

Beiträge zur Kenntnis des 1-Methyl-2-naphthols

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

zur Erlangung der Würde eines Doktors
der Technischen Wissenschaften

genehmigte
Promotionsarbeit

vorgelegt von
Hans Keller
dipl. ing. chem. von Zürich

Referent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz-David
Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Blangey

ZÜRICH 1949

BUCHDRUCKEREI KOPP-TANNER SÖHNE

Leer - Vide - Empty

Meinen lieben Eltern gewidmet

Leer - Vide - Empty

Die vorliegende Arbeit wurde im Organisch-Technischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich in der Zeit vom November 1946 bis Oktober 1948 ausgeführt.

Für die dabei gewährte Unterstützung möchte ich meinen Lehrern

Herrn Prof. Dr. H. E. Fierz-David und

Herrn Prof. Dr. L. Blangey

meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Inhaltsverzeichnis

I. Theoretischer Teil

Zur Darstellung des 1-Methyl-2-naphthols	7
Einwirkung von Salpetersäure auf Alkylnaphthole	9
Nitrierung des 1-Methyl-2-naphthols	12
Konstitutionsermittlung	14
Nitrierung des 1-Methyl-2-methoxy naphthalins	15
Reduktion der Nitroverbindung	16
Zur Sulfurierung des 1-Methyl-2-naphthols	17

II. Praktischer Teil

1-Methyl-2-naphthol	19
1-Aethyl-2-naphthol	21
Methyläther des Methylnaphthols und des Dinaphtholmethans	21
3-Nitro-1,2-Methylnaphthochinol	23
Nitrierung des Methyläthers	26
3-Nitro-1-methyl-2-naphthol	27
3-Amino-1-methyl-2-naphthol	28
Oxydativer Abbau des Nitroproduktes	30
1-Methyl-2-oxy-3-chlor(brom)naphthalin	31
1-Methyl-2-oxy-3-naphthylazid	32
Farbstoffe	33
Sulfosäuren des 1-Methyl-2-naphthols	35

<i>III. Zusammenfassung</i>	38
---------------------------------------	----

THEORETISCHER TEIL

In ihren Versuchen über chinoide Verbindungen und über Keto-halogenide verwendeten Fries und seine Mitarbeiter auch das 1-Methyl-2-naphthol. Fries und Hübner¹ untersuchten die chinoiden Abkömmlinge des 1-Methyl-2-naphthols, wie sie durch Behandeln mit salpetriger Säure und mit Salpetersäure erhalten werden. Dabei wurden vor allem die Bromderivate untersucht. Ueber die Nitrierung des 1-Methyl-2-naphthols selbst wurden keine Untersuchungen angestellt oder auf alle Fälle nichts publiziert. In einer kurzen Notiz heißt es nur: Versuche, die 1,2-Methylnaphthochinitrole durch Kochen mit Salpetersäure in die Chinole umzuwandeln bei gleichzeitiger Nitrierung, führten nur beim Monobromprodukt zum Ziel.

In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb das Verhalten des 1-Methyl-2-naphthols gegenüber Salpetersäure untersucht. Zugleich wurde es auch noch erstmals sulfuriert.

Zur Darstellung des 1-Methyl-2-naphthols

Zur Herstellung des 1-Methyl-2-naphthols sind verschiedene Reaktionen bekannt, die in der Dissertation von Merian² zusammengefaßt sind. Zur praktischen Verwertung sind die Methoden von Dziejowsky und Dragan³ und von Robinson und Weygand⁴ geeignet.

Dziejowsky und Dragan methylieren 2-Naphthol mit Dimethylanilin im Autoklaven und ziehen das Reaktionsprodukt mit Natronlauge aus. Sie geben aber keine Angaben über die Trennung des Methylnaphthols vom 2-Naphthol. Trotz der Anwendung eines großen Ueberschusses an Dimethylanilin erfolgt die Umsetzung nur zu etwa 55 %, wie leicht durch Titration des nicht verbrauchten 2-Naphthols mit Phenyldiazoniumchlorid festgestellt werden kann. Beim Ansäuern der alkalischen Auszüge erhält man so immer ein Gemisch von 2-Naphthol und Methylnaphthol.

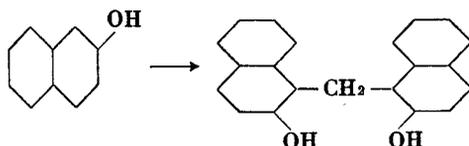
¹ B 39 435 (1906)

² Diss. ETH Zürich 1948

³ Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A (1934) 398

⁴ Soc. (1941) 386

Zur Trennung kondensiert man nun am besten das 2-Naphthol mit Formaldehyd zu Dinaphtholmethan. Dieses ist in Wasser unlöslich, während sich das Methylnaphthol mit kochendem Wasser herauslösen läßt.



Versuche, das Methylnaphthol durch Destillation im Vakuum vom Dinaphtholmethan zu trennen, führten entgegen den Angaben von Schimmelschmidt⁵ zu keinem positiven Ergebnis. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Produktes war immer zu tief, während das mit Wasser aus dem gleichen Gemisch herausgelöste Methylnaphthol den richtigen Schmelzpunkt zeigte. Die Prüfung des Destillates mit Phenyldiazoniumchlorid ergab die Anwesenheit von 2-Naphthol. Dieses muß durch Spaltung von geringen Mengen Dinaphtholmethan entstanden sein, denn vor der Destillation konnte kein 2-Naphthol nachgewiesen werden.

Die Angaben von Robinson und Weygand über eine Destillation des Gemisches Methylnaphthol/2-Naphthol sind praktisch auch nicht verwertbar, denn die Siedepunkte liegen zu nahe beieinander für eine wirksame Trennung. Bei einem Druck von 12 mm siedet das 1-Methyl-2-naphthol bei ca. 180 ° und das 2-Naphthol bei ca. 170 °.

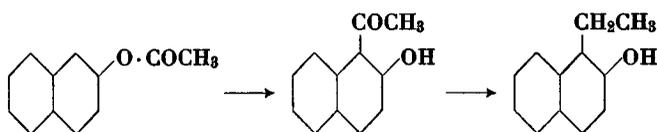
Das 2-Naphthol ließe sich auch mit Formaldehyd und Bisulfit in die 2-Oxynaphthalin-1-methansulfosäure überführen und durch deren verschiedene Löslichkeit vom Methylnaphthol trennen, doch verläuft diese Reaktion nie ganz quantitativ und man erhält das Methylnaphthol auch nach dem Umkristallisieren nicht rein.

Robinson und Weygand kondensieren zur Darstellung des 1-Methyl-2-naphthols von Anfang an das 2-Naphthol mit Formaldehyd zu Dinaphtholmethan, das sie dann mit Zinkstaub reaktiv spalten in Methylnaphthol und 2-Naphthol. Durch Wiederholen von Kondensation und Spaltung kann man das Methylnaphthol anreichern.

⁵ Diss. Braunschweig 1927

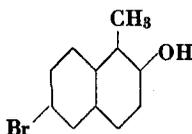
Das 2-Naphthol läßt sich nach der Methode von Dziejowsky und Dragan auch mit Diäthylanilin äthylieren zum 1-Aethyl-2-naphthol. Dieses ist viel unbeständiger als das Methylnaphthol. Schon nach kurzem Stehen an der Luft autoxydiert es sich und verharzt. Die Herstellung erfolgt deshalb auch in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Autoklaven. In den ausgeführten Versuchen war aber trotzdem die Ausbeute nur sehr gering.

Das 1-Aethyl-2-naphthol läßt sich besser herstellen durch Reduktion des 1-Aceto-2-naphthols. Dieses wird durch Umlagerung mit Aluminiumchlorid aus dem 2-Naphtholacetat gewonnen.⁶



Einwirkung von Salpetersäure auf Alkylnaphthole

Bei der Nitrierung des 1-Methyl-2-naphthols interessierte vor allem der Ort der eingeführten Nitrogruppe im Kern. Nach den bisher bekannten Verbindungen hätte man vermuten können, daß die Nitrogruppe in die Stellung 6 eintreten würde. Nach Franzen und Stäubli⁷ ist neben der 1-Stellung diejenige in 6 bevorzugt bei der Halogenierung der 2-Naphthole, und so erhielten auch Fries und Hübner⁸ bei der Bromierung des 1-Methyl-2-naphthols das 6-Bromprodukt.



⁶ Fries und Engel A 439 232 (1924) und
Fries und Frellstedt B 54 711 (1921)

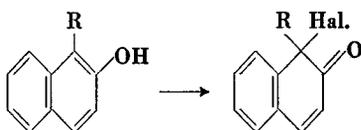
⁷ J. pr. (2) 103 352 (1922)

⁸ B 39 435 (1906)

Bei der Nitrierung des 2-Naphthols⁹ und des 2-Naphtholmethyläthers¹⁰ erhält man ebenfalls 1,6-Dinitroprodukte, und nach Heuberger¹¹ wird bei der 2-Naphthol-1-methansulfosäure die Nitrogruppe auch in 6 eingeführt.

