

ARCHIWUM UNIwersYTETU JAGIELLOŃSKIEGO



ZESPÓŁ:

Wydział Filozoficzny Uniwersytetu Jagiellońskiego 1849-1945

SYGNATURA:

WF II 504 – Teczki akt doktorskich podania o dopuszczenie do egzaminów ścisłych, ocena pracy, załączniki 1860-1945

SYGNATURA OBIEKTU:

WF II 504 – Schoenówna Jadwiga

DIGITALIZACJA:

Archiwum Uniwersytetu Jagiellońskiego

2014 r.

1. NR ARCHIWUM: 805	2. NAZWA ARCHIWUM: Archiwum Uniwersytetu Jagiellońskiego	
3. NAZWA ZESPOŁU: Wydział Filozoficzny Uniwersytetu Jagiellońskiego 1849-1945 (WF II)		
4. NR ZESPOŁU: 17	5. SYGNATURA OBIEKTU: WF II 504 – Schoenówna Jadwiga	
6. LICZBA STRON/KART: 24		7. LICZBA SKANÓW: 24
8. DATA WYKONANIA: 2014	9. NAZWA PRACOWNI: Archiwum UJ	10. WYKONAWCA KOPII CYFROWYCH: Jacek Urbanowicz
11. UWAGI: -		



1

Chemii

Do

Dziekanatu Wydz. Filozof. Univ. Jagiellońskiego
w Krakowie.

Todpisana uprzą o dopuszczeniu jej do zdawa-
nia egzaminów ścisłych z zakresu chemii jako przedmio-
tu głównego i fizyki jako przedmiotu pobocznego.

Twierdzą swą popiera następującymi żądawkami:

1. metrykę dyktu,
2. świadectwo dojrzałości,
3. absolutorjum uprawniającem do ubiegania się o sto-
pień doktorski,
4. curriculum vitae,
5. rozprawę p.t. "O 6-oksy- i 6-amino-pochodnych
2-metylo-naftalenu i syntezie kwasu 6-amino-
-2-naftoesowego."

Jadwiga Schoenówna

Kraków, 30. III. 1926.

Zaświadczenie

Schoen

[Faint, illegible handwriting, likely bleed-through from the reverse side of the page]

[Faint signature or name at the bottom left]

[Faint date or reference at the bottom right]

L: 508/26

W Krakowie, dnia 12 kwietnia 1926 r.

JW Panom Profesorom:

Drowi Dziewońskiemu

" Estreicherowi

przesyłam podanie p. Jadwigi
SCHOENÓWNY z prośbą o wydanie na
piśmie opinii, czy na podstawie
załączonej pracy można kandydat-
kę dopuścić do rygorozów.-

Dziekan Wydziału filozoficznego:

Sic alibi.

Promocja odbyła się dnia 10 V 1928 r.

Rektor: Prof. Marchlewski

Dziekan: " Lankowski

promotor: " Dziewoński

Curriculum vitae

Niniejsza podpisana Jadwiga Józefa Schoenówna córka s.p. Henryka Buzawa Schoena i Zuzanny z Ciechanovskich, urodziła się dnia 4. lipca 1894 r. w Krakowie.

Uczęszczała do szkoły powszechnej czteroklasowej im. Tadeusza Rejczyńskiego w Krakowie; następnie do prywatnego Zakładu naukowego Heleny Strazińskiej w Krakowie. Towarzysząc ukończeniu tegoż roku 1916 złożyła egzamin dojrzałości, z charakterem eksternistycznym, w II gimnazjum realnym w Krakowie.

W roku 1916/17 odbyła kurs handlowy dla abiturjentów w Krakowskiej Akademii handlowej, zapisując się w tymże roku w pociąg studencki Wydział Filozof. Uniw. Jagiellońskiego, na dział przyrodniczy, poświęcając się specjalnie studjom z dziedziny chemii. W roku 1923 otrzymała absolutorjum, uprawniające do ubiegania się o stopień doktorski. W dniu 1. października 1923 r. została zamianowana asystentką przy II gimnazjum Zakładzie Chem. Uniw. Jagi. na którym to stanowisku pozostaje do dnia dzisiejszego.

Kraków, 30. III. 1926.

Jadwiga Schoenówna.

Ocena

roprawy doktorskiej p. Jadunży Schoenówny, p.t.

"O 6-oksy- i 6-amino-pochodnych 2-metylnaftalium i wycie
kwasu 6-amino-2-naftoesowego."

