

Zur Darstellung von Naphthalindikarbonsäuren

Von

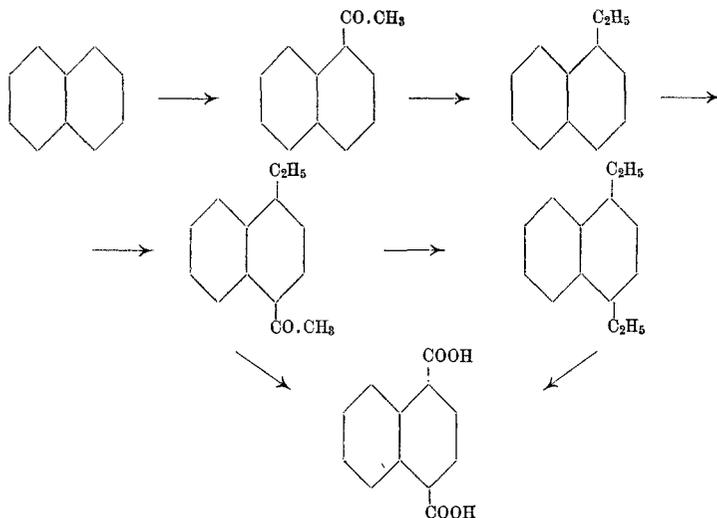
NORBERT FRÖSCHL und JOSEF HARLASS

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Dezember 1931)

Naphthalindikarbonsäuren wurden bis heute fast ausschließlich durch Erhitzen von naphthalinsulfosäurem oder halogensulfosäurem Alkali mit Zyankali oder gelbem Blutlaugensalz und darauffolgende Verseifung des so erhaltenen Nitrils¹ dargestellt.

Wir versuchten nun, Naphthalindikarbonsäuren aus Naphthalin durch Einführen von Seitenketten und deren Aboxydierung zu erhalten. Ähnliche Arbeiten haben vor einigen Jahren FREUND und FLEISCHER² über das *p*-Xylol, CLAUS³ wie auch PHILIPPI, FRÖSCHL und SEKA⁴ über das *m*-Xylol und das technische Xylol veröffentlicht, das sie durch die Azetylierung zum 1,3-Dimethyl-4-äthyl-6-azetylbenzol aufbauten, worauf sie die Seitenketten zur Pyromellithsäure aboxydierten.

Das Reaktionsschema unserer Untersuchungen sei durch folgende Formelbilder kurz wiedergegeben:



¹ CLEVE, Ber. D. ch. G. 25, S. 2475; MERZ, Ber. D. ch. G. 9, S. 606; DARMSTÄTTER u. WICHELHAUS, Liebigs Ann. 152, S. 309.

² FREUND u. FLEISCHER, Liebigs Ann. 414, S. 1, 5.

³ CLAUS, Ber. D. ch. G. 18, S. 1856.

⁴ PHILIPPI, FRÖSCHL, SEKA, Liebigs Ann. 428, 1922, S. 300.

Naphthylmethylketon haben PAMPEL und SCHMIDT⁵ sowie auch ROUX⁶ schon früher dargestellt. CLAUS und FEIST⁷, die ebenfalls α -Naphthylmethylketon gewannen, haben die Ansichten von PAMPEL und SCHMIDT, daß bei der Azetylierung des Naphthalins neben α - auch β -Produkte entstehen, nicht bestätigt. Sie schreiben: „Wenn β -Produkte wirklich entstehen sollen, so ist dies in so geringer Menge der Fall, daß bei der Reinigung des α -Produktes das eventuell auftretende β -Produkt verlorenggeht.“ Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes haben wir das Keton als farbloses Öl erhalten, das bei einer Temperatur von 157—159° unter 10·5 mm Druck siedet. Bei dieser Temperatur destillierte alles in der Vorlage über, ein β -Produkt konnten wir nicht auffinden. Sämtliche Versuche wurden in Schwefelkohlenstofflösung durchgeführt. Es ist leicht möglich, daß die Verwendung eines anderen Lösungsmittels die Entstehung eines β -Derivates fördert und ein Gemisch beider Ketone entstehen läßt. Ohne Lösungsmittel arbeitete Roux⁶. An Stelle des Azetylchlorides verwendete er Essigsäureanhydrid. Wir haben diese Versuche nachgearbeitet, uns jedoch zur Darstellung der für uns notwendigen Mengen Ketons der Azetylchloridmethode nach CLAUS und FEIST⁷ bedient, da diese weit praktischer ist und auch bessere Ausbeuten lieferte. Die nach Angaben Roux' einzuhaltende Temperatur wirkt sich bereits unangenehm aus. Man muß nämlich bis zur Lösung des Naphthalins in Essigsäureanhydrid erwärmen. Dies ist bei zirka 80—85° der Fall. Das Naphthalin beginnt aber schon knapp oberhalb seines Schmelzpunktes zu sublimieren, verlegt so das Mündungsrohr des Kühlers und verstopft das Rohr, durch das der Rührer in den Kolben eingeführt ist. Dazu kommt noch, daß auf 75 g Essigsäureanhydrid 250 g Naphthalin verwendet werden.