Die Untersuchungen ergaben aber, daß die Nitrogruppe beim 1-Methyl-2-naphthol in die Stellung 3 eintritt. Das ist wohl darauf zurückzuführen, daß bei der Nitrierung der Alkynaphthole keine einfachen Substitutionsreaktionen vorliegen.

Das 1-Methyl-2-naphthol geht sehr leicht in ein 2-Ketodihydronaphthalin über. Dies ist auch bei der Halogenierung der Fall, wie die Untersuchungen von Zincke und Kegel¹², Fries und Hempelmann¹³, Fries und Engel¹⁴ zeigen.



R = CH₃ oder Halogen

Der Substituent in 1 muß dabei nicht unbedingt ein Alkylrest sein. Die Ketoverbindungen entstehen auch aus dem in 1 halogenierten 2-Naphthol sowohl bei der Halogenierung als auch bei der Nitrierung, während man bei der Nitrierung des 1-Nitro-2-naphthols das 1,6-Dinitronaphthol erhält.

Diese Ketohalogenide können leicht weiter halogeniert werden und durch Reduktion in die Halogen-methylnaphthole übergeführt werden (Fries und Hempelmann).

Bei der Nitrierung von Alkynaphtholen erhält man Verbindungen vom Typus der Chinitrole und Chinole. Diese Verhältnisse wurden zuerst bei den Halogenderivaten der p-Alkylphenole eingehend untersucht von Auwers¹⁵ und von Zincke¹⁶.

⁹ Wallach und Wichelhaus B 3 846 (1870)

¹⁰ Davis, Chem. N. 74 302 (1896)

¹¹ Diss. ETH Zürich 1948

¹² B 22 1024 (1889)

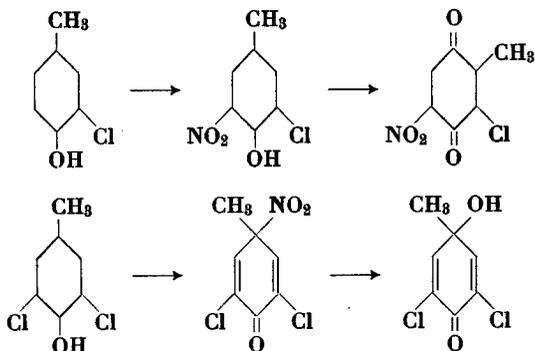
¹³ B 41 2614 (1908)

¹⁴ A 439 232 (1924)

¹⁵ B 35 448 (1902)

¹⁶ A 328 261 (1903)

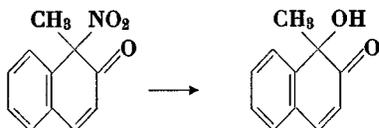
Zincke erhielt bei der Nitrierung von 3-Chlor-p-kresol zuerst ein Nitro-substitutionsprodukt und bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure ein Chinon unter Wanderung der Methylgruppe. Beim 3,5-Dichlor-p-kresol, wo die ortho-Stellungen zum OH besetzt sind, erhielt er ein Chinitrol.



Das Chinitrol läßt sich leicht in das entsprechende Chinol überführen durch Schmelzen oder durch Kochen in einem Lösungsmittel. Weitere Untersuchungen der Tri- und Tetrachloride und der Bromverbindungen zeigten, daß die Art der erhaltenen Verbindungen: Substitutionsprodukt, Chinon, Chinol oder Chinitrol, weitgehend von der Stellung der Halogenatome in bezug auf die OH-Gruppe, neben den Nitrierungsbedingungen, abhängig sind.

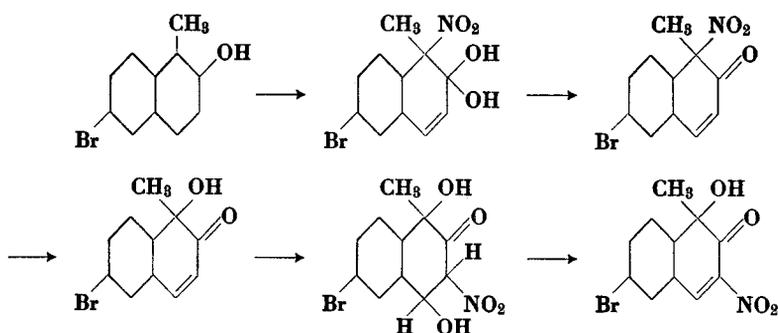
Die entsprechenden Verhältnisse bei den o-Alkylverbindungen wurden von Fries und Hübner¹⁷ in ihren Untersuchungen über einige chinoide Abkömmlinge des 1-Methyl-2-naphthols dargelegt.

Durch Einleiten von Salpetrigsäuregas in die ätherische Lösung des Methylnaphthols oder dessen Bromverbindungen erhält man die 1,2-Methylnaphthochinitrole. Sie sind beständiger als die vorher erwähnten p-Chinitrole, doch lassen auch sie sich durch längeres Erhitzen in einem organischen Lösungsmittel unter Stickoxydabspaltung in die entsprechenden Chinole umwandeln.



¹⁷ B 39 435 (1906)

Fries und Hübner versuchten auch die Chinitrole durch Kochen mit Salpetersäure in die Chinole überzuführen. Sie erhielten dabei aus dem 6-Brom-chinitrol das 6-Brom-3-nitro-1,2-methylnaphthochinol. Es wurde also gleichzeitig noch im Kern nitriert. Dieses Produkt entsteht auch direkt beim Behandeln des 6-Brom-1-methyl-2-naphthols mit Salpetersäure. Es läßt sich also vermuten, daß bei dieser letzteren Nitrierung des Methylnaphthols das Chinitrol als Zwischenprodukt entsteht. In der Reihe des p-Kresols erhält man ja die Chinitrole auch durch Einwirkung von Salpetersäure unter gewissen Bedingungen. Schimmelschmidt¹⁸ gibt denn auch den Reaktionsverlauf der Nitrierung wie folgt an:



Die Salpetersäure lagert sich zweimal an eine Doppelbindung an, und dazwischen vollzieht sich unter Stickoxydabspaltung die Umwandlung des Chinitrols in das Chinol. Eine solche Addition der Salpetersäure und Chinitrolbildung unter Wasserabspaltung findet man nach Fries und Empson¹⁹ auch beim 6-Brom-4-chlor-1-methyl-2,3-dioxynaphthalin.

Nitrierung des 1-Methyl-2-naphthols

Interessanterweise wurde über die Nitrierung des unbromierten Methylnaphthols nie etwas publiziert. Nach Fries und Hübner führte auch die Behandlung der Chinitrole mit Salpetersäure nur

¹⁸ Diss. Braunschweig 1927

¹⁹ A 334 355, 365 (1904) und B 42 3378 (1909)

beim 6-Bromprodukt zum Ziel. Die in der vorliegenden Arbeit ausgeführten Versuche zeigten denn auch, daß die Nitrierung des 1-Methyl-2-naphthols viel schwieriger auszuführen ist als die des 6-Brommethylnaphthols. Es konnte aber auch das 1,2-Methylnaphthochinitrol, entgegen den Angaben von Fries und Hübner, durch Behandeln mit Salpetersäure in dasselbe Nitroprodukt übergeführt werden, wie es bei direkter Nitrierung des Methylnaphthols erhalten wurde.

Die Angaben von Fries und Hübner über die Nitrierung des 6-Brom-1,2-methylnaphthols sind sehr ungenau, und man erhält nach ihnen nur sehr unbefriedigende Resultate. Es wurden deshalb die genauen optimalen Bedingungen für diese Nitrierung ermittelt²⁰.

Bei Anwendung von Salpetersäure der Dichte 1,3 setzt schon stark eine Abbaureaktion ein, und man erhält verharzte Produkte. Am besten eignet sich Salpetersäure von der Dichte 1,28. Auch darf die Reaktionsdauer nicht zu lang sein, keinesfalls bis zum Nachlassen der Stickoxydentwicklung. Man fand, daß einer vorgegebenen Säuredichte eine optimale Versuchszeit entspricht, deren Wert sich mit zunehmender Säurekonzentration nach kleineren Werten hin verschiebt.

Diese Feststellungen über die Konzentration gelten nun nach den gemachten Untersuchungen im großen ganzen auch für das unsubstituierte Methylnaphthol. Die Reaktionsdauer ist allerdings nicht mehr von sehr entscheidender Bedeutung, und die Ausbeuten variieren in engeren Grenzen, sind aber auch viel niedriger.