P. Schoenówna zajęła się bliższym badaniem pochodnych β -metylnaftalium, związku otrzymanego poprzednio w pracowni prof. Mirowskiego, którego związek budowa nie była jeszcze dokładnie określona. Autorka otrzymała go podobnie po-
dany już poprzednio, i przeprowadziła go w szeregu pochodnych, których właściwości
opisała szczegółowo. Przeprowadziła go wreszcie przez działanie amoniakiem pod
ciśnieniem i w wysokiej temperaturze, ~~otrzymała~~ w podobne aminowa, która
znowu przeprowadziła w dalsze związki, a utleniwszy ją ^(z pomocą acetylowej) nadmanganianem po-
tasi, otrzymała kwas, który przez wykluczenie innych, mianowicie, kwasów amino-
naftoesowych, mógł być tylko kwasem 6-amino-2-naftoesowym, przez co została
rozwiązana kwestja budowy produktu wyższego, tj. β -metylnaftalu.

Pracownia jest wykonana starannie, samira wiele faktów nowych, a o ga-
nowaniu przedmiotu inżendy obnermy interj. tontymu historyczny. Zarządza ona
mięto na to, aby mogła stanowić podstawę do starania się o uzyskanie
stopnia doktorskiego.

Kielce, dn. 15 maja 1926.

Jadunży Schoen

Ocena pracy doktorskiej p. Jadwigi Tchewinówny pt. „O 6-oksy- i 6-amino-pochodnych 2-metylo-naftalenu i syntezie kwasu 6-amino-2-naftoesowego.

W rozprawie pod powyższym tytułem opisano badania nad β -metylo-oksy-naftalinen, związek otrzymany z β -metylo-naftalenu przez sulfonowanie i stop alkaliczny pochodny sulfonowy tego rozkładu.

W dłuższym wstępie autorka daje przegląd na chemię α - i β -naftoli, znaczenie tych połączeń macierzystych badanego przez jej związek i omawia istniejące dotąd w literaturze hydroksylove pochodne β -metylo-naftalenu, izomery połączenia odkrytego w pracy p. E. Waldmanna. Obszary zwięzłe ten jako materiał wstępny dla Syntetycznych badań p. Tchewinówny otrzymuje serię różnych pochodnych, połączeń, których syntezę, reakcje i właściwości charakteryzują dostatecznie zwięzłe macierzyste, jako substancje typu β -naftolowego. Przez przemianę badanego β -metylo- β -oksy-naftalenu w β -metylo- β -amino-naftalen i utlenienie tego do kwasu β -amino- β -naftoesowego, zawierającego grupy aminowej i metylowej w położeniach 2 i 6 rdzenia naftalenu, stricem budowa produktu podstawowego jako 2-metylo-2-oksy-naftalenu.

Rozprawa p. J. Tchewinówny zaspokaja również pod względem obfitości i wartości materiału doświadczalnego potrzebę przez nas, jak i dobrze ujęcie teoretycznego oraz wartości naukowej najpełniej wymagania stawiane pracom doktorskim. Dlatego, zdaniem moim, autorka zasługuje na dopuszczenie jej na podstawie powyższej oceny rozprawy do egzaminu ^{istotnego} doktorskiego z zakresu chemii jako przedmiotu głównego na Wydziale Filozoficznym Uniwersytetu Jag.

Kraków dnia 16 kwietnia 1926.

Karol Dzierżyski
Prof. Univ. Jag.

L. 165/28

11

PROTOKÓŁ

2 godzinne rygorozum z chemji i fizyki z p. Jadwigą SCHENÓWNA, odby-
tego dnia 6 lutego 1928 r.

O B E C N I:

Przewodniczący i egzaminator Prof. Dr. Zakrzewski

" " Dziewoński

Egzaminatorowie:

" " Estreicher

Egzamin rozpoczął o godz. 9⁴⁵ Prof. Dr. *Estreicher* i egzaminował
do godz. 10²⁰ następnie egzaminował Prof. Dr. *Dziemiński* do godz. 11¹¹
w końcu egzaminował Prof. Dr. *Lehman* do godz. 11³⁰

Komisja egzaminacyjna uznała wynik egzaminu za:

Leh

Leh
H. Dziemiński
Meichner

E. D.

L: 788/28

13

PROTOKÓŁ

jedno godzinne rygorozum z filozofji z p. Jadwigą Schoenówną
odbytego dnia 5 maja 1928 r.

O B E C N I:

Przewodniczący: Dziekan Prof. Dr. Zakrzewski

Profesorowie: " " Rubczyński

" " Heinrich

egzamin rozpoczął o godz. 9.30 Prof. Dr. Rubczyński
i egzaminował do godz. 10 następnie egzaminował Prof. Dr. Heinrich
do godz. 10.30

Komisja egzaminacyjna uznała wynik egzaminu za: *zaliczony*

d. j. w.

Luk

Rubczyński
Heinrich

Extrait du Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres
Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles. — Série A: Sciences Mathématiques
1925

Über β -Methylnaphtalinderivate

von

K. Dziewoński, J. Schoenówna und E. Waldmann

CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ
1925

O pochodnych β -metylnaftalinu. — Über β -Methylnaphthalinderivate.

