

180 bis 200°, letztere in den bei etwa 340 bis 360° siedenden Fractionen.

Diese Körper haben im Vergleich zum Benzol eine complicirtere Zusammensetzung, und zwar unterscheidet sich die Zusammensetzung des Naphtalins von der des Benzols um C_4H_2 , die des Anthracens und Phenanthrens von derjenigen des Naphtalins um die gleiche Differenz. Diese Kohlenwasserstoffe zeigen in ihrem Verhalten die völligste Analogie mit Benzol, so dass sich von ihnen fast genau dieselben Arten von Verbindungen ableiten lassen, wie vom Benzol selbst.

Thatsächlich sind sie unzweifelhaft Benzolderivate; Anthracen giebt bei der Oxydation Benzoësäure, Naphtalin Phtalsäure, Phenanthren Diphensäure. Bildungsweisen und Verhalten (s. u.) dieser Kohlenwasserstoffe lassen schliessen, dass zum Aufbau ihrer Molecüle mehrere Benzolkerne in der Weise zusammentreten, dass ihnen je zwei (oder zweimal zwei) benachbarte Kohlenstoffatome gemeinsam sind. Weiteres a. f. S. und S. 477.

Wie in diesen Fällen Benzolkerne, also Sechsringe, je zwei Kohlenstoffatome gemein haben, sind auch Körper bekannt, in welchen ein Sechs- und ein Fünfring zwei gemeinschaftliche Glieder besitzen, so die Inden- und Indolabkömmlinge (s. d.).

Neuesten Annahmen zufolge liegen endlich manchen Substanzen Ringsysteme zu Grunde, die drei oder vier Glieder gemeinsam haben; s. Tropin, Tropiliden, Terpene.

XXX. Naphtalingruppe.

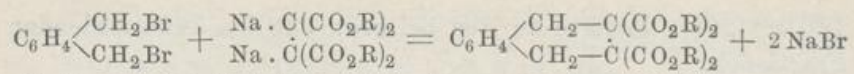
Naphtalin.

Naphtalin, $C_{10}H_8$. Entdeckt 1820 von *Garden*. Ist im Steinkohlentheer vorhanden und krystallisirt aus den bei 180 bis 200° übergegangenen Fractionen desselben aus.

Bildung. 1. Durch Einwirkung der Glühhitze auf sehr viele kohlenstoffhaltige Substanzen, so beim Durchleiten von Methan, Aethylen, Acetylen, Alkohol, Essigsäure etc. durch glühende Röhren, gleichzeitig mit Benzol, Styrol etc.

2. Beim Ueberleiten von Phenylbutylendibromid, $C_6H_5-CH_2-CH_2-CHBr-CH_2Br$, über schwach glühenden Aetzkalk (*Aronheim*): $C_{10}H_{12}Br_2 = C_{10}H_8 + 2HBr + H_2$.

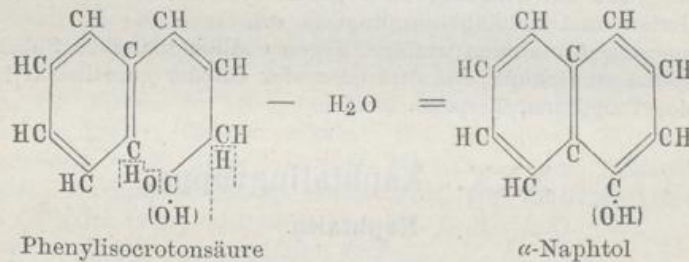
3. Durch Einwirkung von o-Xylylenbromid (S. 349) auf die Natriumverbindung des symmetrischen Aethantetracarbonsäureesters (S. 259) entsteht nach der Gleichung:



„Hydronaphtalintetracarbonsäureester“, und hieraus durch Abspaltung von Kohlensäure und des überschüssigen Wasserstoffs Naphtalin (*Baeyer und Perkin*, B. 17, 448).

4. Das α -Naphtol, $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})$, entsteht aus siedender Phenylisocrotonsäure (S. 432) durch Abspaltung von Wasser (*Fittig und Erdmann*, B. 16, 43) und giebt beim Erhitzen mit Zinkstaub Naphtalin. Weiteres s. u.

