

Isotherme gut übereinstimmt), daß zur Entfernung der restlichen 7% Absorptionswassers aber Temperatur-Steigerung erforderlich ist, wobei die Isobare ohne wesentliche Diskontinuität bei 40° die Zusammensetzung der Disäure erreicht. Bei dieser hohen Temperatur zersetzt sich diese Säure aber bei weiterer Temperatur-Steigerung, so daß eine über ein längeres Intervall reichende Treppenstufe nicht gebildet wird und auf der Isobare die Existenz dieser Verbindung nicht in Erscheinung tritt. Damit dürfte der Schluß berechtigt erscheinen, daß die isobare Methode für die Erforschung von Systemen, wie sie das vorliegende darstellt, nicht geeignet ist.

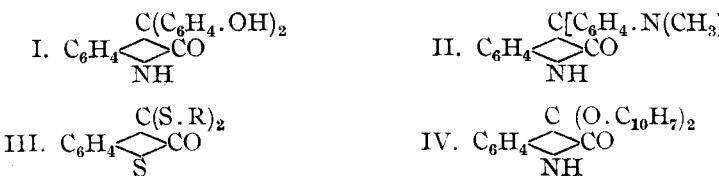
Hiergegen ergeben sich an Hand der isothermen Entwässerung wichtige Einblicke in die Verhältnisse des Systems  $\text{SiO}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$ , und die mit ihrer Hilfe erhaltenen Resultate an den nach topochemischem Verfahren dargestellten Kieselsäuren bekräftigen unsere nach anderen Methoden gewonnene Erkenntnis, daß zwischen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  definierte Verbindungen existieren.

Die Untersuchungen werden nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

## 202. A. Steopoe: Über die Konstitution des $\alpha$ -Naphthol-isatins.

(Eingegangen am 28. März 1927.)

Aus den Arbeiten von Baeyer und Lazarus<sup>1)</sup>, Liebermann und Danaila<sup>2)</sup>, sowie N. Danaila<sup>3)</sup> folgt, daß die farblosen Kondensationsprodukte des Isatins mit Phenol und Dimethyl-anilin die Konstitution I bzw. II haben. Dieselbe Kondensation tritt ein, wenn man Thionaphthenchinon statt Isatin benutzt. Mit Thio-phenol und  $\alpha$ -Thio-naphthol erfolgt



die Kondensation schwerer, und die Kondensationsprodukte haben eine andere Konstitution (III)<sup>4)</sup>. Ein analoges Kondensationsprodukt gibt Isatin mit  $\alpha$ -Naphthol (IV), wenn man eine warme Lösung von Isatin in  $\alpha$ -Naphthol tropfenweise mit konz. Schwefelsäure versetzt<sup>5)</sup>.

Auf Veranlassung von Prof. Danaila habe ich auch  $\alpha$ -Naphthol mit Isatin in derselben Weise wie Phenol und Isatin zu kondensieren versucht; um dieses Ziel zu erreichen, habe ich mit  $\alpha$ -Naphthol-äthyläther gearbeitet. Die Kondensationsversuche unter Verwendung von Zinkchlorid, Kaliumbisulfat und gasförmiger Salzsäure blieben ergebnislos. Das Isatin tritt nicht in Reaktion, und man erhält nur harzige Massen. Arbeitet man aber nach Baeyer und Lazarus (l. c.) mit konz. Schwefelsäure, so kann man aus den Reaktionsprodukten  $\alpha$ -Diäthoxy-dinaphthyl und geringe Mengen  $\alpha$ -Naphthol isolieren.  $\alpha$ -Diäthoxy-dinaphthyl,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O.C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{O.C}_2\text{H}_5$ , entsteht infolge Oxydation des  $\alpha$ -Naphthol-äthyläthers durch die

<sup>1)</sup> B. 18, 2637 [1885].      <sup>2)</sup> B. 40, 3588 [1907].      <sup>3)</sup> C. 1910, I 33, 1148.

<sup>4)</sup> Danaila und Candea, Bull. Acad. Roum. 4, 333 [1915—1916].