Mémoire

de M. KAROL DZIEWOŃSKI m. t., Mlle JADWIGA SCHOENÓWNA
et M. EMIL WALDMANN,

présenté dans la séance du 2 Février 1925.

Die Sulfoderivate von β -Methylnaphtalin sind bisher nur wenig eingehend studiert worden. Bloß in der Abhandlung von G. Wendt¹⁾ über die beiden isomeren Methylnaphtaline, in welcher auch das Verhalten der Kohlenwasserstoffe bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure beschrieben wird, finden sich einige Angaben betreffend die Sulfosäuren, Abkömmlinge des β -Methylnaphtalins, insbesondere zwei näher nicht definierte Monosulfoderivate. Nach dieser Literaturstelle werden die beiden letzteren, sich voneinander durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Bariumsalze unterscheidenden Verbindungen, bei der Sulfurierung von β -Methylnaphtalin mit konz. Schwefelsäure in theoretisch erforderlicher Menge gebildet, während bei Anwendung von Überschuss an Sulfurierungsmittel, bei höherer Temperatur und länger dauernder Wirkung Bildung von Gemischen der Mono-, Di-, und Tri-sulfosäuren erfolgt.

Bei den von uns unternommenen Studien über manche für Synthesen von Farbstoffen speziell geeignete β -Methylnaphthalinderivate wurden zuerst Versuche über Sulfurierung bei verschiedenen Bedingungen angestellt. Als das erste erwähnenswerte Ergebnis der letzteren ist hier vor allem die Darstellung einer β -Methylnaphtalinsulfosäure zu nennen, einer besonders reaktionsfähigen Substanz, die auf Grund ihrer weiteren Umwandlungen in

¹⁾ Journ. f. pr. Chemie. B. 46 [2] (1892) S. 317.

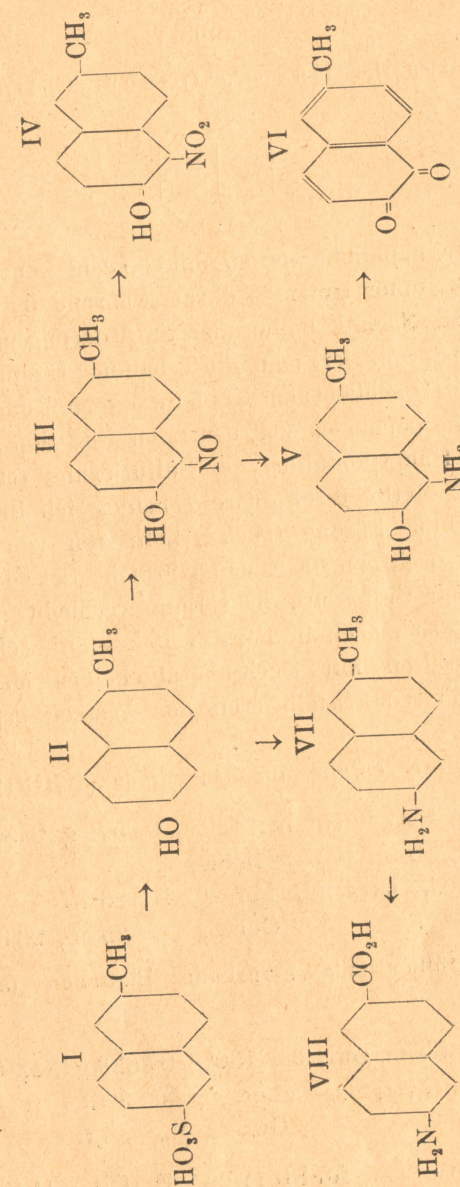
andere β -Methylnaphtalinderivate und schließlich auch in diejenige des Naphtalins selbst als die 2-Methyl-6-naphtalinsulfosäure (I) definiert werden konnte.

Die betreffende Sulfosäure bildet sich am ausgiebigsten, wenn man das β -Methylnaphtalin mit konz., ein wenig nur überschüssiger Schwefelsäure an die Temperatur etwa 90–100° zusammen erhitzt. Aus der mit Wasser verdünnten Sulfurierungsmasse erhält man die gut kristallisierenden Salze, insbesondere das Natriumsalz durch Aussalzen mit Kochsalz bzw. das sehr schwerlösliche Bariumsalz, welches sich nach Neutralisieren der Lösung mit Bariumkarbonat kristallinisch ausscheidet. Läßt man Phosphorpentachlorid auf das trockene Natriumsalz einwirken, so bildet sich das kristallinische Sulfochlorid (Säulen F. 97–98°). Durch Erhitzen des letzteren mit Ammoniak entsteht das Sulfamid (Blättchen F. 205–206°).