Man verbraucht zum Ausschütteln des auf Eis gegossenen Reaktionsproduktes sehr viel Äther, und bei der Destillation kann man das eventuell entstandene Dinaphthyl schwer isolieren, da Naphthalin im Vakuum bereits bei 100° zu destillieren beginnt, während die letzten Anteile erst bei 140° übergehen. Innerhalb dieser Grenze liegt aber auch der Siedepunkt des Dinaphthyls. Die Reaktion mit Azetylchlorid verläuft schon in der Kälte, so daß man nur nach jedesmaligem Eintragen des Aluminiumchlorides ein wenig zur Siedetemperatur des Schwefelkohlenstoffes erhitzt.

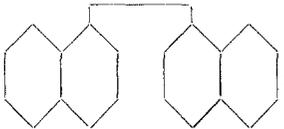
⁵ PAMPEL u. SCHMIDT, Ber. D. ch. G. 19, S. 2898, 3180.

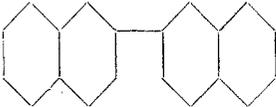
⁶ ROUX, Ann. chim. (6) 12, S. 324.

⁷ CLAUS u. FEIST, Ber. D. ch. G. 19, S. 3180.

Das Keton ist ein farbloses Öl, das bei -20° erstarrt, um dann wieder bei 34° C zu schmelzen.

Das bei dieser Reaktion nebenbei entstehende 1,1-Di-

naphthyl , das sich bei Vorhandensein von überschüssigem Aluminiumchlorid in das 2,2-Dinaphthyl

 umlagert, konnte in geringen Mengen

aufgefunden und die Angaben über diesen Kohlenwasserstoff⁸ selbst wie auch über seine Pikrinsäureverbindung⁹ vollinhaltlich bestätigt werden. Durch Vergleichung der Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Löslichkeiten, ebenso durch die Analyse konnte die Übereinstimmung mit WEGSCHEIDER⁸ Pikrat⁹ festgestellt werden.

Äthyl-naphthaline wurden früher meistens durch FITTIGSCHE Synthesen aus Halogen-naphthalin und Äthylbromid¹⁰ erhalten, oder man behandelte ein Gemenge von Naphthalin und Äthylchlorid mit Aluminiumchlorid¹¹. Erst in neuerer Zeit, nach Bekanntwerden der Reduktion nach CLEMMENSEN mit amalgamiertem Zink und Salzsäure hat man auch das α -Methylnaphthylketon zu Äthyl-naphthalin reduziert¹². Doch fehlen außer dem Siedepunkt sämtliche nähere Angaben. Es ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, in reinem Zustand fast geruchloses Öl, das im Vakuum unter 9 mm Druck bei $112-116^{\circ}$ siedet. In Ergänzung der Angaben von CLEMMENSEN, der bloß von einer 55%igen Ausbeute spricht, müssen wir bemerken, daß wir außer diesem Produkt ein bei $250-280^{\circ}$ unter 10 mm Druck übergehendes Öl erhielten, das nach öfterem Vakuumdestillieren als Hauptfraktion ein bei $265-270^{\circ}$ siedendes, festes Produkt lieferte, das sich zwar pulverisieren läßt, aber schon bei Zimmertemperatur zusammensintert und dann eine ziemlich feste, honigartige Masse darstellt. Dieser Körper gibt

⁸ WEITZENBÖCK, Monatsh. Chem. 32, 1911, S. 998, Anm., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 120, 1911, S. 998.

⁹ WEGSCHEIDER, Ber. D. ch. G. 23, S. 3199.

¹⁰ FITTIG u. REMSEN, Liebigs Ann. 155, S. 118; BRUNEL, Ber. D. ch. G. 17, S. 1179.

¹¹ MARCHETTI, Gazz. chim. 11, S. 265, 439.

¹² CLEMMENSEN, Ber. D. ch. G. 46, S. 1840.

keine Pikrinverbindung, desgleichen kein Semikarbazon oder Phenylhydrazon.

Das α -Äthyl-naphthalin konnten wir dann neuerdings azetylieren und so zu einem 1,4-Äthyl-naphthylmethylketon gelangen. Letzteres ist ein farbloses Öl, das bei -10°C dickflüssig wird, jedoch nicht erstarrt. Die Ausbeute beträgt 95% der Theorie. Daß sich hier eine bessere Ausbeute gewinnen läßt, mag vielleicht darin liegen, daß bereits einmal substituierte Naphthaline leichter einer weiteren Substitution zugänglich sind. Es sind aber auch möglich, daß die Ausbeute von der zur Reaktion verwendeten Menge abhängig ist. Wir konnten beobachten, daß z. B. eine Azetylierung, von 100 g Naphthalin ausgehend, vergleichsmäßig weniger α -Methylnaphthylketon lieferte, als wenn wir zweimal je 50 g Naphthalin azetyliert hätten, weil sich ja bei Verwendung größerer Mengen lokale Überhitzungen nie völlig vermeiden lassen.