<sup>5)</sup> C. Candea, Bull. Acad. Roum. 8, 31 [1922—1923].

Schwefelsäure; diese Reaktion erklärt auch die Schwefeldioxyd-Bildung und die Vergrößerung der  $\alpha$ -Diäthoxy-dinaphthyl-Ausbeute, wenn man die Schwefelsäure rascher hineinfügt. Aus 3 Lösungen von je 1 g Isatin und 10 g  $\alpha$ -Naphthol-äthyläther habe ich 0.61 g, 0.76 g und 1.15 g  $\alpha$ -Diäthoxy-dinaphthyl erhalten, wenn die Schwefelsäure rascher hineingegeben wurde.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß unter den Bedingungen, bei welchen sich Isatin oder Thionaphthenchinon mit Phenol und Dimethylanilin zu farblosen Produkten kondensieren, man eine ähnliche Kondensation mit  $\alpha$ -Naphthol — welches ein Kondensationsprodukt nach IV bildet — nicht erreichen kann, selbst wenn man mit seinem Äthyläther arbeitet, der ein genügend labiles Kern-Wasserstoffatom hat, um durch Schwefelsäure oxydiert zu werden.

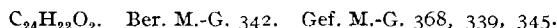
### Beschreibung der Versuche.

Eine heiße Lösung von 1 g Isatin in 10 g  $\alpha$ -Naphthol-äthyläther wird tropfenweise und unter Umrühren mit konz. Schwefelsäure versetzt, bis die Farbe des Isatins verschwindet. Man nimmt mit heißem Alkohol auf, filtriert nach dem Erkalten das krystallinisch ausgeschiedene  $\alpha$ -Diäthoxy-dinaphthyl ab und krystallisiert es aus Benzin vom Sdp. 75—100° um. Schmp. 210—211°.

0.1212 g Sbst.: 0.3723 g CO<sub>2</sub>, 0.0700 g H<sub>2</sub>O. — 0.0982 g Sbst.: 0.3012 g CO<sub>2</sub>, 0.0594 g H<sub>2</sub>O.



Mol.-Gew. 0.1714 g Sbst. in 22.515 g Benzol:  $\Delta = 0.13^\circ$ . — 0.0829 g Sbst. in 20.34 g Benzol:  $\Delta = 0.06^\circ$ . — 0.0516 g Sbst. in 18.69 g Benzol:  $\Delta = 0.04^\circ$ .



Die alkoholischen Mutterlaugen von mehreren Versuchen wurden vereinigt, der Rückstand nach dem Abdestillieren des Alkohols in Natronlauge aufgenommen, nach dem Filtrieren mit Salzsäure gefällt, mit Äther extrahiert und der Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers aus Wasser umkrystallisiert. Man erhält so Blättchen von  $\alpha$ -Naphthol (Schmp. 95—95.5°), welches durch die Eisenchlorid-Reaktion und durch Mischprobe identifiziert wurde.

Um das  $\alpha$ -Diäthoxy-dinaphthyl zu identifizieren, wurde es, nach den Angaben der Literatur, auch durch Oxydation von  $\alpha$ -Naphthol mit Eisenchlorid und Äthylierung des entstandenen  $\alpha$ -Dioxy-dinaphthyls mit Äthyljodid dargestellt.

10 g  $\alpha$ -Naphthol und 3 g Natriumhydroxyd wurden in 700 ccm Wasser gelöst und in der Wärme mit einer Lösung von 16 g Eisenchlorid und 10 ccm Salzsäure in 200 ccm Wasser tropfenweise versetzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Benzol gewaschen, dann in einer alkoholischen Lösung, welche die berechnete Menge Kaliumhydroxyd enthielt, gelöst, mit einem Überschuß von Äthyljodid versetzt und 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Das krystallisierte  $\alpha$ -Diäthoxy-dinaphthyl wurde noch einmal aus Benzin vom Sdp. 75—100° umkrystallisiert, worauf es bei 209—210° schmolz.

Chem.-techn. Institut d. Universität Bukarest.