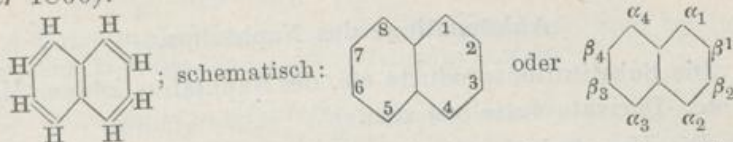
Constitution. Dass das Naphtalin einen Benzolrest enthält, in welchem zwei in *Ortho*-Stellung befindliche Wasserstoffatome durch die Gruppe $(\text{C}_4\text{H}_4)''$ vertreten sind, geht sowohl aus seiner Oxydirbarkeit zu Phtalsäure wie z. B. aus seiner Bildung aus *o*-Xylylenbromid hervor. Dass die vier Kohlenstoffatome dieser Gruppe ohne Verzweigung an einander gebunden sind, zeigt die Bildung des α -Naphtols (s. o. Bildungsweise 4.), aus welcher gleichzeitig folgt, dass das Endkohlenstoffatom der Seitenkette in den bereits vorhandenen Benzolkern eingreift unter Bildung eines neuen sechsgliedrigen Ringes:



Dass thatsächlich im Naphtalinmolecül zwei (sogenannte „condensirte“) Benzolkerne vorhanden sind, geht daraus hervor, dass bei Zerstörung nicht nur des einen, sondern auch des anderen sechsgliedrigen Ringes Phtalsäure resp. Derivate derselben entstehen.

So lässt sich z. B. das α -Nitronaphtalin (S. 470) oxydiren zu Nitrophtalsäure, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{CO}_2\text{H})_2$, folglich ist der die Nitrogruppe bindende Benzolring intact geblieben. Reducirt man aber das Nitro zu Amidonaphtalin und oxydirt dies, so erhält man keine Amidophtalsäure oder ein Oxydationsproduct derselben, sondern Phtalsäure selbst: ein Beweis, dass diesmal der die Amidogruppe bindende Benzolkern zerstört und der andere intact geblieben ist (*Graebe* 1880). (Einen analogen Beweis *Graebe's* s. A. 149, 20.)

Das Naphtalin erhält daher die Constitutionsformel (*Erlenmeyer* 1866):



Diese Vereinigung zweier Benzolkerne ist von einer Modification ihrer Eigenschaften begleitet, so dass das Naphtalin und seine Derivate von dem Benzol in mehrfacher Beziehung charakteristisch unterschieden sind. Solche Unterschiede zeigen sich z. B. zwischen den Naphtylaminen und dem Anilin, den Naphtolen und dem Phenol; ferner insbesondere in der leichteren Hydrirbarkeit der Naphtalinderivate, welche bis zu vier Wasserstoffatome leicht addiren.

Durch solche Addition verliert der *hydrirte* Kern ganz die Charakteristica des Benzolkerns und wird einem *Radical* der *Fettreihe* sehr ähnlich, während gleichzeitig der andere, *nicht hydrirte* Kern *völlig den Charakter eines Benzolkerns* annimmt (*Bamberger*). (Siehe Tetrahydronaphtole, S. 473.)

Betreffs der speciellen Constitution des Naphtalins vgl. insbesondere auch *Bamberger*, A. 257, 1; B. 24, 2054; ferner B. 24, R. 728.

Eigenschaften des Naphtalins. Es bildet in Wasser unlösliche, in heissem Alkohol und Aether leicht, in kaltem Alkohol und Ligroin schwer lösliche, glänzende Blätter von charakteristisch theerartigem Geruch. Sm.-P. 80° , S.-P. 218° . Ausgezeichnet durch seine Sublimirbarkeit und Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen.

Das Naphtalin dient wesentlich zur Bereitung von Phtalsäure (für Eosin etc.) und von Naphtylaminen und Naphtolen (für Azofarbstoffe); auch zur Carburirung von Leuchtgas. Es wirkt stark antiseptisch und findet therapeutische Verwendung. Es bildet mit Pikrinsäure eine moleculare Verbindung.

Es addirt, weit leichter als Benzol, zwei oder vier Atome Wasserstoff unter Bildung von Dihydronaphtalin, $C_{10}H_8 \cdot H_2$, und Tetrahydronaphtalin, $C_{10}H_8 \cdot H_4$ (durchdringend riechende Flüssigkeiten, die in der Hitze wieder rückwärts zerfallen). Durch intensive Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor lässt sich auch der zweite Benzolkern hydriren, so dass schliesslich ein Dekahydronaphtalin, $C_{10}H_{18}$, entsteht.