Das Äthyl-naphthylmethylketon gibt auch ein Pikrat, das in schönen, langen Nadeln kristallisiert und bei $72-73^{\circ}$ schmilzt.

Das *p*-Nitrophenylhydrazon des Äthyl-naphthylmethylketons ist ein gelbrotes, amorphes Pulver, das bei 227° unter Zersetzung schmilzt. Das von uns dargestellte Semikarbazon ist reinweiß und schmilzt bei $186-187^{\circ}$.

Wie bei der Aufarbeitung des einfach azetylierten Naphthalins das Dinaphthyl entstand, so war auch hier ein Körper ähnlicher Struktur zu erwarten. Tatsächlich erhielten wir bei der Destillation einen zu weißen, schönen Kristallen erstarrenden Körper, der nach der Reinigung bei $76-77^{\circ}$ schmolz und sich durch Analyse wie auch durch die Pikrinverbindung, die in schönen, gelben Nadeln kristallisiert und bei 145° schmilzt, als Diäthyl-dinaphthyl erwies. Es dürfte auch dieser Körper nur durch örtliche Überhitzung beim Eintragen des Aluminiumchlorides entstanden sein, denn als wir in weiteren Versuchen jede Überhitzung nach Möglichkeit ausschalteten, konnten wir Diäthyl-dinaphthyl nicht mehr auffinden.

Vom 1,4-Äthyl-naphthylmethylketon gelangten wir durch Reduktion mittels amalgamierten Zinks und roher Salzsäure zum Diäthyl-naphthalin, einer farblosen, öligen Flüssigkeit, die im Vakuum unter 9 mm Druck bei $136-139^{\circ}\text{C}$ siedet. Auch hier ist die Ausbeute höher als beim einfach äthylierten Naphthalin, bei dessen Darstellung die Bildung eines 40% betragenden honigartigen Rückstandes die Ausbeute beeinträchtigt, während beim Diäthyl-naphthalin der Rückstand ganz minimal auftritt.

Das Diäthyl-naphthalin verbindet sich mit 1 Mol Pikrinsäure und kristallisiert in schönen, goldgelben, langen Nadeln.

Das Diäthyl-naphthalin wurde nunmehr oxydiert. Anfangs versuchten wir gewöhnliches Kochen in verdünnter Salpetersäure, der Versuch dauerte 16 Stunden. Das erhaltene Oxydationsprodukt war gelb und wir konnten es nicht weiß erhalten. Daß das Diäthyl-naphthalin sich durch bloßes Kochen mit verdünnter Salpetersäure tatsächlich zur Naphthalindikarbonsäure oxydiert hatte, konnten wir aber durch Vergleichung der Substanz mit der aus der Bombenoxydation erhaltenen Dikarbonsäure ersehen. Die Oxydation im Einschlußrohr verläuft bei 190—200° glatt innerhalb vier Stunden, während unterhalb 150° C die Reaktion nur träge vonstatten geht. Bei zu langem Erhitzen auf 200° und darüber beginnt bereits Totaloxydation unter gleichzeitiger Verkohlung.

Zu diesem Oxydationsprodukt gelangt man unter denselben Bedingungen wie beim Diäthyl-naphthalin auch vom 1,4-Äthyl-naphthylketon aus. Bei Vergleichung der erhaltenen Dikarbonsäure mit den Angaben der Literatur konnte die Übereinstimmung mit der 1,4-Naphthalindikarbonsäure nachgewiesen werden.

Praktischer Teil.

Darstellung des α -Methylnaphthylketons.

50 g Naphthalin wurden in einem Dreihalskolben, dessen eine Öffnung mit einem Rückflußkühler, die zweite mit einem Quecksilberrührer versehen und dessen dritte Öffnung zur Einführung des Aluminiumchlorides dient, mit 50 cm³ gereinigten und über Phosphorsäureanhydrid abdestillierten Schwefelkohlenstoffes übergossen, 40 g Azetylchlorid zugegeben und nun in gewissen Zeitabständen unter stetem Rühren in kleinen Mengen 50 g Aluminiumchlorid, feinst gepulvert, das uns in entgegenkommendster Weise die „Dr.-Alex.-Wacker-Werke“ in Burghausen, Oberbayern, zur Verfügung gestellt haben, eingetragen. Sollte die Reaktion nicht nach einiger Zeit von selbst eintreten, wie es bei vollkommen trockenem Aluminiumchlorid vorkommen kann, so fügt man einen Tropfen Wasser zu. Nachdem nun das Aluminiumchlorid eingetragen und die Reaktionsmasse ziemlich dickflüssig geworden ist, rührt man noch eine Stunde. Ein Verharzen konnte nicht beobachtet werden. Das entstandene dunkelgrüne Öl wird nun in kaltes Wasser oder besser auf Eis gegossen und gut gerührt.