Bei der Alkalischemelze des Natriumsalzes, die bei der Temperatur von 280–310° erfolgt, wurde das 6-Oxy-2-methylnaphtalin (II), eine leicht reinzisolierende, kristallinische Substanz (Nadeln. F. 128–129°) von einem dem des β -Naphtols sehr ähnlichen chemischen Charakter erhalten. Die Substanz zeichnet sich nämlich durch die Fähigkeit aus, mit den unsulfurierten Diazobenzol- bzw. Diazonaphtalin-Verbindungen lebhaft rote bzw. bordeauxrote, in Alkalien unlösliche Azofarbstoffe zu bilden. Diese β -naphtol-artige Natur der Verbindung konnte sonst auch noch durch ihre anderen Umwandlungen, insbesondere durch Bildung von solchen Derivaten wie das 5-Nitroso-6-oxy-2-methylnaphtalin (III), 5-Nitro-6-oxy-2-methylnaphtalin (IV) und 5-Amino-6-oxy-2-methylnaphtalin (V) festgestellt werden. Von dem letztgenannten Derivat ausgehend, gelang es uns durch Oxydation das 2-Methyl-5-6-naphtochinon (V $\rightarrow$ VI), einen Körper vom β -Naphtochinontypus, zu erhalten. Das 6-Oxy-2-methylnaphtalin wurde nunmehr weiterhin durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck in das 6-Amino-2-methylnaphtalin (VII) umgewandelt, dessen Eigenschaften lebhaft an diejenigen des β -Naphtylamins erinnern. Das letztgenannte oxydiert mit Kaliumperman-

¹⁾ Durch die Leichtigkeit, mit der die hier beschriebene Sulfosäure das entsprechende Oxyderivat bei der Kalischmelze liefert, unterscheidet sie sich von derjenigen, welche von G. Wendt (l. c.) beschrieben wurde. Diese konnte nämlich nach der zitierten Literaturstelle in keiner Weise durch Alkalischemelze in ein gut faßbares Oxyderivat übergeführt werden. Auch das Sulfochlorid und Sulfamid ließen sich von ihr ausgehend nicht darstellen.

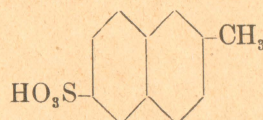
ganat in Form des Acetylderivates ließ sich in die 6-Amino-2-naphtoësäure, das einzige (von den drei theoretisch ableitbaren) bisher unbekannte β -Aminoderivat der β -Naphtoësäure, überführen.



Somit konnte die Stellung 6 der Hydroxylgruppe in dem Naphthalin-kern des in dieser Arbeit studierten β -Oxy-2-methylnaphtalins bewiesen und zugleich auch die Struktur der Ausgangsverbindung als der 2-Methylnaphtalin-6-sulfosäure (I) ermittelt werden.

Versuche.

2-Methylnaphtalin-6-sulfosäure $C_{10}H_6(CH_3)SO_3H$.



10 g β -Methylnaphtalin werden mit 7.5 ccm konz. Schwefelsäure (Sp. Gew. 1.84) unter gutem Rühren während 5–6 Stunden bei 90–100° erhitzt. Nach Erkalten der Sulfurierungsmasse und Verdünnen mit Wasser filtriert man die erhaltene Lösung von geringer Menge unverändert gebliebenem Kohlenwasserstoff und man versetzt sie mit Bariumkarbonat bis zur neutralen Reaktion. Das gebildete Bariumsalz des Hauptproduktes der Sulfurierung (etwa 80% Ausbeute), dh. der 2-Methyl-6-sulfosäure, scheidet sich kristallinisch aus der heiß gesättigten Lösung (nach Abfiltrieren von Bariumsulfatniederschlag) ab, während das leichter lösliche Salz der sich nebenscheidenden anderen Sulfosäure in Lösung verbleibt. Das genannte Sulfoderivat läßt sich auch in Form von kristallinischem Natriumsalz durch Aussalzen mit Kochsalz abscheiden. Man gewinnt es völlig rein durch Umkristallisieren aus Wasser bzw. aus verdünntem Alkohol.

Bariumsalz. Farblose Tafeln aus Wasser $[C_{10}H_6(CH_3)SO_3]_2Ba$

0.1453 g Sbst. (getr. bei 130°): 0.0579 g $BaSO_4$,

0.1030 g Sbst. 0.0413 g $BaSO_4$.

$(C_{11}H_9SO_3)_2Ba$ Ber. % Ba 23.70

Gef. „ „ 23.45, 23.60.

Natriumsalz. Silberweiße glänzende Blättchen (aus Wasser) $C_{10}H_6(CH_3)SO_3Na$.

0.2247 g Sbst. (getr. bei 130°): 0.0633 g Na_2SO_4 .

$C_{11}H_9SO_3Na$ Ber. % Na 9.42

Gef. „ „ 9.12.