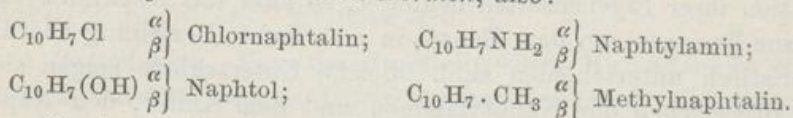
Analog bildet Naphtalin mit Chlorgas, leichter wie Benzol, Additionsproducte; z. B. Naphtalindichlorid, $C_{10}H_8 \cdot Cl_2$, und

Naphtalintetrachlorid, $C_{10}H_8 \cdot Cl_4$, welches letzteres (Sm.-P. 182^o) durch Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt wird.

Abkömmlinge des Naphtalins.

Die Substitutionsproducte etc. des Naphtalins können Mono-, Bi- etc. -Derivate desselben sein.

Die Monoderivate existiren stets in zwei isomeren, als α - und β -Verbindung unterschiedenen Formen, also:



Durch eine der S. 324 ff. gegebenen ähnliche Beweisführung hat man nachweisen können, dass im Naphtalin je vier Wasserstoffatome gleichwerthig sind, so dass in ihm die α -Stellung viermal, und zwar zweimal in jedem Benzolkern, vorkommt (Atterberg).

Die oben gegebene Constitutionsformel des Naphtalins giebt von dieser Thatsache in vorzüglicher Weise Rechenschaft, indem nach ihr die Stellungen $1=4=5=8$, und $2=3=6=7$ sind, aber 1 nicht gleich 2 ist. Dass in den α -Verbindungen die Stellung $1=4=5=8$ besetzt ist (s. Schema S. 469), ist durch Liebermann (A. 183, 225), Reverdin u. Nöling (B. 13, 36) und Fittig u. Erdmann (vgl. Bildungsweise 4, S. 468) begründet worden.

Biderivate des Naphtalins. Theoretisch leiten sich vom Naphtalinschema bei gleichen Substituenten zehn, bei ungleichen vierzehn isomere Biderivate ab, desgl. bei gleichen Substituenten vierzehn Triderivate. Damit übereinstimmend sind z. B. zehn Dichlor- und vierzehn Trichlornaphtaline bekannt und ihrer Constitution nach bestimmt (Armstrong und Wynne).

Die Stellung 1:8, gleich $\alpha_1:\alpha_4$, wird als „Peri“-Stellung bezeichnet; sie ähnelt bis zu einem gewissen Grade der Ortho-Stellung.

Halogenaphtaline.

α -Chlornaphtalin wird aus α -Naphtylamin nach Sandmeyer (S. 376, Nr. 3) gewonnen. Flüssig.

Das direct darstellbare α -Bromnaphtalin geht durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid z. Th. in die β -Verbindung über. Sein Bromatom ist etwas leichter beweglich als dasjenige des Brombenzols.

Nitronaphtaline.

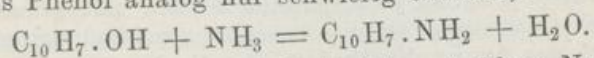
α -Nitronaphtalin, $C_{10}H_7 \cdot NO_2$ (Laurent 1835), entsteht direct durch Nitriren des Naphtalins. Gelbe Prismen; Sm.-P. 61^o.

Siedet unzersetzt und geht durch weitere Nitrierung in Di-, Tri- und Tetranitronaphtaline über.

β -Nitronaphtalin entsteht aus β -Naphthylamin nach der Sandmeyer'schen Methode (Seite 353). Hellgelbe Nadeln.

Naphthylamine; Naphtalinsulfosäuren etc.