Das sich hierbei ausscheidende Aluminiumhydroxyd wird durch Zugabe von etwas konzentrierter Salzsäure wieder in Lösung gebracht. Die Lösung, in der sich auch Schwefelkohlenstoff befindet, wird mit Äther gut ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Bei nachfolgender Vakuumdestillation geht bei zirka 114—120° C ein Körper über, der in der Vorlage zu gelben Kristallen erstarrt. Das α -Methylnaphthylketon geht als farbloses Öl über, das in unreinem Zustand nach Mäuseexkrementen riecht. Es geht bei 167—170° unter 13 mm Druck über und läßt sich durch Abkühlen unter —20° C ausfrieren. Reiner und schneller kann man die Kristalle dadurch erhalten, daß man in das Reaktionsprodukt nach dem Zersetzen mit Wasser und nach Abblasen des Naphthalins überhitzten Wasserdampf einleitet. Die Kristalle erstarren bereits in der Vorlage und weisen gereinigt einen Schmelzpunkt von 34° C auf.

Die bei der Destillation erhaltenen gelb gefärbten Kristalle wurden aus Ligroin (100—120°) öfters umkristallisiert. Die ausgeschiedenen ziemlich langen Spieße zeigten einen Schmelzpunkt von 182° C und ließen auf 2, 2-Dinaphthyl schließen.

5·033 mg Substanz gaben 17·038 mg CO₂, 2·515 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₄: C 94·45, H 5·55%.

Gef.: C 92·32, H 5·59%.

Der Schmelzpunkt stimmt also mit dem von WEITZENBÖCK^s gefundenen Dinaphthyl überein, dessen Pikrat R. WEGSCHEIDER^o dargestellt hat. Das Pikrat zersetzt sich bereits durch Kochen mit 96%igem Alkohol in Dinaphthyl und Pikrinsäure. Diese Eigenschaft wurde zur Reinigung und Entfernung der dem Dinaphthyl anhaftenden gelben Verunreinigungen ausgenützt. Das aus dem Pikrat erhaltene Produkt war reinweiß und kristallisierte aus Ligroin in langen Spießeln, aus Alkohol in Blättchen. Die Kristalle sind stark lichtbrechend und schmelzen bei 182°.

3·073 mg Substanz gaben 0·321 cm³ N bei 16·5° C und 742 mm Druck.

Gef.: N 12·02%.

7·081 mg Substanz gaben 0·732 cm³ N bei 19° C und 741 mm Druck.

Ber. für C₃₂H₂₀O₁₄N₆: N 11·80%.

Gef.: N 11·79%.

Darstellung des α -Äthyl-naphthalins.

80 g der bei 165—168° C und 12 mm übergehenden Fraktion wurden auf bekannte Art mit amalgamiertem Zink und Salzsäure

reduziert. Die Reduktion wurde, wie angegeben, nach 4—6 Stunden abgestellt, das Reaktionsprodukt einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei ein ziemlich großer Rückstand im Kolben verblieb. Das Destillat wurde ausgesalzen, dann ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, über Chlorkalzium getrocknet und im Vakuum bei 8 *mm* Druck abdestilliert. Siedepunkt 112—116° C. Das Äthyl-naphthalin ist eine farblose, schwach petroleumartig riechende Flüssigkeit, die bei 20° C ein spezifisches Gewicht von 1·0123 besitzt. Es ist stark lichtbrechend. Der Brechungsexponent wurde bei 20° C im Mittel von 6 Bestimmungen mit 1·6075 gefunden.

$n = 1·6075$; $d = 1·0123$; Mol.-Gew. 160·13.

$$\text{Mol.-Refr.} = \frac{M \cdot (n^2 - 1)}{D \cdot (n^2 + 2)} = 53·29.$$

Ber. für $C_{12}H_{16}$: 50·88.

Gef.: 53·29.

Der bei Wasserdampfdestillation verbleibende Rückstand wurde ebenfalls einer Vakuumdestillation unterworfen, wobei das Produkt als dickflüssiges Öl bei 250—280° C unter 9 *mm* Druck in die Vorlage destillierte. Beim Abkühlen in einer Kältemischung wurde es ziemlich fest, ließ sich in der Reibschale zu einem Pulver verreiben, das aber schon bei gewöhnlicher Temperatur bald wieder oberflächlich zusammensintert. Bei einem Versuch, es aus Alkohol oder Benzol umzukristallisieren, schied es sich aus der heißen Lösung in öligen Tröpfchen ab und wurde zu einer klebrigen, harzähnlichen, gelbbraun gefärbten Masse. Bei einer Wiederholung der Reduktion wurde die Reduktionsdauer auf 2½ Stunden herabgesetzt und von einer Wasserdampfdestillation des Rohproduktes ganz abgesehen in der Hoffnung, die Bildung des harzigen Rückstandes wenn nicht ganz zu vermeiden, so doch zu vermindern. Trotz dieser Vorsichtsmaßregeln trat das bei 250 bis 280° C siedende Öl wieder auf. Es wurde mit dem früher gewonnenen vereinigt und nach dreimaliger Vakuumdestillation, bei der es zuletzt konstant bei 265—270° und 10 *mm* Druck überging, verbrannt.