Während man das 6-Brom-3-nitro-1,2-methylnaphthochinolin mit bis zu 90 % Ausbeute erhält, wurde bei der Nitrierung des 1-Methyl-2-naphthols im besten Fall eine Ausbeute von 55 % erzielt. Es entstanden dabei immer größere Mengen von verharzten Nebenprodukten.

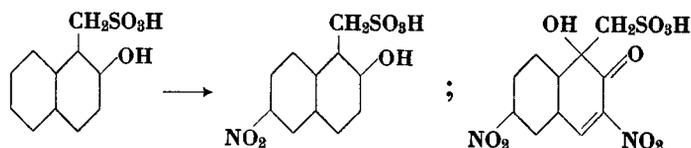
Für den Reaktionsablauf der Nitrierung des 1-Methyl-2-naphthols darf man auch das für die 6-Bromverbindung aufgestellte Schema annehmen. Ein Beweis dafür ist die mögliche Ueberführung des Chinitrols in das 3-Nitro-1,2-methylnaphthochinolin mittels Salpetersäure. Außerdem lieferten auch noch einige andere Versuche Ergebnisse, die zur Bestätigung dieses Schemas dienen, da sie Zwischenprodukte lieferten:

Die harzigen Rückstände bei der Nitrierung spalten beim Erwärmen am Vakuum Stickoxyde ab, und durch Destillation am

²⁰ s. a. Merian, Diss. ETH Zürich 1948

Hochvakuum konnte das 1,2-Methylnaphthochinol gewonnen werden. Dasselbe Produkt wurde auch durch Behandeln des Methylnaphthols mit Salpetersäure unter milden Bedingungen erhalten, so wurde beim Nitrieren in Eisessig bei Zimmertemperatur zur Hauptsache neben harzigen Produkten Methylnaphthochinol erhalten und durch Destillation isoliert. Ebenso führte die Nitrierung in Tetrachlorkohlenstoff nur bis zu dieser Stufe.

Bei Zimmertemperatur wird also beim Methylnaphthol keine Nitrogruppe in den Kern eingeführt, während man aus der 2-Naphthol-1-methansulfosäure in wässriger Lösung bei Zimmertemperatur das 6-Nitroprodukt erhält ohne Chinolbildung²¹. Das Chinol entsteht bei dieser Verbindung nur in der Wärme, und man erhält neben dem Mononitro- noch ein Dinitroprodukt.



Bei der Nitrierung des 1-Methyl-2-naphthols konnte kein Dinitroprodukt isoliert werden.

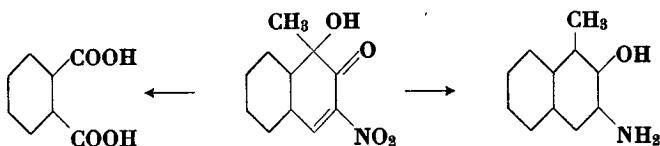
Konstitutionsermittlung

Aus Analogiegründen zur Nitrierung des 6-Brom-1-methyl-2-naphthols darf geschlossen werden, daß bei der Nitrierung des 1-Methyl-2-naphthols das erhaltene Nitroprodukt auch in der Form eines 1,2-Methylnaphthochinols vorliegt. Diese Schlußfolgerung wird bewiesen durch die Tatsache, daß das Produkt, erhalten aus 1,2-Methylnaphthochinitrol durch Behandeln mit Salpetersäure, identisch ist mit dem Nitrierungsprodukt des 1-Methyl-2-naphthols. Zudem stimmt auch die Analyse auf ein x-Nitro-1,2-methylnaphthochinol.

Es mußte nun noch die Stellung der Nitrogruppe im Naphthalinkern ermittelt werden. Da beim oxydativen Abbau nur Phthalsäure

²¹ Heuberger, Diss. ETH Zürich 1948

erhalten wurde, kommen nur die Stellungen 3 und 4 im gleichen Ring wie die Methyl- und die Oxygruppe in Frage. Es wurde deshalb durch Reduktion das Aminonaphthol hergestellt und in diesem nach der Sandmeyerschen Methode die Aminogruppe durch Chlor und



Brom ersetzt. Dabei wurden Produkte erhalten, die mit den bekannten, auf anderen Wegen²² dargestellten 3-Chlor- und 3-Brom-1-methyl-2-naphthol identisch waren. Die Nitrierung des 1-Methyl-2-naphthols ergibt also das 3-Nitro-1,2-methynaphthochinol.

Nitrierung des 1-Methyl-2-methoxynaphthalins

Durch Veränderungen an der OH-Gruppe des Methylnaphthols wurde versucht, bei der Nitrierung die Chinolbildung zu verhindern und eventuell die Nitrogruppe an einer anderen Stelle im Kern einzuführen. Beim Nitrieren des 2-Naphtholmethyläthers erhält man unter verschiedenen Bedingungen das 1-Nitro-2-methoxynaphthalin und Di- und Trinitroverbindungen²³. Ebenso entstehen auch beim Bromieren des 2-Naphtholmethyläthers keine Ketoderivate²⁴.

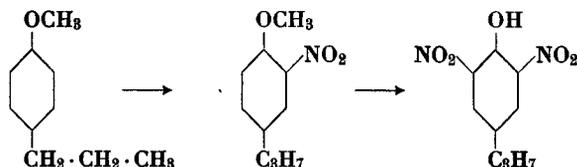
Der Methyläther des 1-Methyl-2-naphthols erwies sich nun aber als unbeständig gegenüber Salpetersäure. Er wurde beim Nitrieren gespalten und lieferte je nach den Versuchsbedingungen das 3-Nitro-1,2-methylnaphthochinol oder nur das 1,2-Methylnaphthochinol. Es dürfte dies ein seltener Fall sein, daß ein Naphtholäther durch Salpetersäure gespalten wird. Diese Unbeständigkeit ist auch auf die spezielle Konfiguration des o-Alkylnaphthols zurückzuführen, denn der 2-Naphtholäther ist beständig.

²² Fries, B 41 2614 (1909) und A 484 289 (1930)

²³ Gaess, J. pr. (2) 43 27 (1891)

²⁴ Knapp, M 67 339 (1936)

Ein ähnlicher Fall liegt vor beim Dihydroanethol. Nach Thoms und Drauzburg²⁵ wird durch Behandeln des Dihydroanethols in Eisessig mit Salpetersäure dieses zuerst nitriert, und bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure wird das Methyl wegoxydiert unter gleichzeitiger Einführung einer zweiten Nitrogruppe.



Gaess nitrierte den 2-Naphtholäthyläther und verseifte dann die erhaltenen Nitroverbindungen durch Kochen in Eisessig-Salzsäure.

Reduktion der Nitroverbindung

Von Fries und seinen Mitarbeitern wurden die chinoiden Derivate des 1-Methyl-2-naphthols auch auf verschiedene Arten reduziert.

Bei der Reduktion der bromierten und unbromierten 1,2-Methylnaphtho-chinitrole und -Chinole nach den gebräuchlichen Methoden erhält man das Methylnaphthol wieder zurück.²⁶

Das 6-Brom-3-nitro-1,2-methylnaphthochinol läßt sich in Eisessig mit schwefliger Säure partiell reduzieren zum 6-Brom-3-nitro-1-methyl-2-naphthol.²⁶

Die totale Reduktion zum entsprechenden Aminonaphthol erfolgt nach Fries und Hübner mit Zink und Salzsäure in Aether, während Fries und Hempelmann²⁷ mit Zinnchlorür in Eisessig und Schimmelschmidt²⁸ mit Zinkstaub in Eisessig-Salzsäure reduzieren. Für größere Mengen ist die letztere Methode vorzuziehen.

²⁵ B 44 2125 (1911)

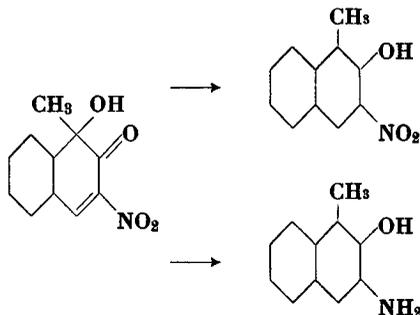
²⁶ B 39 435 (1906) Fries und Hübner

²⁷ B 42 3381 (1909)

²⁸ Diss. Braunschweig 1927

Das 3-Nitro-1,2-methylnaphthol konnte analog zur 6-Bromverbindung durch Reduktion mit schwefliger Säure aus dem 3-Nitro-1,2-methylnaphthochinon hergestellt werden. Zu bemerken ist noch, daß sich die chinoide Verbindung der 2-Naphthol-1-methansulfosäure auf diese Weise nicht reduzieren läßt.