2-Methylnaphtalin-6-sulfochlorid $[C_{10}H_6(CH_3)SO_2Cl]$ bildet sich

bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid (13 g) auf das eben beschriebene, bei 130° getrocknete Natriumsalz (10 g). Die beim Zerreiben heftig unter Erwärmen reagierende, geschmolzene Masse wird nach kurzem Erwärmen mit kaltem Wasser versetzt. Man löst das ausgeschiedene Reaktionsprodukt in Benzol und man kristallisiert den Rückstand nach Abdampfen des Lösungsmittels aus Ligroin um. Dicke, scharf abgeschnittene Säulen, F. 97–98°. Leicht löslich in Benzol, Äther, schwer in Ligroin.

0.1998 g Sbst.: 0.1174 g $AgCl$.

$C_{11}H_9SO_2Cl$ Ber. % Cl 14.74

Gef. „ „ 14.54

2-Methylnaphtalin-6-sulfamid $(C_{10}H_6(CH_3)SO_2NH_2)$.

Man erwärmt das Sulfochlorid etwa eine halbe Stunde mit überschüssigem Ammoniak und man kristallisiert das erhaltene Reaktionsprodukt aus siedendem Wasser, in dem es sich sehr schwer löst, um, oder besser aus wenig Alkohol, aus welchem es in Romboëdern kristallisiert.

Farblose Täfelchen (aus Wasser) F. 205–206°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und in Alkalien.

0.0600 g Sbst.: 3.3 ccm N (15°, 757 mm)

$C_{11}H_{11}SO_2N$ Ber. % N 6.33

Gef. „ „ 6.49

2-Methylnaphtalin-6-sulfosäure-äthylester. $C_{10}H_6(CH_3)SO_3C_2H_5$

Man stellt es durch längeres Kochen der Lösung von Sulfochlorid in Äthylalkohol dar. Nach Eingießen desselben ins Wasser scheidet sich der Ester kristallinisch aus. Silberweiße glänzende Blättchen F. 79–80°.

0.1753 g Sbst.: 0.1688 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{14}SO_3$ Ber. % S 12.82

Gef. „ „ 13.23

6-Oxy-2-methylnaphtalin $C_{10}H_6(CH_3)OH$.



Das fein gepulverte, trockene Natriumsalz der voranstehend

beschriebenen β -Methylnaphtalinsulfosäure wird in etwa fünffache Menge des mit etwas Wasser verschmolzenen Kaliumhydroxyds portionsweise bei etwa 280° unter Rühren der Masse eingebracht und die Schmelze wird, nachdem ihre Temperatur auf 280—300° erhöht und die ganze Menge des Natriumsalzes zugesetzt worden ist, noch etwa eine Viertelstunde erhitzt. Man löst sie nach Erkalten im Wasser und man fällt das Reaktionsprodukt durch Ansäuern mit Salzsäure aus. Das so erhaltene rohe Oxy- β -methylnaphtalin wird durch Destillation mit Wasserdampf und mehrmaliges Umkristallisieren aus Ligroin gereinigt. Farblose Säulen, F. 128—129°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, schwerer in Ligroin, sehr schwer in siedendem Wasser. Es bildet eine dem β -Naphthol in vieler Hinsicht sehr ähnliche Substanz. Mit Chlorkalklösung zeigt es keine Färbung, mit Eisenchlorid erhitzt in Lösung, färbt es sich olivengrün, mit Chloroform und Kalilauge reagiert es zuerst mit dunkelblauer, dann grüner Farbe.

0.1570 g. Subst.: 0.4814 g CO₂, 0.0381 g H₂O; 0.1642 g Subst.:
0.5036 g CO₂, 0.0917 g H₂O.

C₁₁H₁₀O Ber. % C 83.50 % H 6.38
Gef. " " 83.63, 83.65 " " 6.28, 6.25

Derivate des 6-Oxy-2-methylnaphtalins.

6-Methoxy-2-methylnaphtalin. C₁₀H₈(CH₃)OCH₃.

3 g Oxy- β -methylnaphtalin gelöst in 170 ccm. Natronlauge (etwa 20%-ig) werden mit etwa 2.5 ccm. Dimethylsulfat in geschlossenem Kölbchen geschüttelt. Die Reaktion tritt unter Erwärmung ein. Nach einiger Zeit scheidet sich aus der Emulsionsmasse das kristallinische Reaktionsprodukt ab. Man filtert es, wäscht zuerst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser durch und man kristallisiert es aus verd. Alkohol um. Farblose Blättchen F. 78—79° von charakteristischem, angenehmem Geruch. Sehr leicht löslich in Alkohol und anderen organ. Mitteln.

0.1510 g Subst.: 0.4620 g CO₂, 0.0942 g H₂O.

C₁₂H₁₂O Ber. % C 83.67 % H 7.03
Gef. " " 83.44 " " 6.98

6-Benzoyl-oxy-2-methylnaphtalin. C₁₆H₁₂(CH₃)OCOC₆H₅.