5·815 *mg* Substanz gaben 3·593 *mg* H_2O und 19·272 *mg* CO_2 .

Gef.: C 91·02, H 6·91 %.

Von diesem Körper wurde eine Semikarbazidverbindung darzustellen versucht, ebenso eine Phenylhydrazinverbindung, doch beides erfolglos. Es dürfte sich vielleicht um einen noch unreinen

Kohlenwasserstoff handeln. Die Pikrinsäureverbindung wurde ohne Erfolg versucht.

Darstellung des Äthyl-Naphthyl-Methylketons.

32 g Äthyl-naphthalin wurden nochmals in dem bei der Darstellung von Methyl-naphthylketon beschriebenen Kolben mit 40 cm³ gereinigtem Schwefelkohlenstoff versetzt, etwas mehr als die entsprechende Menge Azetylchlorid (19 g) zugegeben und unter guter Rührung in kleinen Mengen Aluminiumchlorid in gleichen Zeitabständen eingetragen. Anfangs wird stürmisch Chlorwasserstoff entwickelt. Trägt man zuviel Aluminiumchlorid auf einmal ein, kocht das Reaktionsprodukt sehr schnell über und verharzt sehr stark. Durch Überhitzung entstehen auch andere Nebenprodukte, die die Ausbeute an Äthyl-naphthylmethylketon wesentlich herabsetzen. Hat man die erforderliche Menge AlCl₃ in das Reaktionsgemisch eingetragen und hat die Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört, gießt man den Kolbeninhalt auf Eiswasser, löst das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd in wenig Salzsäure und äthert die Öle aus. Die ätherische Lösung wird wieder bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen, über CaCl₂ getrocknet und einer Vakuumdestillation unterworfen. Dabei wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion I:	Druck 8 mm,	Kolbentemperatur	—148° C,	Ölbad	—163° C
„ II:	„ 8 mm,	„	168—169° C,	„	180—190° C
„ III:	„ 8 mm,	„	170—173° C,	„	190—200° C

Fraktion I enthielt geringe Mengen eines festen weißen kristallisierten Körpers. Dieser wurde aus Alkohol umkristallisiert. Die erhaltenen weißen Blättchen schmelzen bei 76—77° C und stellen das Diäthyl-dinaphthyl vor, wahrscheinlich



4·268 mg Substanz gaben 14·552 mg CO₂ und 2·543 mg H₂O.

Ber. für C₂₄H₂₂: C 92·85, H 7·15%.

Gef.: C 92·98, H 6·67%.

Von diesem Körper wurde die Pikrinsäureverbindung darzustellen versucht. Hiefür haben wir auf ein Mol Diäthyl-dinaphthyl zwei Mol Pikrinsäure in 96%igem Alkohol gelöst, kurze Zeit

zusammen am Wasserbade erwärmt, dann filtriert und auskristallisieren lassen. Aus Alkohol umkristallisiert, zeigt das Pikrat den Schmelzpunkt 145° C.

5·189 mg Substanz gaben $0\cdot500$ cm³ N ($18\cdot5^{\circ}$ C und 741 mm).

Ber. für C₃₆H₂₈O₁₄N₆: N 10·93%.

Gef.: N 11·00%.

Die Pikrinsäureverbindung ist in Alkohol und Benzol löslich und kristallisiert aus ersterem in langen, strahlenförmig geordneten Nadeln von zitronengelber Farbe, die durch Erwärmen mit Ammoniak zersetzt werden. Gegenüber der Pikrinsäureverbindung des 2, 2'-Dinaphthyls zeigt die Pikrinverbindung dieses Körpers größere Beständigkeit.

Fraktion II: Hier wurden im ganzen zirka 2 cm³ einer farblosen Flüssigkeit erhalten, die wahrscheinlich einen Vorlauf der Ketonfraktion darstellen und nicht näher untersucht worden sind.

Fraktion III enthielt die Hauptmenge des Äthyl-naphthylmethylketons in einer Ausbeute von 95% der Theorie. Das Keton ist eine farblose, in ganz reinem Zustand schwach azetophenonartig riechende Flüssigkeit, die sich bei längerem Stehen gelb färbt. In unreinem Zustand ist es gelb bis dunkelbraun und besitzt einen an Mäuseexkremeute erinnernden widerlichen Geruch.

Molar-Refraktion:

$n_D^{20} = 1\cdot617$; Mol.-Gew.: 198·11; $d_{40}^{20} = 1\cdot0877$.

$$\text{Mol.-Refr.} = \frac{M \cdot (n^2 - 1)}{d \cdot (n^2 + 2)} = 63\cdot70.$$

Ber. für C₁₄H₁₄O: Mol.-Refr. 60·23.