α -Naphthylamin, $C_{10}H_7.NH_2$ (*Zinin*), wird durch Reduction von α -Nitronaphtalin dargestellt. Es entsteht auch leicht durch Erhitzen von α -Naphtol mit Chlorcalciumammoniak (während Anilin aus Phenol analog nur schwierig entsteht):



Es bildet in Alkohol leicht lösliche, farblose Nadeln oder Prismen vom Sm.-P. 50° und S.-P. 300° . Es sublimirt leicht und riecht unangenehm fäcalartig. Es bräunt sich an der Luft. Gewisse Oxydationsmittel, z. B. Eisenchlorid, erzeugen in den Lösungen seiner Salze einen blauen Niederschlag; andere bilden ein rothes Oxydationsproduct. Chromsäure oxydirt zu α -Naphtochinon (s. u.). Es ist dem Anilin im Uebrigen sehr ähnlich. Ueber seine und des β -Naphthylamins Verschiedenheiten von Anilin im Verhalten vgl. B. 23, 1124 ff.

Das isomere β -Naphthylamin, $C_{10}H_7.NH_2$ (*Liebermann* 1876), wird aus β -Naphtol durch Erhitzen im Ammoniakstrome oder mit Chlorzinkammoniak dargestellt. Perlmutterglänzende, geruchlose Blättchen, Sm.-P. 112° ; S.-P. 294° . Beständiger als α -Naphthylamin; wird durch Oxydationsmittel nicht gefärbt.

Beide Naphthylamine sind mittelst Natrium und Alkohol reducirt zu Tetrahydroverbindungen. Das so entstehende **Tetrahydro- α -naphthylamin** ist seiner Muttersubstanz sehr ähnlich, z. B. diazotirbar und hat ganz den Charakter des Anilins angenommen; die Wasserstoffatome sind in denjenigen Kern eingetreten, welcher nicht das NH_2 trägt. Man nennt es (*aromatisches*) oder „ar“-Tetrahydro- α -naphthylamin. Das **Tetrahydro- β -naphthylamin** hingegen wird von salpetriger Säure nicht diazotirt, sondern in ein sehr beständiges Nitrit übergeführt; bei ihm ist der die Amidgruppe bindende Kern hydriert, es hat die Eigenschaften eines Amins der Fettreihe angenommen, und man nennt es *alicyclisches* oder „ac“-Tetrahydro- β -naphthylamin. Bei der Oxydation der α -Verbindung entsteht Adipinsäure, bei jener der

β -Verbindung o-Hydrozimmtcarbonsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO}_2H \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2H \end{matrix}$ (S. 443). Vgl. *Bamberger* u. A. (B. 21, 847, 1112, 1892; 22, 625, 767; 23, 876, 1124).

Auch ein *ac*-Tetrahydro- α - und ein *ar*-Tetrahydro- β -naphtylamin sind dargestellt.

Von beiden Naphtylaminen leiten sich wieder ab Methyl-, Dimethyl-naphtylamine, Phenyl- α - und - β -naphtylamine (technisch wichtig), Nitronaphtylamine, Diamidonaphtaline oder Naphtylen-diamine, $C_{10}H_6(NH_2)_2$, Diazoverbindungen, welche den Diazoverbindungen des Benzols, zumal in ihrer Fähigkeit, Azofarbstoffe zu liefern, vollkommen analog sind etc.

Das aus α -Naphtylamin durch salpetrige Säure entstehende

Diazoamidonaphtalin, $C_{10}H_7-N=N-NH-C_{10}H_7$, lagert sich analog dem Diazoamidobenzol leicht um in **Amidoazonaphtalin**, $C_{10}H_7-N=N-C_{10}H_6 \cdot NH_2$ (braunrothe Nadeln mit grünem Metallglanz), welches diazotirbar ist, und dessen Diazoverbindung beim Kochen mit Alkohol das **Azonaphtalin**, $C_{10}H_7-N=N-C_{10}H_7$, der α -Reihe liefert (rothe, stahlblau glänzende Prismen). Letzteres ist nach den sonst für Azobenzol geltenden Methoden nicht oder sehr schwierig darstellbar.

Die beiden aus Naphtalin und concentrirter Schwefelsäure beim Erhitzen entstehenden **Naphtalinsulfosäuren**, $C_{10}H_7(SO_3H)$ (krystallinische, zerfliessliche Körper), von denen die α -Säure durch Erhitzen mit Schwefelsäure sich in die β -Säure umlagert, vermögen durch Schmelzen mit Alkalien die beiden Naphtole, durch Erhitzen mit Cyankalium die zwei **Cyannaphtaline**, $C_{10}H_7 \cdot CN$ (krystallisirende, unzersetzt destillirbare Verbindungen), zu liefern.