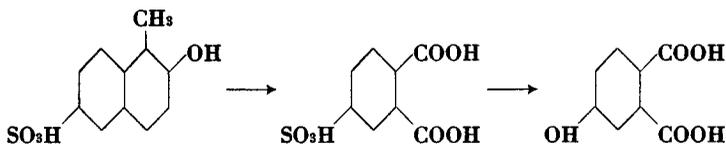
Die totale Reduktion zum 3-Amino-1-methyl-2-naphthol erfolgt am besten mit Zinnchlorür in Eisessig. Die anderen Methoden führten zu keinem befriedigenden Resultat.



Zur Sulfurierung des 1-Methyl-2-naphthols

Bei der Sulfuration des 1-Methyl-2-naphthols entsprechend der Darstellung der Schäffersäure wurden ganz dieser Herstellung analoge Verhältnisse gefunden. Man erhält wieder einfache Substitutionsprodukte und keine Ketoverbindungen wie bei der Halogenierung und der Nitrierung.

Die Konstitutionsaufklärung der erstmals hergestellten Sulfosäuren geschah wieder mit Hilfe des oxydativen Abbaus. Die dabei erhaltenen 3- und 4-Sulfophthalsäuren wurden zur besseren Charakterisierung durch eine Alkalischmelze in die Oxyphthalsäuren übergeführt.



Phthalsäure konnte beim oxydativen Abbau in keinem Fall nachgewiesen werden. Das 1,2-Methylnaphthol wurde also im zweiten, unsubstituierten Ring sulfuriert. Disulfosäuren entstanden dabei nicht, da der aus der Analyse der Bariumsalze gefundene Wert für Schwefel nur einer Monosulfosäure entspricht.

Nach ihrer verschiedenen Löslichkeit konnten zwei Sulfosäuren gefunden werden. Die schwerer lösliche ergab mit Benzylisothioharnstoff²⁹ ein kristallines Thiuroniumsalz, und beim oxydativen Abbau mit anschließender Alkalischemelze wurde 4-Oxyphthalsäure erhalten. Entsprechend der Schäffersäure ist es wahrscheinlich die 1-Methyl-2-oxy-naphthalin-6-sulfosäure.

Aus der zweiten Kristallisationsfraktion, die unter den gegebenen Bedingungen in ungefähr gleicher Menge wie die erste erhalten wurde, konnte kein kristallines Thiuroniumsalz erhalten werden. Bei der Konstitutionsaufklärung wurde nur die 3-Oxyphthalsäure gefunden. Es dürfte sich also um die 1-Methyl-2-oxy-naphthalin-8-sulfosäure handeln. Eventuell ist dabei noch die isomere 5-Sulfosäure vorhanden, wenn aus der Nichtkristallisierbarkeit des Thiuroniumsalzes auf das Vorhandensein eines Isomergemisches geschlossen werden darf.

²⁹ Chambers und Scherer, Ind. Eng. Chem. 16 1272

PRAKTISCHER TEIL

1-Methyl-2-naphthol

Für die Darstellung des 1,2-Methylnaphthols wurde in Anlehnung an die Methode von Dziewonsky und Dragan die folgende Vorschrift ausgearbeitet:

1 Mol 2-Naphthol (144 g) und 400 ccm über Natrium getrocknetes Dimethylanilin werden im Autoklaven mit 1 g Natrium als Katalysator während 8—9 Stunden auf 310—320 ° erhitzt. Der Druck steigt dabei bis gegen 35 atm. Nach dem Erkalten nimmt man den Autoklaveninhalt in Aether auf und schüttelt mit 2normaler Natronlauge erschöpfend aus. Das Gemisch von Methylnaphthol und unverändertem 2-Naphthol wird unter Kühlung mit Eiswasser und unter Rühren mit konzentrierter Salzsäure gefällt und abfiltriert.

Zur Trennung löst man den noch feuchten Filterkuchen mit 100 g Aetzkali in Wasser und erhitzt mit 150 ccm Formaldehyd (40 %ig) während 6 Stunden auf dem Wasserbad. Das Gemisch von Methylnaphthol und Dinaphtholmethan wird wie vorher mit Salzsäure gefällt, abfiltriert und dann einer Wasserdampfdestillation unterworfen.

Das Methylnaphthol kann auch mit kochendem Wasser extrahiert werden. Es braucht dazu etwa 36 Liter. Diese Extraktion ist aber nicht unbedingt von Vorteil, da das zu extrahierende Gemisch dünnflüssig ist, was die Filtration sehr erschwert und die Reinheit des erhaltenen Produktes erniedrigt. Andererseits braucht es zur Wasserdampfdestillation auch sehr große Mengen Dampf. Das Produkt ist aber reiner und muß nicht mehr umkristallisiert werden.

Das 1-Methyl-2-naphthol wird am Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Die Ausbeuten schwankten zwischen 48 und 58 %.

Die Methode von Robinson und Weygand wurde ohne Aenderung nach den Literaturangaben ausgeführt. Sie ist nicht besser als die Methode von Dziewonsky. Die Ausbeuten betragen um 40 % nach dreimaliger Reduktion und viermaliger Kondensation. Die Aufarbeitung nach der letzten Kondensation erfolgte wie oben. Der Rückstand an Dinaphtholmethan war in diesem Fall meistens pulverig

und konnte für einen weiteren Ansatz mit verwendet werden, während nach der Methode von Dziewonsky der Rückstand gewöhnlich verharzt war.

Eigenschaften des 1-Methyl-2-naphthols:

Es läßt sich aus viel Wasser oder aus Petroläther umkristallisieren, und man erhält es dann in feinen verfilzten Nadeln, die bei 109—110 ° schmelzen.

Bei längerem Stehen zersetzt es sich durch Autoxydation. Schon nach 5 Wochen beginnt es braun zu werden und stellenweise zu verharzen, besonders wenn es nicht ganz rein war.¹

Pikrat: Aus methanolischer Lösung, kristallisiert in roten Nadelchen. Schmelzpunkt 161 °.

Benzoylverbindung: Nach Schotten-Baumann. Kristallisiert aus Aethanol in weißen Nadeln. Schmelzpunkt 116 °.

Acetylverbindung: Das Methylnaphthol wird in Acetanhydrid mit etwas Natriumacetat eine Viertelstunde am Rückflußkühler gekocht und dann in Wasser gegossen. Das Acetat wird aus Benzin umkristallisiert. Schmelzpunkt 65 °.

Tosylat: Durch Kochen von Methylnaphthol und p-Toluolsulfochlorid in Natronlauge erhält man das Tosylat, das sich aus Methanol / Wasser umkristallisieren läßt. Schmelzpunkt 75 °.

Zusammenfassung der ausgeführten Versuche:

Versuche, die bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden, zeigten, daß eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur unter 300 ° die Ausbeute sehr stark senkt, während eine Erhöhung bis auf 360 ° nichts ausmacht. Auch eine Variierung der Reaktionsdauer im Bereich von 7—18 Stunden ändert nichts an der Ausbeute.

Die Menge des Dimethylanilins hat nur einen geringen Einfluß auf die Ausbeute, sofern nur ein Ueberschuß vorhanden ist. Die Ausbeuten waren um 5—10 % geringer bei der Anwendung von 230 ccm an Stelle von 400 ccm Dimethylanilin pro Mol 2-Naphthol.

Das im Autoklaven nicht umgesetzte 2-Naphthol wurde titrimetrisch bestimmt durch Kuppeln mit Phenyldiazoniumchlorid.² Zu diesem Zweck wurde das aus der alkalischen Lösung gefällte Gemisch

¹ Fries, B 47 1193 (1914)

² Fierz-Blangey, Farbenchemie S. 320 (4. Aufl.)

von Methylnaphthol und 2-Naphthol gewogen und in Natronlauge + etwas Soda gelöst. Dann wurde solange eisgekühlte n/10 Phenyl-diazoniumlösung zugegeben, bis ein Tropfen auf einem Filterpapier mit der Diazolösung keinen roten Farbstoff mehr bildete. Die Versuche ergaben immer einen Gehalt von 40—50 % nicht umgesetztes 2-Naphthol.

Eine Trennung Methylnaphthol / 2-Naphthol auf diesem Wege eignet sich zur praktischen Verwertung nicht, da der Farbstoff nicht schön ausfällt und sich nicht gut filtrieren läßt. Zudem erhält man dabei ein ziemlich stark gefärbtes Produkt.

1-Aethyl-2-naphthol

Die Darstellung erfolgt mit Diäthylanilin wie beim 1-Methyl-2-naphthol. Vor dem Erhitzen wird der Autoklav evakuiert und dann mit Kohlendioxyd gefüllt. Die Ausbeute nach der Wasserdampfdestillation betrug 15—20 %.

Eigenschaften:

Aus Benzin oder aus viel heißem Wasser umkristallisiert, erhält man weiße Nadeln, die bei 105 ° schmelzen.

Die Aethylverbindung ist noch viel unbeständiger als die Methylverbindung. An der Luft zersetzt sie sich sehr rasch durch Autoxydation.