Gef.: Mol.-Refr. 63·70.

3·524 mg Substanz gaben 10·940 mg CO₂ und 2·246 mg H₂O.

Ber. für C₁₄H₁₄O: C 84·80, H 7·12%.

Gef.: C 84·66, H 7·13%.

Zur weiteren Identifizierung wurde die Darstellung von Derivaten versucht. Trotz allen Bemühungen ist es nicht gelungen, das Phenylhydrazon des Äthyl-naphthylmethylketons zu erhalten. Es scheiden sich immer ölige Tröpfchen ab, die weder durch Umkristallisieren aus den verschiedensten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Wasser, Azeton, Essigäther usw., noch durch Abkühlung in Kältemischung erstarrten. Nicht viel besser erging es bei der Darstellung des Oxims mit Hydroxylaminchlorhydrat. Hingegen kristallisierten das *p*-Nitrophenylhydrazon und das Semikarbazon gut.

Darstellung des *p*-Nitrophenylhydrazons des
Äthyl-naphthylmethylketons.

0.443 g Keton wurden in einem Becherglas in wenig Alkohol (96%) gelöst, daneben in einer Schale 0.372 g *p*-Nitrophenylhydrazin in ganz wenig (4.1 cm^3) 100%ige Essigsäure eingetragen, 5.5 cm^3 Wasser zugegeben, so daß das *p*-Nitrophenylhydrazin in 30 Teilen 40%iger Essigsäure gelöst war. Die Lösung wurde filtriert und mit dem Keton vereinigt. Nach einigen Stunden hatte sich die Ketonverbindung abgeschieden. Das Hydrazon wurde abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Es ist ein ziegelrotes, amorphes Pulver, das in Alkohol löslich ist und bei 227° C unter Zersetzung schmilzt.

4.737 mg Substanz gaben $0.524 \text{ cm}^3 \text{ N}$ (17° C und 739 mm).

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$: N 12.61%.

Gef.: N 12.66%.

Darstellung des Semikarbazons des Äthyl-
naphthylmethylketons.

0.35 g durch Eindampfen reiner Essigsäure und Kalilauge erhaltenes Kaliumazetat werden mit derselben Menge (0.35 g) Semikarbazidchlorhydrat in azetonfreiem Alkohol gelöst und filtriert. Die Lösung wurde zu 0.7 g in azetonfreiem Alkohol gelöstem Keton zugegeben. Nun fügt man noch so viel Wasser zu, bis die Lösung sich trübt und löst diese Trübung in einem Tropfen Alkohol. An dunklen Orten läßt man das Semikarbazon auskristallisieren. Es scheiden sich schuppenartig übereinander gelagerte farblose Blättchen ab, die nach drei Tagen abgesaugt und aus wässrigem Alkohol umkristallisiert wurden. Die Semikarbazidverbindung ist in Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich und zeigt einen Schmelzpunkt von $186\text{---}187^\circ \text{ C}$.

3.656 mg Substanz gaben $0.524 \text{ cm}^3 \text{ N}$ (16° C und 739 mm).

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{ON}_3$: N 16.46%.

Gef.: N 16.46%.

1.808 mg Substanz gaben $0.260 \text{ cm}^3 \text{ N}$ (21° C und 738 mm).

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{ON}_3$: N 16.46%.

Gef.: N 16.23%.

Darstellung der Pikrinsäureverbindung des
Äthyl-naphthylmethylketons.

Molare Mengen Pikrinsäure und Äthyl-naphthylmethylketon wurden in 96%igem Alkohol gelöst und einige Zeit am Wasser-

bad erwärmt. Da das Pikrat in 96%igem Alkohol sehr leicht löslich ist, gibt man zur alkoholischen Lösung einige Tropfen Wasser, doch darf sich die Lösung nicht trüben. Das sich dann ausscheidende Pikrat wurde abfiltriert und aus 70%igem Alkohol umkristallisiert. Es kristallisiert in sehr schönen gelben, langen Nadeln, die bei 72—73° C schmelzen. In Benzol und Alkohol ist die Verbindung leicht löslich.

3·141 *mg* Substanz gaben 0·267 *cm*³ N (17° C und 745 *mm*).

Ber. für C₂₀H₁₇O₈N₃: N 9·84%.

Gef.: N 9·81%.

Darstellung des Diäthyl-naphthalins.

20 *g* Äthyl-naphthylmethylketon wurden mit einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben mit 50 *cm*³ konzentrierter Salzsäure (*d* = 1·19) und 40 *g* amalgamisiertem Zink erwärmt und nach und nach weitere 150 *cm*³ Salzsäure zufließen gelassen. Nach 2½ bis 3 Stunden läßt man das hellgelbe Öl erkalten, äthert die Flüssigkeit aus, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser bis zur neutralen Reaktion, trocknet über CaCl₂ und fraktioniert nach Entfernung des Äthers im Vakuum.