Man versetzt die Lösung von 2 g 6-Oxy-2-methylnaphtalin in 50 ccm. 20%-iger Natronlauge mit etwa 2.5 g Benzoylchlorid und man schüt-

telt das Gemisch in einem Kölbchen während einer halben Stunde. Nachdem die unter Erwärmung eintretende Reaktion nachgelassen hat, wird noch die Masse einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Man filtert das ausgeschiedene Benzoylierungsprodukt, wäscht es mit Wasser durch und kristallisiert aus Alkohol um. Farblose, flache Nadeln F. 128—129°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und anderen organ. Mitteln.

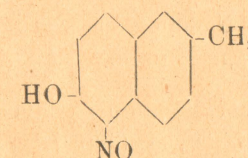
0.1416 g Subst.: 0.4265 g CO₂, 0.0704 g H₂O; 0.1493 g Subst.:

0.4520 g CO₂, 0.0742 g H₂O

C₁₈H₁₄O₂ Ber. % C 82.41 % H 5.38

Gef. " " 82.15, 82.57, " " 5.56, 5.56.

5-Nitroso-6-oxy-2-methylnaphtalin. C₁₀H₈(CH₃)(OH)NO.

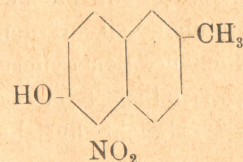


In die heiße Lösung von 2 g 6-Oxy-2-methylnaphtalin und 1.5 g Chlorzink in 12 g Alkohol wird 1 g Natriumnitrit, gelöst in Wasser, eingebracht. Das kristallinisch ausgeschiedene braunrote Zinksalz von Nitrosoderivat wird nach einigen Stunden abfiltriert, mit wenig Alkohol gewaschen und zwecks Umwandlung in das Natriumsalz mit 25 ccm etwa 10%-iger Natronlauge gekocht. Das nach Erkalten ausgeschiedene grüne Produkt führt man durch Ansäuern mit Salzsäure in das freie Nitroso-oxy- β -methylnaphtalin über. Umkristallisiert, und zwar zuerst aus sehr verdünntem Alkohol, dann aus Ligroin, stellt es orangegelbe Säulen oder (beim raschen Ausfällen aus Alkohollösung mit Wasser) feine Nadeln, F. 119—120° vor. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Äther und anderen organ. Mitteln. In kalter konz. Schwefelsäure löst es sich mit braunroter Farbe. Aus der so erhaltenen Lösung fällt es nach Verdünnen mit Wasser unverändert aus. Die Alkalisalze bilden, aus Alkohol auskristallisiert, schön grüne, metallglänzende Blättchen.

0.1546 g Subst.: (getr. im Vacuum): 10.4 ccm N (18.5°, 760 mm).

C₁₁H₉NO₂ Ber. % N 7.49

Gef. " " 7.88.

5-Nitro-6-oxy-2-methylnaphtalin. $C_{10}H_5(CH_3)(OH)NO_2$.

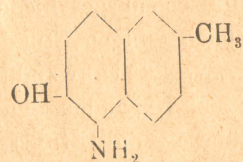
Man bringt 2 g Nitroso-oxy- β -methylnaphtalin, in 20 ccm Wasser suspendiert, mit 20 ccm Salpetersäure (Sp. Gew. 1.25) zusammen. Nach etwa 1–2 stündigem Stehenlassen des Reaktionsgemisches filtriert man das Reaktionsprodukt, wäscht es mit Wasser durch und löst es in sehr verdünnter Natronlauge. Aus der erhaltenen, filtrierten, blutroten Lösung scheidet sich nach Ansäuern das Nitro-oxy- β -methylnaphtalin ab.

Dicke, zitronengelbe Nadeln, aus verd. Alkohol F. 81–82°. Sehr leicht löslich in organ. Mitteln.

0.1397 g Subst.: (getr. im Vacuum): 8.5 ccm N (16°, 751 mm).

$C_{11}H_9NO_3$ Ber. % N 6.90

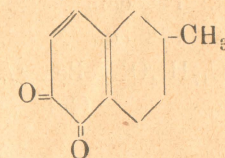
Gef. „ „ 7.10.

5-Amino-6-oxy-2-methylnaphtalin. $C_{10}H_5(CH_3)(OH)NH_2$ 

Man stellt zuerst das Bariumsalz des Nitroso-oxy- β -methylnaphtalins dar, indem man dieses (2 g), in verdünnter etwa halbprozentiger Natronlauge (70 ccm) gelöst, mit entsprechender Menge Bariumchlorid in wässriger Lösung versetzt. Das in Form eines feinen Niederschlages ausgeschiedene Produkt wird filtriert, mit Wasser gewaschen und nach Zusatz von verdünntem, etwa einprozentigem Ammoniak (150 ccm) der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ausgesetzt. Nach Sättigung mit diesem läßt man das Gemisch im geschlossenen Kölbchen einige Stunden lang unter Schütteln reagieren. Die erhaltene Substanz wird nunmehr mit Wasser gewaschen und aus Ligroin umkristallisiert.

