N 2.87.

1.8-Dioxy-2-naphthaldehyd.

In ein Gemisch von 50 ccm absolutem Äther, 5 g Dioxy-naphthalin, 6 g Chlorzink und 12 ccm wasserfreier Blausäure wurde unter Eiskühlung Salzsäuregas eingeleitet. Nach einiger Zeit färbte sich der Ansatz gelb, und es begann die Abscheidung von gelben Krystallen. Die Masse wurde mit Chlorwasserstoff gesättigt und blieb 2 Tage verschlossen stehen. Dann wurde filtriert und das rückständige Aldimid mit Wasser gespalten. Aus heißem Wasser schied sich der Aldehyd in gelben Nadeln ab und wurde nochmals umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug ca. 20%. Die Substanz färbt

sich von 110° ab erst grün, allmählich dunkler und ist bei 170° schwarz. Konz. Schwefelsäure löst gelbbraun, nach längerem Stehen grün. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid einen olivgrünen, flockigen Niederschlag.

0.1420 g Sbst.: 0.3640 g CO₂, 0.0538 g H₂O.

C₁₁H₈O₃. Ber. C 70.21, H 4.26.

Gef. » 69.91, » 4.24.

1.8-Dioxy-2-naphthaldehyd-phenylhydrazon.

Die Lösung des Aldehyds in der 80-fachen Menge 50-proz. Essigsäure färbte sich auf Zusatz von Phenylhydrazin rotbraun. Es wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und nach 24 Stdn. filtriert. 0.4 g. Leicht, gelbrot löslich in Alkohol, Eisessig, sehr schwer in Äther und Benzol. Wurde aus Eisessig unter Zusatz von etwas Wasser krystallisiert; schmilzt bis 285° noch nicht und löst sich in Soda violett, in konz. Schwefelsäure gelbbraun.

0.0887 g Sbst.: 7.8 ccm N (16°, 754 mm).

C₁₇H₁₄O₂N₂. Ber. N 10.07. Gef. N 10.12.

Dibrom-1.8-dioxy-naphthalin.

Zu einer Lösung von 0.8 g Dioxy-naphthalin in 6 ccm Eisessig wurde langsam unter Kühlung Brom gegeben, welches sofort entfärbt wurde. Nach Zugabe von ca. 3 Mol. schied sich rasch ein grauweißer Krystallbrei ab. Nach einigem Stehen wurde filtriert und mit wenig Eisessig nachgewaschen: 0.8 g. Das Produkt wird zwar von den meisten Lösungsmitteln aufgenommen, doch scheiden sich bald grüne, amorphe Flocken infolge von Zersetzung ab. Aus Chloroform ließ sich aber die Substanz bei schnellem Krystallisieren in farblosen, sternförmig verwachsenen Nadeln erhalten. Bei 130° beginnt Dunkelfärbung, gegen 150° entweichen hellbraune Dämpfe unter Schwärzung. Soda löst die Verbindung leicht, doch tritt bald Braunfärbung ein. In Wasser ist sie sehr schwer löslich, ebenso in konz. Schwefelsäure, beim Erwärmen erfolgt rotviolette Lösung. Die essigsäure Lösung gibt mit Eisenchlorid olivgrüne Flocken.

0.0790 g Sbst.: 0.0930 g AgBr.

C₁₀H₆O₂Br₂. Ber. Br 50.31. Gef. Br 50.13.

1.8-Dimethoxy-naphthalin.

1 g Dioxy-naphthalin in 20 ccm Wasser und 3 g kalzinierter Soda wurden mit 3 g Dimethylsulfat geschüttelt und schließlich auf 40° erwärmt. Der dunkle körnige Niederschlag wurde nach 24 Stdn. filtriert und mit verd. Natronlauge durchgerührt. 0.5 g. Die Substanz krystallisiert aus warmem Petroläther in farblosen Blättchen, welche

bei 50° schmelzen. Sie ist im allgemeinen leicht löslich, krystallisiert auch aus heißem Wasser und ist bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig. Konz. Schwefelsäure löst goldgelb.

0.1490 g Sbst.: 0.4170 g CO₂, 0.0822 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₂. Ber. C 76.60, H 6.38.

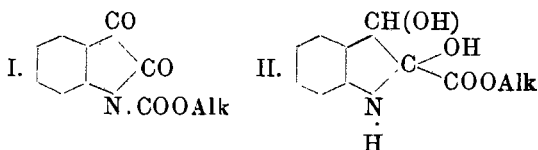
Gef. » 76.33, » 6.18.

135. Gustav Heller und Paul Jacobsohn: Vergleichende Darstellung von Derivaten des Isatins, Phthalimids, Succinimids und *o*-Hydrazino-benzoesäure-anhydrids.

[Mitteilung aus dem Labor. f. angew. Chemie u. Pharmazie d. Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 21. März 1921.)

Wie früher¹⁾ mitgeteilt worden ist, nimmt der *N*-Kohlensäure-ester des Isatins (I.), entstanden durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Isatinnatrium, beim Erhitzen mit Alkohol vier



Wasserstoffatome auf unter gleichzeitiger Umlagerung in 2-Oxy-2-carbäthoxy-3-oxy-dihydroindol (II.). Die zugehörige Säure bildet sich ebenfalls beim Erhitzen des Isatin-kohlensäureesters mit Wasser und selbst durch längeres Stehen bei Zimmertemperatur mit 50-proz. Schwefelsäure.

Um die Reichweite dieser auffallenden Reaktion festzustellen, wurden die Kohlensäureester von 5-Brom- und 5-Chlor-isatin hergestellt. Die der Formel II analogen Substanzen bildeten sich hier nicht nur in der gleichen Reaktion, sondern selbst in Benzollösung bei Zimmertemperatur besteht namentlich beim Chlorkörper schon die Neigung zu dieser Umformung, was beim Isatin-kohlensäureester, wie der Versuch ergab, nicht der Fall ist.

Dagegen erfolgte die direkte Bildung der entsprechenden Säure durch Erhitzen mit Wasser bei den halogenierten Substanzen langsamer und durch Stehen mit 50-proz. Schwefelsäure gar nicht. Beim 5.7-Dimethyl-isatin und 5.7-Dibrom-isatin ergab die Darstellung der Kohlensäureester Schwierigkeiten.

¹⁾ B. 51, 425, 432 [1918].