Benzoylderivat: Nach Schotten-Baumann. Kristallisiert aus Alkohol in weißen Blättchen. Schmelzpunkt 77 °.

1-Methyl-2-naphtholmethylläther

10 g Methylnaphthol werden in 150 ccm Natronlauge von 40 ° Bé gegeben. Dazu gibt man soviel Wasser, daß gerade eine klare Lösung entsteht. Bei 65 ° läßt man dann unter Rühren 20 g Dimethylsulfat zutropfen. Man hält etwa eine Stunde das Reaktionsgemisch auf dieser Temperatur. Nach dem Abkühlen verdünnt

man mit Wasser und nimmt den Naphtholäther in Aether auf. Nach dem Abdestillieren des Aethers wird das 1-Methyl-2-methoxynaphthalin aus Methanol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 85 %.

Eigenschaften:

Weißer Blättchen vom Schmelzpunkt 39 °. Zur Reinigung kann der Naphtholäther auch destilliert werden. Der Siedepunkt bei einem Druck von 12 mm Hg liegt bei 145—150 °.

Es wurde auch versucht, den Naphtholäther direkt aus dem Gemisch Dinaphtholmethan / Methylnaphthol, wie man es bei der Herstellung des Methylnaphthols erhält, zu gewinnen. Dazu wurde erstmals der Methyläther des Dinaphtholmethans hergestellt und untersucht.

Dimethyläther des Dinaphtholmethans

Reines Di-2-naphtholmethan wurde nach der Methode von Fries und Hübner³ aus 2-Naphthol und Formaldehyd hergestellt.

Die Methylierung erfolgte gleich wie beim Methylnaphthol. Das nach dem Abdampfen des Aethers zurückbleibende Produkt wird mit siedendem Aethanol extrahiert.

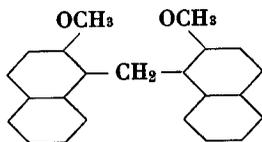
Eigenschaften:

Der Dimethyläther des Dinaphtholmethans wird in feinen weißen Kriställchen erhalten, die bei 146 ° schmelzen. Er ist in Aether gut und in Aethanol schwer löslich.

Bei 12 mm Hg läßt er sich erst über 220 ° unter teilweiser Zersetzung destillieren.

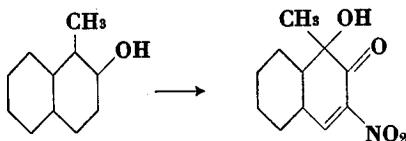
18,94 mg gaben 58,40 mg CO₂ und 10,39 mg H₂O
C₂₃H₂₀O₂ gef. C 84,15 % H 6,14 %
ber. C 84,12 % H 6,14 %

³ B 39 435 (1906)



Aus diesen Angaben ersieht man, daß sich die Methyläther des Methylnaphthols und des Dinaphtholmethans durch Destillation trennen lassen. Man kann also das Gemisch Methylnaphthol/Dinaphtholmethan direkt in Natronlauge mit Dimethylsulfat methylieren. Das Methylierungsgemisch wird ausgeäthert, und das erhaltene Oel destilliert man im Vakuum.

3-Nitro-1,2-methylnaphthochinol



Aus den ausgeführten Versuchen wurde die folgende Nitrierungsmethode für das 1-Methyl-2-naphthol als die beste gefunden:

10 g Methylnaphthol und 100 g vorgewärmte Salpetersäure von der Dichte 1,25 werden 15—20 Minuten unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbad erhitzt. Das Nitrierungsgemisch gießt man in Wasser und schüttelt das ausgeschiedene Produkt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit etwas Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat gut getrocknet.

Nach dem Abdampfen des Aethers bleibt ein dickflüssiges, braunes Oel zurück. Dieses wird in Benzol gekocht bis die Stickoxydentwicklung nachläßt. Beim Erkalten kristallisiert dann das 3-Nitro-1,2-methylnaphthochinol in feinen Kristallen aus, die abgenutscht und mit wenig Benzol gewaschen werden. Die Ausbeute beträgt um 50 %.

Eigenschaften des 3-Nitro-1,2-methylnaphthochinols:

Aus Benzol umkristallisiert gelbe, kurze Prismen. Schmelzpunkt 145 °.

Es ist in Alkali löslich. Von den organischen Lösungsmitteln löst es sich gut in Alkohol, etwas schwerer in Benzol und Aether, und in Benzin und Petroläther ist es schwer löslich bis unlöslich. Wie alle 1,2-Methylnaphthochinole löst es sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe.

19,35 mg gaben 42,81 mg CO₂ und 7,25 mg H₂O
 19,92 mg gaben 1,12 ccm N₂ bei 17°, 727 mm
 C₁₁H₈O₄N gef. C 60,38 % H 4,19 % N 6,33 %
 ber. 60,27 % 4,14 % 6,39 %

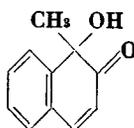
Zusammenfassung der ausgeführten Versuche:

Konzentration: Bei einer Dichte der Salpetersäure von 1,3—1,4 beginnt bei der Nitrierung des Methylnaphthols schon ein teilweiser Abbau, die Menge der verharzten Produkte nimmt zu, und die Ausbeute sinkt bis auf 15 %. Bei Anwendung einer Dichte von 1,2—1,3 ist die Ausbeute ziemlich konstant um 50 %. Bei einer weiteren Verdünnung der Salpetersäure erhält man überhaupt kein Nitroprodukt mehr (D=1,13).

Lösungsmittel: In Anlehnung an die Versuche von Fries und Hübner wurde die Nitrierung auch in Eisessig versucht. Eine Aenderung des Reaktionsverlaufes und der Ausbeute konnte dadurch aber nicht erzielt werden.

Die Nitrierung wurde auch in einem indifferenten organischen Lösungsmittel versucht: Das Methylnaphthol wurde in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit der 10fachen Gewichtsmenge Salpetersäure (D=1,25) unter Rühren während 20 Minuten auf dem Wasserbad nitriert. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und die wässrige Schicht abgetrennt. Der Tetrachlorkohlenstoff wurde am Vakuum abgedampft und das Produkt aus Benzol/Benzin umkristallisiert. Es hatte einen Schmelzpunkt von 89° und erwies sich als identisch mit dem 1,2-Methylnaphthochinole. Es wurde also keine Nitrogruppe in den Kern eingeführt.

1,2-Methylnaphthochinole:



Es bildet aus Benzol umkristallisiert weiße Blättchen (unreines Produkt grünschillernd). Schmelzpunkt 89°. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt es sich grün. Das Produkt läßt sich im Vakuum destillieren. Siedepunkt bei 1 mm ca. 125°.

18,23 mg gaben 50,55 mg CO₂ und 9,20 mg H₂O
C₁₁H₁₀O₂ gef. C 75,67 % H 5,64 %
ber. 75,84 % 5,79 %

Das 1,2-Methylnaphthochinol wird nach Fries und Hübner⁴ hergestellt durch Behandeln des 1-Methyl-2-naphthols mit Salpetersäuregas und anschließendes Kochen des so erhaltenen Chinitrols in Eisessig-Aether.

Temperatur: Bei der Nitrierung des Methylnaphthols bei Zimmertemperatur wird auch keine Nitrogruppe in den Kern eingeführt, wie der folgende Versuch zeigt. Das Methylnaphthol wurde in Eisessig gelöst, und unter Wasserkühlung wurde die Salpetersäure zugegeben. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde nur ein Oel erhalten, welches nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Durch Destillation im Hochvakuum konnte daraus aber unter Stickoxyd-
abspaltung 1,2-Methylnaphthochinol gewonnen werden.

Rückstände: Die harzigen Oele, die beim Auskristallisieren des Nitroproduktes im Benzol gelöst bleiben, wurden durch Erwärmen am Vakuum vom Lösungsmittel befreit und dann einer Hochvakuumdestillation unterworfen. Unter heftiger Stickoxydentwicklung destillierte ein Oel über. Dieses erstarrte und erwies sich nach dem Umkristallisieren als 1,2-Methylnaphthochinol. Ungefähr ein Drittel blieb als verkohlter Rückstand im Kolben. Die nicht kristallisierbaren Oele enthalten also das 1,2-Methylnaphthochinitrol (wie auch bei der Nitrierung bei Zimmertemperatur), das durch die Destillation in das Chinol übergeführt wurde. Bis jetzt geschah diese Umwandlung nur durch Kochen in einem Lösungsmittel.

Reaktionsdauer: Nach dem Reaktionsschema von Schimmelschmidt ist das 1,2-Methylnaphthochinitrol ein Zwischenprodukt bei der Nitrierung des Methylnaphthols. Da nun nach den obigen Versuchen neben dem Endprodukt auch immer noch diese Zwischenstufe er-

⁴ B 39 435 (1906)

halten wurde, wurde versucht, durch Verlängern der Reaktionsdauer alles in die Endstufe zu überführen. Bei einer Nitrierungsdauer von 20, 30, 40, 60 und 90 Minuten wurde aber immer die gleiche Ausbeute an 3-Nitro-1,2-methylnaphthochinol erhalten.