Farblose Tafelchen, F. 155–157° (unter Dunkelwerden der Sub-

stanz). Es löst sich leicht in org. Lösungsmitteln und verd. Mineralsäuren. In basischer Form, besonders in Gegenwart von Alkalien, ändert es sich sehr leicht (unter Bräunen) an der Luft.

2-Methyl-5-6-naphtochinon. $C_{10}H_5(CH_3)O_2$.

Diese Verbindung bildet sich am besten, wenn man verdünnte Lösung von eben beschriebenem Amino-oxy- β -methyl-naphtalin in Schwefelsäure und von Kaliumbichromat in Wasser zusammenbringt. Das gebildete Methylnaphtochinon scheidet sich kristallinisch aus.

Orange gelbe Nadeln (aus Ligroin) F. 131–132°.

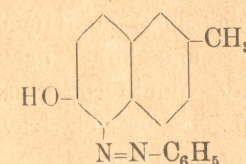
0.1.01 g Subst.: 0.3367 g CO_2 , 0.0549 g H_2O .

$C_{11}H_8O_2$ Ber. % C 76.71 % H 4.68

Gef. „ „ 76.46 „ „ 5.11

Azofarbstoffe, Derivate des 6-Oxy-2-methylnaphtalins.

5-Benzol-azo-6-oxy-2-methylnaphtalin.

 $C_{10}H_5(CH_3)(OH)N=N-C_6H_5$


Der Farbstoff wurde durch Kuppelung des Diazobenzolchlorids in wässriger Lösung mit 6-Oxy-2-methylnaphtalin in alkalischer Lösung erhalten.

1.2 g Anilin, in 3.1 ccm Salzsäure (Sp. Gew. 1.19) und 4 ccm Wasser heißgelöst, versetzt man zuerst mit so viel Eis, daß die Temperatur der Lösung auf 0° gebracht wird und dann portionsweise und unter Rühren mit 1 g Natriumnitrit (gelöst in wenig Wasser).

Die Kuppelung erfolgt, indem man die so erhaltene Lösung von Diazosalz in diejenige von Oxy- β -methylnaphtalin (2 g gelöst

in 3·5 cem 30%-iger Natronlauge und 30 cem 10%-iger Sodalösung) langsam und unter Rühren zufließen läßt. Der sich dabei auscheidende Farbstoff bildet nach Umkristallisieren aus Alkohol lange, schön rote Nadeln. F. 135—136°. Fast unlöslich in Alkalien, löst er sich leicht in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe auf.

0·1508 g Sbst.: 14·3 cem N (23° 747 mm);

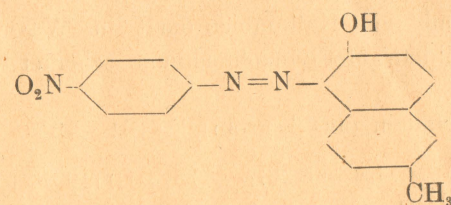
0·1480 g Sbst.: 14·0 cem N (23° 751 mm).

$C_{17}H_{14}ON_2$ Ber. % N 10·69

Gef. „ „ 10·75, 10·78

4'-Nitrobenzol-1'-1-azo-2-oxy-6-methylnaphtalin.

$C_{10}H_6(CH_3)(OH) \cdot N=N \cdot C_6H_4NO_2$.



1·8 g p-Nitranilin werden in konz. Salzsäure (4 cem, Sp. Gew. 1·19) und Wasser (4 cem) heiß gelöst, auf Eis (etwa 15 g) gebracht und nachdem es wieder fein ausgeschieden ist, mit einer Lösung von Natriumnitrit (1 g) in Wasser rasch diazotiert. Die klare Lösung bringt man nach erfolgter Diazotierung mit derjenigen von Oxy-β-methylnaphtalin (2 g gelöst in 3·5 cem 30%-iger Natronlauge und 30 cem 10%-iger Sodalösung) zusammen. Der Farbstoff scheidet sich kristallinisch aus und bildet nach Umkristallisieren aus Benzol grünmetallglänzende, dunkelrote Blättchen, F. 244—245°. In Alkalien fast unlöslich, löst er sich leicht in Benzol, schwerer in Alkohol und anderen org. Mitteln.

0·1239 g Sbst.: 14·8 cem N (20°, 761 mm);

0·0937 g Sbst.: 11·1 cem N (22°, 763 mm).