Naphtalindisulfosäuren, $C_{10}H_6(SO_3H)_2$. Die zwei isomeren $\beta_1-\beta_3$ - und $\beta_1-\beta_4$ -Säuren entstehen beim Sulfiren des Naphtalins mit concentrirter Schwefelsäure bei 160 bis 200°, während mit Schwefelsäurechlorhydrin in der Kälte die $\alpha_1-\alpha_3$ -Säure, und aus β -Monosulfosäure die $\alpha_1-\beta_3$ -Säure sich bildet. Von **Tri- und Tetrasulfosäuren** sind vorzugsweise die $\alpha_1-\beta_2-\beta_3$ - und die $\alpha_1-\beta_2-\alpha_3-\beta_4$ -Säure technisch von Bedeutung.

Von (α - und β -) **Naphtylaminmonosulfosäuren**, $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$, sind dreizehn Isomere (7 α , 6 β) bekannt. Die **Naphtionsäure**, $(NH_2:SO_3H = \alpha_1:\alpha_2)$, entsteht durch Sulfirung des α -Naphtylamins; sie wird zur Darstellung von Azofarben verwendet, wie auch manche ihrer Isomeren. Unter diesen werden die $\alpha_1-\alpha_3$ - und $\alpha_1-\alpha_4$ -Säure durch Nitriren der Naphtalin- α -sulfosäure und Reduction, die $\alpha_1-\beta_3$ - und $\alpha_1-\beta_4$ -Säure analog aus Naphtalin- β -sulfosäure erhalten. Durch Sulfiren von β -Naphtylamin in der Kälte entstehen die $\beta_1-\alpha_3$ - (*Dahl*) und $\beta_1-\alpha_4$ - (*Badische*), in der Hitze die $\beta_1-\beta_3$ - (*Brönnner*) und $\beta_1-\beta_4$ - (*F*) Verbindungen.

Ferner kennt man etwa 20 **Naphtylamin-di- und etwa 10 -trisulfosäuren**, die theils direct aus α - oder β -Naphtylamin, theils durch Nitriren und Amidiren von Naphtalinsulfosäuren etc. dargestellt werden, und unter denen die $\alpha_1-\beta_2-\beta_3$ - (*Freund*), $\alpha_1-\beta_2-\alpha_4$ - ($=\epsilon$), $\alpha_1-\alpha_2-\alpha_4$ - ($=\delta$) und $\beta_1-\beta_3-\alpha_4$ - ($=\gamma$) Säuren erwähnt seien.

Naphthole.

α - und β -Naphthol, $C_{10}H_7.OH$, finden sich im Steinkohlentheer und sind ausser aus den Naphthalinsulfosäuren (s. oben) auch durch Diazotirung der Naphtylamine leicht darstellbar. Sie bilden in heissem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche, phenolartig riechende, glänzende Blättchen. Das α -Naphthol (Griess 1866) hat den Sm.-P. 95° und S.-P. 282° , das β -Naphthol (Schäffer 1869) den Sm.-P. 122° und S.-P. 288° . Beide sind leicht flüchtig. Sie besitzen einen phenolartigen Charakter, haben jedoch dabei mehr Aehnlichkeit mit Alkoholen als die Phenole der Benzolreihe, indem ihre Hydroxylgruppen weit reactionsfähiger sind als die der letzteren und z. B. leicht gegen NH_2 (S. 471) ausgetauscht werden können. β -Naphthol ist ein Antisepticum.

ar-Tetrahydro- α -naphthol, $C_{10}H_7.H_4.(OH)$, entsteht durch Hydrirung des α -Naphthols und hat den Charakter eines echten Phenols (nicht des α -Naphthols). Analog werden aus β -Naphthol gleichzeitig ar- und ac-Tetrahydro- β -naphthol erhalten, von welchen die ar-Verbindung dem Phenol, die ac-Verbindung hingegen den Fettalkoholen im Verhalten entspricht.

Eisenchlorid oxydirt α -Naphthol unter violetten, β -Naphthol unter grünlichen Farbenerscheinungen zu Dinaphtholen, $C_{20}H_{12}(OH)_2$, welche den Diphenolen (S. 446) entsprechen und Abkömmlinge der Dinaphthyle (S. 475) sind. Durch vorsichtige Oxydation von α -Naphthol entsteht o-Zimmtcarbonsäure, $C_6H_4(CO_2H)-CH=CH-CO_2H$ (S. 443), von β -Naphthol: o-Carboxylphenylglyoxylsäure, $C_6H_4(CO_2H)-CO-CO_2H$.