Fraktion I.	Druck 8 <i>mm</i> ,	Innentemperatur 134—135° C,	Ölbad 170° C
„ II.	„ 8 <i>mm</i> ,	„ 136—139° C,	„ 180° C
„ III.	„ 8 <i>mm</i> ,	geringfügiger Rückstand.	

Als Rückstand verblieben zirka 2 *g* eines harzartigen dunkelbraunen Öles. Fraktion II enthielt 14 *g* des gesuchten Kohlenwasserstoffes, d. s. 70% der theoretischen Ausbeute. Zur weiteren Reinigung wurde das Diäthyl-naphthalin über metallischem Natrium im Vakuum abfraktioniert und dabei folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion I.	Druck 8 <i>mm</i> ,	Temperatur 136—138° C,	Ölbad 148—152° C
„ II.	„ 8 <i>mm</i> ,	„ 138—139° C,	„ 148—152° C.

Eine dritte Fraktion wurde hier nicht mehr erhalten. Der Rückstand war minimal. Das Diäthyl-naphthalin ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die in reinem Zustand geruchlos ist, in unreinem petroleumartig riecht. Sie erstarrt in einer Kältemischung von — 15° C noch nicht.

$n_{20}^D = 1·601$; Mol.-Gew. = 184·1; $d_{40}^{20} = 0·993$.

$$\text{Mol.-Refr.} = \frac{M \cdot (n^2 - 1)}{D \cdot (n^2 + 2)} = 63·5.$$

Ber. für $C_{14}H_{16}$: Mol.-Refr. 60·22.

3·736 mg Substanz gaben 12·441 mg CO_2 und 2·968 mg H_2O .

Ber. für $C_{14}H_{16}$: C 91·24, H 6·77%.

Gef.: C 90·82, H 8·89%.

Darstellung der Pikrinsäureverbindung des Diäthyl-naphthalins.

0·5 g Diäthyl-naphthalin wurden mit der äquivalenten Menge Pikrinsäure versetzt, das Gemisch mit heißem Alkohol aufgenommen, filtriert und auskristallisieren gelassen. Die Pikrinsäureverbindung kristallisiert aus Alkohol in langen, goldgelben Nadeln, die drusenförmig zusammengewachsen sind. Die Kristalle schmelzen bei 82—83°. In heißem Ammoniak zersetzt sich das Pikrat unter Abscheidung kleiner Tröpfchen. In Benzol und Alkohol ist es gut löslich.

4·163 mg Substanz gaben 0·366 cm^3 N (18·5° C und 751 mm).

Ber. für $C_{20}H_{19}O_7N_3$: N 10·17%.

Gef.: N 10·17%.

Oxydation des Diäthyl-naphthalins.

Diäthyl-naphthalin wurde mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure am Rückflußkühler gekocht. Die farblose Flüssigkeit wurde erst rötlich, ging dann in Braun über, wobei das Diäthyl-naphthalin zähflüssig wurde, um endlich nach 16stündigem Erhitzen sich ganz in Salpetersäure zu lösen. Nach dem Erkalten fällt das Oxydationsprodukt als gelber Niederschlag aus, der trotz Kochen mit Tierkohle und oftmaligem Umkristallisieren aus Alkohol nicht farblos zu erhalten war. Die Substanz zeigt aber sonst dieselben Eigenschaften wie das durch die Bombenoxydation erhaltene Produkt.

Um die Oxydationsdauer abzukürzen wurde mit verdünnter Salpetersäure im Einschlußrohr oxydiert. 1·5 g Substanz wurden mit 6·3 cm^3 konzentrierter Salpetersäure ($d = 1·4$) und 6 cm^3 Wasser vermischt und im Schließofen 4 Stunden auf 140—150° erhitzt. Nach Öffnen des Rohres erhielten wir nur ölige Ausscheidungen, die auf ein Zwischenprodukt, möglicherweise auf eine Äthyl-naphthalinkarbonsäure schließen lassen. Bei weiteren Versuchen konnten wir eine glatte Durchführung der Oxydation durch Erhöhung der Säurekonzentration wie auch der Temperatur erreichen, indem wir auf 1·9 g Diäthyl-naphthalin 5·1 cm^3 konz. Salpetersäure ($d = 1·4$) und 2 cm^3 Wasser 180—200° einwirken

ließen. Das Oxydationsprodukt hat sich nach dieser Zeit in Salpetersäure gelöst und scheidet sich als gelber, amorpher Niederschlag beim Erkalten ab. Der Bombeninhalte wurde mit Wasser in eine Abdampfschale gespült und zur Trockene verdampft, um die Salpetersäure zu vertreiben. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkristallisiert. Da die anhaftende gelbe Färbung beim Umfällen nicht entfernt werden konnte, wurde nunmehr mit Tierkohle gekocht, das Filtrat nach Abfiltrieren derselben eingeeignet und die Naphthalindikarbonsäure auskristallisieren gelassen. Das so erhaltene Produkt ist noch immer gelb. Eine Reinigung versuchten wir nun durch Überführung in das Bleisalz zu erreichen, das wir durch Fällen der in Alkohol gelösten Säure mit Bleiazetat erhielten. Das Bleisalz ist gelbstichig. Es wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das entstandene Bleisulfid abfiltriert und das Filtrat am Wasserbad zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde mit wenig Salpetersäure nochmals zur Trockene verdampft und der nunmehrige Rückstand mit verdünntem Alkohol aufgenommen. Die so erhaltene Säure war noch immer (allerdings schwach) gelbstichig und schmilzt nicht bis 240° C.