Umwandlung des Chinitrols in das Chinol mit Salpetersäure:

Das 1-Methyl-2-naphthol wurde in einem Scheidetrichter in Aether gelöst und mit 3 Teilen gepulvertem Natriumnitrit versetzt. Zu dieser Mischung wurde unter Schütteln und unter Kühlung mit Wasser Salzsäure (1:1) in Portionen zugegeben, bis kein Salpetersäuregas mehr entwickelt wurde. Nach eintägigem Stehen wurde die ätherische Lösung abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und der Aether abgedampft. Das zurückbleibende Oel wurde in Wasser gegossen, wo es kristallisierte.

Das rohe 1,2-Methylnaphthochinitrol wurde direkt mit Salpetersäure von der Dichte 1,25 auf dem Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, und das ausgefallene Produkt konnte aus Benzol umkristallisiert werden. Es erwies sich als identisch mit dem 3-Nitro-1,2-methylnaphthochinol.

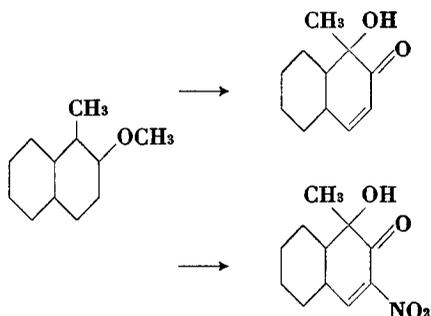
Nitrierung des 1-Methyl-2-methoxynaphthalins

Der Methyläther des Methylnaphthols wurde einmal in der Kälte und einmal unter den gleichen Bedingungen wie das Methylnaphthol nitriert.

1. Versuch: 10 g des Aethers wurden in 40 ccm Eisessig gelöst. Bei einer Temperatur von unter 15 ° ließ man 10 g Salpetersäure ($D=1,42$) zutropfen. Nach einigen Stunden wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Aethers blieb ein Oel zurück, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Es wurde deshalb im Hochvakuum destilliert. Durch Umkristallisieren aus Benzol konnte aus dem Destillat reines 1,2-Methylnaphthochinol gewonnen werden.

2. Versuch: 5 g des Aethers wurden mit 50 g Salpetersäure ($D=1,25$) 20 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte

gleich wie bei der Herstellung des 3-Nitro-1,2-methylnaphthochinols und ergab auch dasselbe Produkt mit der gleichen Ausbeute.



Gegen Eisessig allein ist der Methyläther des Methylnaphthols beständig, wie der folgende Versuch zeigt: 2 g des Aethers wurden 7 Stunden lang in Eisessig am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und der noch vorhandene Naphtholäther durch Ausäthern bestimmt. Es konnten so wieder 2 g zurückgewonnen werden.

3. Versuch: Der Naphtholäther wurde auch entsprechend wie das 1,2-Methylnaphthol mit Salpetersäure behandelt. Auch in diesem Fall wurde der Aether verseift, und es entstand das 1,2-Methylnaphthochinitrol. Bei der Hochvakuumdestillation wurde daraus unter Stickoxydabspaltung das Chinol erhalten.

Wie der Methyläther des Methylnaphthols, so wurde auch die Acetylverbindung der Einwirkung der Salpetersäure unterzogen.

Das Acetat erwies sich als beständig gegenüber Salpetersäure in Eisessig bei Zimmertemperatur. Beim Verdünnen mit Wasser fiel die Acetylverbindung wieder unverändert aus.

Dagegen wurde das Acetat beim Behandeln mit Salpetersäure auf dem Wasserbad wie der Aether verseift, und man erhielt ebenfalls das 3-Nitro-1,2-methylnaphthochinol.

3-Nitro-1-methyl-2-naphthol

Das 3-Nitro-1,2-methylnaphthochinol wird in Eisessig gelöst. Unter Kochen gibt man schweflige Säure in wässriger Lösung zu,

so daß das Nitroprodukt gerade noch nicht ausfällt, und leitet dann einen schwachen Strom SO_2 durch die Lösung.

Die Lösung färbt sich schon bald rot, doch dauert es etwa fünf Stunden, bis die Reduktion beendet ist. Beim Erkalten kristallisiert das Nitronaphthol aus, und es läßt sich aus Aethanol/Wasser umkristallisieren.

Eigenschaften:

Das 3-Nitro-1-methyl-2-naphthol kristallisiert aus Aethanol in roten Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 85° .

Es ist in Aether, Alkohol und Benzol gut löslich. In verdünnter Natronlauge löst es sich mit dunkelroter Farbe. Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt es keine Färbung mehr.

15,33 mg gaben	36,52 mg CO_2	und	6,36 mg H_2O
18,65 mg gaben	1,15 ccm N_2	bei 24° ,	725 mm
$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ gef.	C 65,01 %	H 4,64 %	N 6,76 %
	ber. 65,02 %	4,47 %	6,89 %

Benzoylverbindung: Nach Schotten-Baumann. Beim Umkristallisieren aus Aethanol erhält man ein hellgelbes Kristallpulver. Schmelzpunkt 118° .

Tosylat: Das Nitronaphthol, gelöst in Natronlauge, wird mit Toluolsulfochlorid gekocht. Der entstandene Niederschlag wird aus Methanol umkristallisiert. Das Tosylat ist weiß und hat einen Schmelzpunkt von 119° .

3-Amino-1-methyl-2-naphthol

20 g 3-Nitro-1,2-methylnaphthochinon werden in 160 ccm heißem Eisessig gelöst und unter Rühren portionenweise in eine mit Eiswasser gekühlte Lösung von 85 g Zinnchlorür in 100 ccm konzentrierter Salzsäure und 70 ccm Eisessig gegossen. Zur Reduktionslösung wird nach und nach noch etwas Salzsäure zugegeben, und dann läßt man einen Tag stehen.

Das ausgefallene Zinn-Doppelsalz wird abfiltriert und in Wasser aufgeschlämmt. Unter Eiskühlung und gutem Rühren versetzt man

mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion und rührt dann noch eine Stunde. Der Niederschlag aus dem Aminonaphthol und Zinnhydroxyd wird abfiltriert, und mit Aether extrahiert man im Soxhlet-Apparat das freie Amin. Man kann auch ohne abzufiltern das Amin im Kutscher-Stuedel-Apparat extrahieren.

Die Rohausbeute beträgt 75 bis 80 %. Das Aminonaphthol wird dann noch aus Benzol umkristallisiert und mit Aktivkohle gereinigt.

Eigenschaften:

Aus Benzol erhält man das 3-Amino-1-methyl-2-naphthol in schilfernden Blättchen. Schmelzpunkt 134 °.

Es ist in Eisessig, Aether und Alkohol gut und in Benzol etwas schwerer löslich. In Benzin und Petroläther ist es unlöslich.

Acetylderivate

Monoacetylverbindung:

Das Aminonaphthol wird in wenig Acetanhydrid leicht erwärmt, bis es sich löst. Beim Versetzen mit Wasser fällt das Acetat aus. Es wird aus Aethanol/Benzol umkristallisiert. Schmelzpunkt 178 °.

Das Acetylderivat ist in unverdünnter Natronlauge löslich und in Salzsäure unlöslich. Es kuppelt im Gegensatz zum unacetylierten Aminonaphthol nicht mehr. Es wurde also die Aminogruppe acetyliert.

3,682 mg gaben	9,635 mg CO ₂	und	1,985 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₅ O ₂ N	gef. C 72,48 %	H 6,12 %	
	ber. 72,54 %	6,09 %	

Diacetylverbindung:

Das Amin wird in Eisessig gelöst und mit einigen Tropfen Acetanhydrid gekocht. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen und mit Soda neutralisiert.

Das Acetat wird aus Aethanol/Benzol umkristallisiert, und man erhält weiße Nadeln, die bei 210 ° schmelzen.

10,75 mg gaben 27,56 mg CO₂ und 5,49 mg H₂O
C₁₅H₁₅O₃N gef. C 69,96 % H 5,72 %
ber. 70,02 % 5,88 %

Das Diacetylderivat läßt sich mit 1 %iger methanolischer Aetzkalilösung partiell verseifen. Beim Ansäuern erhält man ein Produkt, das nach dem Umkristallisieren dem Schmelzpunkt nach identisch mit dem Monoacetat ist.

Triacetylderivat:

Das Amin wird mit Acetanhydrid am Rückflußkühler gekocht. Dann gießt man in Wasser und erwärmt, bis alles gelöst ist. Das Acetat kristallisiert beim Abkühlen in weißen Blättchen aus und läßt sich aus Benzol umkristallisieren. Der Schmelzpunkt liegt bei 131 °.