Beide Naphthole bilden Aether, z. B. β -Naphtholäthyläther, $C_{10}H_7.O.C_2H_5$ (von Fruchtgeruch, als „Nerolin“ im Handel), Acetylnaphthole, $C_{10}H_7.O(C_2H_3O)$ etc.

Betol, Naphtosalol, $C_{10}H_7.O.CO-C_6H_4(OH)$, der Salicylsäure-ester des β -Naphthols, ein weisses Krystallpulver vom Sm.-P. 95° , findet therapeutisch ähnlich dem Salol Verwendung.

Von den Naphtolen leiten sich wie von den Phenolen wieder Nitro-, Di-, Trinitro-, Nitroso-, Amidverbindungen etc. ab.

Das Dinitro- α -naphthol, $C_{10}H_5(NO_2)_2.OH$, bildet als Calciumsalz das Martiusgelb (Naphthalinengelb), und seine Sulfosäure das Naphtholgelb S (Caro), einen geschätzten gelben Farbstoff.

α_1 -Nitroso- β_1 -naphthol und die isomere β_1 - α_1 -Verbindung (letztere neben α_1 - α_2) entstehen bei der Einwirkung salpetriger Säure auf β - bzw. α -Naphthol. Gelbe Krystalle. Färben mit Eisensalzen gebeizte Stoffe grün („Gambine“). Sie sind die den Naphtochinonen (s. f. S.) entsprechenden Oxime.

Die Nitro- und Nitrosanaphthole liefern durch Reduction

Amidonaphtole, $C_{10}H_6(NH_2)(OH)$, gleich den Amidophenolen leicht veränderliche Substanzen (Constitution $NH_2:OH$ in der α -Verbindung = $\alpha_1:\alpha_2$, in der β -Verbindung = $\alpha_1:\beta_1$).

Eine Reihe *Naphtol-mono*, *-di* etc. *sulfosäuren* sind bekannt, darunter: die α_1 - α_2 -**Naphtolsulfosäure** (*Nevile-Winther*) aus Naphthionsäure, die β_1 - α_4 -**Säure** (*Rumpf*) und die β_1 - β_3 -**Säure** (*Schaeffer*) aus β -Naphtol, die α -Naphtoldisulfosäuren α_1 - β_2 - β_3 (*Freund*), α_1 - β_2 - α_4 (ϵ), α_1 - α_2 - α_4 (δ), β -**Naphtoldisulfosäure R** (β_1 - β_2 - β_3), „R-Salz“, und **G** (β_1 - β_3 - α_4), „G-Salz“, (die beiden letzteren aus β -Naphtol) etc. Das Ca-Salz der β_1 - β_3 -Säure dient als „*Abrastol*“ zur Conservirung des Weins.

Die meisten dieser Verbindungen sind wiederum in der Technik der Azofarbstoffe von grosser Bedeutung. Ihnen schliessen sich eine Anzahl von **Amidonaphtolsulfosäuren** an (bis jetzt ca. 60 bekannt), darunter die β_1 -**Amido- α_4 -naphtol- β_3 -sulfosäure** („ γ “), aus β_1 -Naphtylamin- β_3 - α_4 -disulfosäure durch Verschmelzen mit Alkali dargestellt.

Das Natriumsalz der α_1 -**Amido- β_1 -naphtol- β_3 -sulfosäure** dient unter dem Namen *Eikonogen* als photographischer Entwickler.