3·637 mg Substanz gaben 8·779 mg CO₂ und 1·353 mg H₂O.

Ber. für C₁₂H₈O₄: C 66·65, H 3·73%.

Gef.: C 65·83, H 4·16%.

Oxydation des 1,4-Äthyl-naphthylmethylketons.

Ebenso wie das Diäthyl-naphthalin läßt sich auch das Äthyl-naphthylmethylketon mit kochender Salpetersäure (35%) zur Dikarbonsäure oxydieren. Das erhaltene Produkt ist mit dem Oxydationsprodukt des Diäthyl-naphthalins sowohl was Schmelzpunkt, Aussehen und auch Löslichkeitsverhältnisse anbelangt, identisch.

3·496 mg Substanz gaben 8·396 mg CO₂ und 1·504 mg H₂O.

Ber. für C₁₂H₈O₄: C 66·65, H 3·73%.

Gef.: C 65·49, H 4·81%.

Zur Bombenoxxydation wurden 2·39 g Keton mit 8·86 cm³ konz. Salpetersäure und 3 cm³ Wasser in ein Jenenser Bombenrohr eingeschmolzen und 4 Stunden auf 180—200° C erhitzt. Nach Öffnen des Bombenrohres war das Keton in Lösung gegangen, die Naphthalindikarbonsäure schied sich nach Zusatz von Wasser aus der Lösung aus. Die Lösung wurde am Wasserbade zur Trockene verdampft und gewogen. Erhalten wurden 2·59 g Naphthalin-

dikarbonsäure, entsprechend zirka 100% der Theorie. Die so erhaltene Säure wurde in sehr verdünntem Alkohol gelöst und mit Ba-Azetat gefällt. Dieses Salz ist weiß, amorph, in Alkohol fast unlöslich, in allen anderen organischen Lösungsmitteln unlöslich, und kristallisiert mit 2 Molekeln H_2O .

0·2183 g Substanz gaben 0·1330 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{12}H_6O_4$ Ba·2 H_2O : Ba 35·40%.

Gef.: Ba 35·84%.

Die nach der Zerlegung des Ba-Salzes mit verdünnter Salpetersäure erhaltene Dikarbonsäure wies noch immer schwach gelbliche Farbe auf. In Wasser, sowohl kaltem wie heißem, ist sie unlöslich, in Alkohol sehr leicht löslich. Um sie aus der alkoholischen Lösung wieder zu erhalten, muß man den Alkohol völlig vertreiben, da sie sich auch aus sehr verdünnter alkoholischer Lösung nicht ausscheidet. Bei einer solchen Verdünnung der alkoholischen Lösung konnte auch eine schwache blaue Fluoreszenz beobachtet werden.

Aus diesen Eigenschaften wie auch aus der Analyse des Bariumsalzes geht hervor, daß hier die 1,4-Naphthalindikarbonsäure entstanden ist. Die außer diesen in Betracht kommende 1,2-Dikarbonsäure kann nicht vorliegen, infolge ihrer Löslichkeit in heißem Wasser, ihres Schmelzpunktes, der mit 175° C angegeben ist, wie auch wegen des Ba-Salzes, das mit 8 H_2O kristallisiert; die 1,8-Dikarbonsäure ist ausgeschlossen, da sie in Alkohol wenig löslich ist und ihr Bariumsalz mit 1 Mol Wasser kristallisiert; ebenso die 1,5-Dikarbonsäure wegen ihrer Unlöslichkeiten in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln und endlich die 1,6-Dikarbonsäure wegen ihrer geringen Löslichkeit in kaltem Alkohol. Die Eigenschaften der erhaltenen Naphthalindikarbonsäure stimmen mit den Angaben über die 1,4-Dikarbonsäure, die in Wasser unlöslich, in Alkohol sehr löslich ist, sich beim Verdünnen mit Wasser jedoch nicht ausscheidet, deren alkoholische Lösung, auf Wasser gegossen, blaue Fluoreszenz zeigt und bis 240° C nicht schmilzt. Das Bariumsalz dieser Säure kristallisiert ebenfalls mit 2 Molen Wasser.

Nachdem wir in diesen Versuchen von dem α -Methylnaphthylketon ausgegangen sind, so war ja von vornherein auch die 1,4-Naphthalindikarbonsäure zu erwarten.