16,53 mg gaben 0,69 ccm N₂ bei 18 °, 722 mm
C₁₇H₁₇O₄N gef. N 4,65 %
ber. 4,68 %

Oxydativer Abbau des 3-Nitro-1,2-methylnaphthochinol

Das Nitro-methylnaphthochinol wurde in wässriger Suspension mit Natriumbichromat und Schwefelsäure oxydiert. Es wurde so lange bei Zimmertemperatur gerührt, bis alles in Lösung gegangen war. Dabei wurde darauf geachtet, daß immer Natriumbichromat im Ueberschuß vorhanden war (Prüfung mit Jodkali-Stärkepapier).

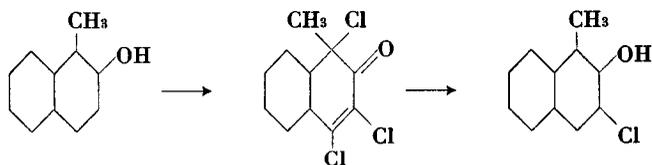
Die wässrige Lösung wurde dann ausgeäthert. Das so erhaltene feste Produkt reagierte auf feuchtes Lackmus sauer, und die Prüfung auf Stickstoff war negativ. Die Substanz ließ sich aus Wasser umkristallisieren und gab dann farblose Prismen, die bei 184—187 ° schmolzen. Beim Schmelzen zersetzte sich die Substanz unter Gasentwicklung. Nach dem Erstarren des geschmolzenen Produktes war der neue Schmelzpunkt 129—130 ° und änderte sich nach mehrmaligem Schmelzen und Erstarren nicht mehr.

Die Abwesenheit von Stickstoff und der Schmelzpunkt ließen bei der letzteren Substanz auf Phthalsäureanhydrid schließen, das bei über 180 ° aus Phthalsäure durch Wasserabspaltung gewonnen wurde. Ein Mischschmelzpunkt der zuerst erhaltenen, geschmolzenen und wieder erstarrten Substanz mit Phthalsäureanhydrid (Schmelzpunkt 130 °) zeigte denn auch keine Schmelzpunktsdepression.

Die Phthaleinreaktion mit dem Abbauprodukt verlief ebenfalls positiv. Die Substanz ergab mit Resorcin und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure eine rote Schmelze, die nach dem Aufnehmen in verdünnter Natronlauge eine grüne Fluoreszenz zeigte.

Verbindungen aus dem 3-Amino-1-methyl-2-naphthol:

Zur Bestimmung der Stellung der Nitrogruppe im 3-Nitro-1,2-methylnaphthochinol wurden über das Amin die entsprechenden Halogenverbindungen hergestellt nach der Sandmeyerschen Reaktion. Diese Verbindungen sind bekannt und wurden von Fries und Hempelmann ⁵ und von Schimmelschmidt ⁶ aus dem 1-Methyl-2-naphthol durch Chlorieren und Bromieren und anschließender Reduktion der entstandenen Ketohalogenide hergestellt.



1-Methyl-2-oxy-3-chlornaphthalin

Das noch feuchte Zinn-Doppelsalz des Aminonaphthols, wie es bei der Reduktion des Nitrokörpers mit Zinnchlorür erhalten wird, wurde in Eisessig suspendiert, mit etwas Salzsäure versetzt und mit Nitritlösung unter Eiskühlung diazotiert. Die Diazotierung wurde mit Jodkali-Stärkepapier kontrolliert.

⁵ B 41 2614 (1908)

⁶ A 484 289 (1930)

Die Diazoverbindung wurde bei Zimmertemperatur unter Rühren in eine Kupferchlorürlösung gegossen. Diese wurde wie folgt erhalten: Eine Lösung von Natriumchlorid, Kupfersulfat und Kupferchlorid (gleiche Teile) in Wasser wird mit konzentrierter Salzsäure versetzt und mit Kupferpulver bis zur Entfärbung gekocht und dann filtriert.

Nach einiger Zeit schieden sich braune Nadeln ab. Das gesamte Reaktionsgemisch wurde darauf mit Wasserdampf destilliert. Das mit Wasserdampf flüchtige Produkt wurde weiter gereinigt durch Umkristallisieren aus Petroläther. Man erhielt so weiße Nadeln von einem Schmelzpunkt von 59—60 °.

1-Methyl-2-oxy-3-bromnaphthalin

Entsprechend der Chlorverbindung wurde auch das 3-Bromprodukt hergestellt unter sinngemäßer Ersetzung des Chlors in den Reagentien durch Brom.

Diazotiert wurde das freie Amin in einer aethanolischen Lösung mit Bromwasserstoffsäure und Natriumnitrit.

Durch Umkristallisieren aus Methanol wurden Nadeln vom Schmelzpunkt 72 ° erhalten.

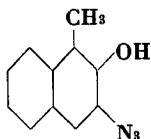
Das Acetylderivat, hergestellt mit Acetanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, zeigte nach dem Umkristallisieren aus Benzol einen Schmelzpunkt von 74 °.

In der Literatur ist für die aus Eisessig umkristallisierten Produkte ein Schmelzpunkt von 76 ° (resp. 77 °) angegeben. Im vorliegenden Versuch wurde aber auch nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol nur ein Schmelzpunkt von 72 ° (resp. 74 °) erhalten.

1-Methyl-2-oxy-3-naphthylazid

Nach der Vorschrift von Forster und Fierz⁷ wurde aus dem Diazoniumsalz des 3-Amino-1-methyl-2-naphthol das Azid hergestellt.

⁷ Chem. Soc. (1907) 1942



Man diazotiert direkt das bei der Reduktion erhaltene Zinn-Doppelsalz des Aminonaphthols, das in Eisessig und Schwefelsäure aufgeschlämmt wird. Die Diazolösung wird mit etwas Harnstoff versetzt, und dann gibt man, immer unter Eiskühlung und gutem Rühren, eine wässrige Lösung von Natriumazid dazu. Nach dem Aufhören der Stickstoffentwicklung stellt man das Reaktionsgemisch in den Eisschrank, wo das Azid nach einigen Stunden auskristallisiert.

Durch Umkristallisation aus Methanol / Wasser und Behandlung mit Aktivkohle erhält man das reine Produkt.

Eigenschaften:

Verfilzte, weiße Nadeln, die bei 68 ° schmelzen. Mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt sich das Produkt unter Stickstoffentwicklung.

Das Azid löst sich gut in Aether, Alkohol und Benzol, ebenso ist es in verdünnter Natronlauge löslich. In Benzin ist es unlöslich.

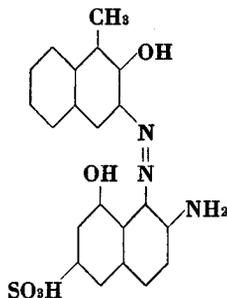
14,42 mg gaben	34,85 mg CO ₂	und	5,84 mg H ₂ O
9,32 mg gaben	1,81 ccm N ₂	bei 22 °,	728 mm
C ₁₁ H ₉ ON ₃	gef. C 65,95 %	H 4,53 %	N 21,53 %
	ber. 66,32 %	4,55 %	21,10 %

Farbstoffe aus dem 3-Amino-1-methyl-2-naphthol

1. Mit γ -Säure:

Das Zinn-Doppelsalz des Aminonaphthols wurde wie schon beschrieben diazotiert. Zur Diazolösung wurde die γ -Säure, gelöst in Sodalösung, zugegeben. Um den zur Kupplung richtigen p_H-Wert zu erreichen, wurde etwas Soda und Natriumacetat zugegeben, bis die Farbstoffbildung begann. Der Farbstoff fiel als ein rotviolettes Pulver aus.

Färbung auf Wolle: 3 %ig aus essigsauerm Bad. Es entsteht eine dunkelrote Färbung, die aber wenig lichtecht ist. Durch Nachchromieren mit 1½ % Bichromat erhält man eine tiefschwarze Färbung, die eine bessere Lichtechtheit besitzt.



2. Mit diazotierter Sulfanilsäure:

Das 3-Amino-1-methyl-2-naphthol wurde in Alkohol aufgelöst und dann die Diazoverbindung der Sulfanilsäure⁸ zugegeben. Die Lösung wurde mit Soda und Natriumacetat abgestumpft. Nach einiger Zeit fiel der Farbstoff aus.