Unter den durch Einwirkung von Diazoverbindungen, auch Diazonaphtalinsulfosäuren und den Diazoverbindungen von Amidoazoverbindungen, auf Naphtylamine und Naphtole und speciell deren Sulfosäuren entstehenden wichtigen Azofarbstoffen seien erwähnt:

Benzol-azo- α -naphtylamin, $C_6H_5-N=N-C_{10}H_6 \cdot NH_2$;

Orange II, = $C_6H_4(SO_3Na)-N=N-C_{10}H_6(OH)$ [β];

Ponceau 2 R, aus diazotirtem Xylidin und „R-Salz“ (s. v. S.);

Echtroth C, $C_{10}H_6(SO_3Na)-N=N-C_{10}H_5(OH)(SO_3Na)$, aus Naphthionsäure und α_1 -Naphtol- α_2 -monosulfosäure;

Biebricher Scharlach,

$C_6H_3(SO_3Na)_2-N=N-C_6H_4-N=N-C_{10}H_6(OH)$, aus Amidoazobenzol-sulfosäure und β -Naphtol;

Brillantschwarz,

$C_{10}H_5(SO_3Na)_2-N=N-C_{10}H_6-N=N-C_{10}H_4(OH)(SO_3Na)_2$, aus Naphtylamindisulfosäure, α -Naphtylamin und „R-Salz“.

Ueber *Congo*, *Benzopurpurin*, *Benzazurin* etc. s. S. 447 und 448.

Dioxynaphtaline; Naphtochinone.

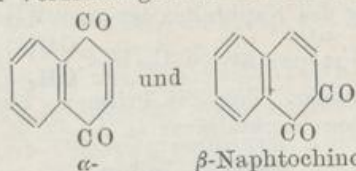
Dioxynaphtaline, $C_{10}H_6(OH)_2$. Es sind verschiedene Isomere bekannt. Zwei von ihnen, die Hydronaphtochinone, α -, = α_1 - α_2 , und β -, = α_1 - β_1 , sind analog dem Hydrochinon durch Chromsäure zu chinonartigen Verbindungen (s. S. 405), den Naphtochinonen, oxydirbar, ferner anscheinend die Periverbindung, α_1 - α_4 .

Dioxynaphtalinsulfosäuren existiren in grosser Anzahl.

α -**Naphtochinon**, $C_{10}H_6O_2$, entsteht auch durch Oxydation von Naphtalin, α -Naphtylamin, α -Amidonaphtol etc. mit Chromsäure. Gelbe, rhombische Tafeln. Sm.-P. 125°. Es ist das vollkommene Ana-

logon des gewöhnlichen Chinons, riecht demselben ähnlich und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

β -Naphtochinon (gelbrothe Blättchen, schwärzt sich beim Erhitzen auf 115 bis 120^o) riecht nicht und ist nicht flüchtig, so dass es mehr Aehnlichkeit mit Phenanthrenchinon (s. d.) besitzt. Man schreibt den beiden Verbindungen die Diketon-Formel



zu (siehe *Schultz*, Steinkohlentheer, 2. Aufl., S. 722), da sie mit Hydroxylamin reagiren unter Bildung von Oximen (siehe Nitrosonaphtole).

α -Naphthochinon wird durch Chlorkalk in Isonaphtazarin, β -Naphthochinon unter Sprengung eines Sechsringes in eine noch alle zehn Kohlenstoffatome enthaltende Lactonsäure übergeführt, von welcher aus Isochinolin (s. d.) zugänglich ist. B. 25, 888, 1138, 1168, 1493; 27, 733.

Ueber γ - oder Perinaphtochinon vgl. B. 23, R. 635.

Auch Oxynaphtoquinone, $C_{10}H_8O_2(OH)$, sind bekannt.

Das gewöhnliche Oxynaphtochinon ist ein Hydroxylderivat des α -Naphthoquinons ($O:O:OH = \alpha_1:\alpha_2:\beta_1$). Ein isomeres Oxynaphtochinon ($O:O:OH = \alpha_1:\alpha_2:\alpha_3$), das Juglon, kommt in den Nusschalen vor (gelbe Nadeln) und ist synthetisch darstellbar (B. 20, 934).

Dioxynaphtoquinone, $C_{10}H_4O_2(OH)_2$, sind: Naphtazarin, Alizarinschwarz, ein werthvoller Farbstoff, welcher durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf α -Dinitronaphtalin entsteht und sich den Alizarinfarbstoffen ähnlich verhält; ferner Isonaphtazarin, s. v. S. u. B. 25, 134, 1169.

Homologe des Naphtalins und verwandte Kohlenwasserstoffe; Carbonsäuren.

α - und β -Methylnaphtalin, $C_{10}H_7 \cdot CH_3$, sowie Dimethylnaphtaline, $C_{10}H_6(CH_3)_2$, finden sich im Steinkohlentheer. Sie lassen sich z. Th. synthetisch aus Naphtalin nach analogen Methoden wie die Homologen des Benzols aus diesen erhalten.

Die Naphtoösauren, $C_{10}H_7 \cdot (CO_2H)$, werden aus den Cyanaphtalinen durch Verseifung und auch nach anderen S. 420 ff. besprochenen, synthetischen Methoden dargestellt und bilden feine, in heissem Wasser schwer lösliche Nadeln, die beim Destilliren mit Kalk in Naphtalin und Kohlensäure zerfallen. Von ihnen leiten sich ab Oxynaphtoösauren, $C_{10}H_6(OH)(CO_2H)$, welche mit der Salicylsäure oder ihren Isomeren verwandt sind.

Von Naphtalindicarbonsäuren, $C_{10}H_6(CO_2H)_2$, ist z. B. bekannt die Naphtalsäure ($\alpha_1:\alpha_4$), welche bei höherer Temperatur ein dem Phtalsäureanhydrid ähnliches Anhydrid bildet.

476 XXXI. Anthracen- und Phenanthrengruppe.

Phenylnaphtalin, $C_{10}H_7(C_6H_5)$, besteht aus einer Verbindung eines Naphtalin- und eines Benzolkerns und ist daher dem Diphenyl, $C_6H_5-C_6H_5$, analog. — Aehnliches gilt vom

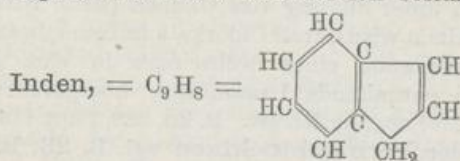
Dinaphtyl, $C_{10}H_7-C_{10}H_7$, welches auch analog dem Diphenyl Derivate (s. o. Dinaphtole) liefern kann. Die theoretisch vor auszusehenden drei Isomeren (α - α -, β - β - und α - β -Verbindung) sind auch bekannt.

Ein *Abkömmling* des Naphtalins ist auch das

Acenaphten, $C_{12}H_{10}$, gleich $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ ($\alpha_1 : \alpha_4$), welches sich im Steinkohlentheer findet. Farblose Prismen; Sm.-P. 95° , S.-P. 277° . Giebt bei der Oxydation Naphtalsäure (s. o.).

Anhang. Inden.

Eine dem Naphtalin ähnliche Constitution besitzt das Inden:



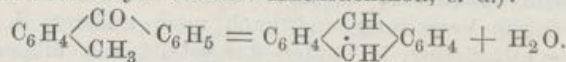
Dasselbe erscheint als hervorgegangen aus der Verschmelzung eines Benzol- und eines Pentamethylenringes (s. S. 467). Im Steinkohlentheer (*Krämer* und *Spilker*, B. 23, 3276). Wasserhelles Oel vom S.-P. 180° und Naphtalingeruch, welches durch conc. Schwefelsäure verharzt wird. Durch Reduction mit Natrium und Alkohol liefert es **Hydrinden**, C_9H_{10} (fl., S.-P. 176°). Salpetersäure oxydirt zu Phtalsäure. Ist gleich vielen Derivaten auch synthetisch dargestellt worden (vgl. z. B. A. 247, 129; B. 22, 1830; 23, 1881, 1887, R. 502; 27, R. 465).

XXXI. Anthracen- und Phenanthrengruppe.

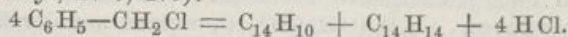
A. Anthracen.

Anthracen, $C_{14}H_{10}$. (*Dumas* und *Laurent* 1832; *Fritzsche* 1857.) *Bildung*: 1. Bei den pyrogenen, zu Benzol und Naphtalin führenden Reactionen (S. 467) entsteht ausser diesen auch Anthracen.

2. Durch Erhitzen von o-Tolylphenylketon mit Zinkstaub (B. 7, 16; mit Bleioxyd entsteht Anthrachinon, s. u.):



3. Aus Benzylchlorid beim Erhitzen mit Wasser auf 200° (neben Dibenzyl, B. 7, 276):



4. Aus o-Brombenzylbromid und Natrium in ätherischer Lösung; dabei entsteht zunächst Hydroanthracen, welches durch Oxydation (z. Th. spontan bei der Reaction) in Anthracen übergeht (B. 12, 1965):