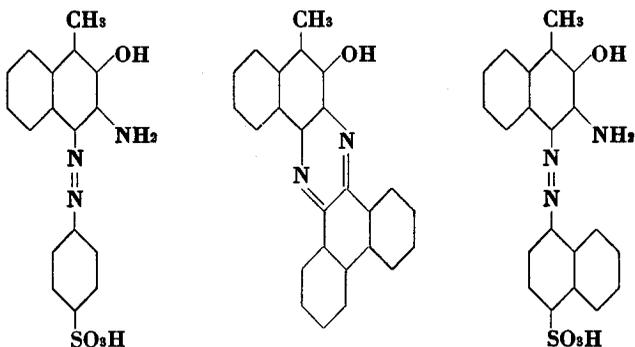
Färbung auf Wolle: Eine 3 %ige Färbung aus essigsauerm Bad ergibt ein kräftiges Orange, das aber nicht lichtecht und alkaliunecht ist.

Reduktion des Farbstoffes: Der Farbstoff wurde in Wasser gelöst und mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge reduziert. Es wurde direkt das Phenazin hergestellt. Zu diesem Zweck wurde die Reduktionslösung mit Eisessig versetzt. Nach der Zugabe der Phenanthrenchinon-bisulfitlösung wurde auf dem Wasserbad digeriert, wobei das Phenazin ausfiel.

Das Kondensationsprodukt des reduzierten Farbstoffes mit Phenanthrenchinon ist ein gelbbraunes, unlösliches Pulver, das unter 360° nicht schmilzt und sich aus Dichlorbenzol nur schwer umkristallisieren läßt. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit violetter Farbe.

12,70 mg gaben 38,40 mg CO₂ und 5,23 mg H₂O
 C₂₅H₁₆ON₂ gef. C 82,51 % H 4,61 %
 ber. 83,31 % 4,48 %

⁸ Fierz-Blangey, Farbenchemie S. 191 (4. Aufl.)



3. Mit diazotierter Naphthionsäure:

Auf die gleiche Weise wurde das Aminonaphthol auch mit diazotierter Naphthionsäure gekuppelt.

Färbung auf Wolle: Der Farbstoff ist in kaltem Wasser schwer löslich. Er gibt aus essigsaurer Lösung eine rote Färbung, die auch nicht licht- und alkaliecht ist.

Sulfuration des 1-Methyl-2-naphthols

Das 1-Methyl-2-naphthol wurde nach der Vorschrift von Fierz und Blangey⁹ über die Herstellung der Schäffersäure sulfuriert.

20 g Methylnaphthol werden mit 45 g konzentrierter Schwefelsäure während 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nachher gießt man in heißes Wasser und erhitzt eine Stunde lang auf 95—100°. Dann gibt man 15 g kalziniertes Glaubersalz dazu und neutralisiert in der Hitze mit Kreide. Der entstandene Gips wird abgenutscht und mit heißem Wasser ausgewaschen.

Das Filtrat wird in der Siedehitze mit Soda versetzt bis zur schwach alkalischen Reaktion auf Phenolphthalein, um das noch vorhandene Calcium zu entfernen. Man filtriert, säuert das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure an und dampft bis auf etwa 200 ccm ein. Dabei beginnt sich die 6-Sulfosäure schon in der Hitze abzuscheiden. Nach dem Erkalten wird von dieser abfiltriert, und das Filtrat wird weiter eingedampft zur Gewinnung der isomeren Sulfosäuren.

⁹ Farbenchemie, S. 139 (4. Aufl.)

1-Methyl-2-naphthol-6-sulfosäure

Thiuroniumsalz: Man gibt in der Hitze die Lösungen vom Natriumsalz der Sulfosäure und vom Benzylisothioharnstoff-hydrochlorid zusammen. Beim Abkühlen kristallisiert das Thiuroniumsalz in weißen Nadeln aus, die sich aus Wasser umkristallisieren lassen. Schmelzpunkt 206 °.

21,10 mg gaben 43,69 mg CO₂ und 9,52 mg H₂O
16,51 mg gaben 1,01 ccm N₂ bei 8 °, 725 mm
C₁₉H₂₀O₄N₂S₂ gef. C 56,51 % H 5,05 % N 7,09 %
ber. 56,42 % 4,98 % 6,93 %

Konstitutionsermittlung:

Die Bruttoformel geht aus der Analyse des Thiuroniumsalzes hervor, es mußte also nur noch die Stellung der Sulfogruppe ermittelt werden.

Die Sulfosäure wurde in wässriger, schwach saurer Lösung mit Kaliumpermanganat bei 60—65 ° oxydiert. Ein Ueberschuß an Permanganat wurde mit Bisulfit zerstört, und dann wurde vom Braunstein abfiltriert.

Aus dem Filtrat konnte mit Aether keine Phthalsäure herausgelöst werden. Es wurde deshalb bis zur Trockene eingedampft. Da die erhaltene, hygroskopische Sulfophthalsäure nicht charakterisiert werden konnte, wurde sie im Oelbad bei 180 ° mit Aetznatron geschmolzen, um sie in die Oxyphthalsäure überzuführen.¹⁰

Die Schmelze wurde in Wasser aufgenommen, mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Aethers blieb ein festes Produkt zurück. Dieses wurde auf einer Tonplatte getrocknet und zeigte dann einen Schmelzpunkt von 178—181 °. Es ist also die 4-Oxyphthalsäure¹¹, und bei der Sulfosäure handelt es sich aus diesem Grund um die 1-Methyl-2-naphthol-6-sulfosäure oder die 7-Sulfosäure. Aus Analogiegründen zur Schäffersäure (2-Naphthol-6-sulfosäure) kann man annehmen, daß es sich um die 1-Methyl-2-naphthol-6-sulfosäure handelt.

¹⁰ Rée, A 233 216 (1886)

¹¹ Bentley und Weizmann, Am. Soc. 91 100 (1907)

Die beim weiteren Eindampfen der Mutterlauge gewonnene Sulfosäure ergab ein öliges Thiuroniumsalz, das nicht kristallin erhalten werden konnte. Um zu untersuchen, ob eine Disulfosäure vorliege, wurde der Schwefelgehalt bestimmt.

Die Sulfosäure wurde in Wasser gelöst, bei Siedehitze mit Bariumchloridlösung versetzt, filtriert und etwas eingedampft. Das in der Kälte auskristallisierte Bariumsalz wurde analysiert.

21,11 mg gaben 16,63 mg BaSO_4

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{SBa}/2$ gef. S 10,83 %

ber. 10,48 %

Es liegt also nur eine Monosulfosäure vor.

Konstitutionsermittlung:

Sie erfolgte wie bei der 6-Sulfosäure durch oxydativen Abbau und Alkalischemelze der Sulfophthalsäure. Phthalsäure wurde auch in diesem Fall keine erhalten.

Bei der Alkalischemelze bei einer Temperatur von 180° trat keine Reaktion ein. Nach Rée liegt also keine 4-Sulfophthalsäure vor, denn diese geht schon bei 180° und die 3-Sulfophthalsäure erst bei 200° mit Aetznatron in die Oxyphthalsäure über. Eine zweite Alkalischemelze bei über 200° lieferte denn auch 3-Oxyphthalsäure.

Für die Sulfogruppe im 1-Methyl-2-naphthol kommen also die Stellungen 5 und 8 in Frage.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

1. Es wurde die Nitrierung des 1-Methyl-2-naphthols untersucht. Es wurde dabei erstmals das 3-Nitro-1,2-methylnaphthochinol erhalten, dessen Konstitution aufgeklärt wurde.

2. Es wurde festgestellt, daß die Acetylverbindung und der Methyläther des 1-Methyl-2-naphthols bei der Nitrierung gespalten werden.

3. Das 3-Nitro-1,2-methylnaphthochinol wurde auf zwei verschiedene Arten reduziert. Es wurden erstmals das 3-Nitro-1-methyl-2-naphthol und das 3-Amino-1-methyl-2-naphthol sowie einige Derivate hergestellt.

4. Aus dem 3-Amino-1-methyl-2-naphthol wurden nach der Sandmeyerschen Reaktion das Chlor- und Bromderivat und erstmals das Azid hergestellt. Durch Diazotieren und Kuppeln und durch Kuppeln mit Diazoverbindungen wurden einige Farbstoffe des Aminonaphthols hergestellt.

5. Das 1-Methyl-2-naphthol wurde erstmals sulfuriert und die erhaltenen Sulfosäuren untersucht.

Lebenslauf

Ich wurde am 24. Februar 1924 als Sohn des Ernst Keller und der Bertha, geb. Laube, in Zürich geboren. Ich besuchte die Primar- und Sekundarschule in Zürich und trat dann in die kantonale Oberrealschule ein, wo ich im Herbst 1942 die Maturitätsprüfung Typus C bestand. Anschließend begann ich mein Studium an der Abteilung für Chemie an der ETH. Das Diplom als Ingenieur-Chemiker erwarb ich im Herbst 1946. Mit der vorliegenden Arbeit begann ich im November desselben Jahres unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. E. Fierz-David. Während des letzten Jahres war ich zugleich Assistent für die Vorlesungen in org. chem. Technologie.

Zürich, im Oktober 1948.