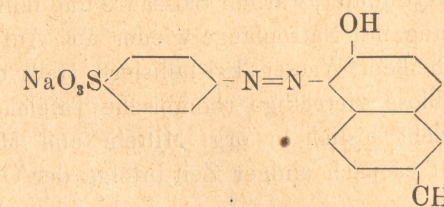
$C_{17}H_{13}O_3N_3$ Ber. % N 13·68

Gef. „ „ 13·93, 13·76

Beide genannten roten Azofarbstoffe lassen sich als alkalienunlöslich auf der Baumwollfaser ähnlich wie das sogen. Pararot aus ihren Bestandteilen darstellen und liefern lebhaft rote, seifenechte Färbungen. Auch mit anderen Diazosalzen außer der oben genann-

ten (wie z. B. mit den Diazotierungsprodukten aus Benzidin, o-Dianisidin u. s. w.) werden ähnliche Färbungen wie mit dem β-Naphtol durch Kuppelung mit dem beschriebenen Oxy-β-methylnaphtalin auf der Faser erhalten.

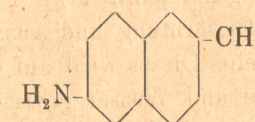
6-Oxy-2-methylnaphtalin-5-azo-1'-benzol-4'-sulfosäure



Der Farbstoff wurde in Form von Natriumsalz in folgender Weise dargestellt.

2·2 g Sulfanilsäure werden zuerst in 25 cem Wasser und 1 g. Soda gelöst, dann mit 3·5 cem Salzsäure (Sp. Gew. 1·19) versetzt und mit einer Lösung 1 g Natriumnitrit in Wasser diazotiert. Die so erhaltene Lösung bringt man in die alkalische Lösung von 2 g Oxy-β-methylnaphtalin (in 3·5 cem 30%-iger Natronlauge und 30 cem 10%-iger Sodalösung) ein. Der Farbstoff scheidet sich zum Teil sofort selbst aus, zum Teil wird er aus der Lösung nach erfolgter Kuppelung mit Kochsalz ausgesalzen. Rote, goldglänzende Nadeln. Er färbt tierische Faser in saurer Lösung lebhaft rot, etwas blautichiger, als das ihm analoge β-Naphtolderivat (Orange II).

6 Amino-2-methylnaphtalin $C_{10}H_6(CH_3) \cdot NH_2$.



Dieses Derivat von β-Methylnaphtalin wurde aus dem 6-Oxy-2-methylnaphtalin durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck in Gegenwart von Ammoniumsulfid nach dem bekannten Patentverfahren¹⁾ erhalten.

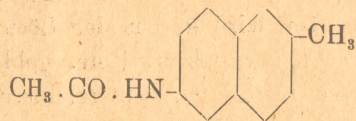
10 g Oxy-β-methylnaphtalin werden mit 10 g frisch bereitetem Ammoniumsulfid und 10 cem Ammoniak (Sp. Gew. 0·910) sowie

¹⁾ D. R. P. 117 471, D. R. P. 121 683.

30 ccm Wasser im Einschlußrohr bis zur Temperatur 150° 10 Stunden lang erhitzt. Das Reaktionsprodukt wäscht man nach Abfiltrieren von überschüssigem Ammoniak zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge durch, und zwar mit der letzteren so lange, bis das Filtrat beim Ansäuern keinen Niederschlag mehr von unverändert gebliebenem Oxymethylnaphtalin ausscheidet. Man löst es nunmehr in verdünnter, warmer Salzsäure und fällt die Base aus der erhaltenen Lösung mit Natronlauge wieder aus. Auf diese Weise gereinigt und aus heißem Wasser kristallisiert, stellt das Amino- β -methylnaphtalin farblose, viereckige, rhombische Tafelchen, F. 129—130° dar. Sehr leicht löslich in org. Mitteln und Mineralsäuren. An der Luft nimmt es nach einiger Zeit infolge der Oxydation die Rosafärbung an.

0.1229 g Subst.: 0.3788 g CO₂, 0.0786 g H₂O;
 0.1476 g Subst.: 12 ccm N (22°, 754 mm).
 C₁₁H₁₁N Ber. % C 84.02 % H 7.06 % N 8.92
 Gef. " " 84.06 " " 7.15 " " 9.33

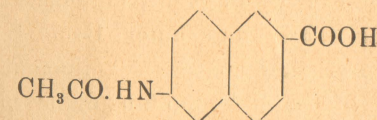
6-Acetamin-2-methylnaphtalin. C₁₀H₆(CH₃)NH.COCH₃.



Man versetzt 1 g Amino- β -methylnaphtalin, warm gelöst in 5—10 ccm 50%-iger Essigsäure, mit etwa 1 g Essigsäureanhydrid. Die Reaktion tritt unter Erwärmung und Ausscheidung des kristallinen Acetylderivates ein. Dieses wird auf dem Filter abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen und aus Ligroin bzw. verdünntem Alkohol umkristallisiert. Farblose, glänzende Blättchen, F. 155—156°. Sehr leicht löslich in meisten org. Lösungsmitteln.

0.1225 g Subst.: 7.5 ccm N (20°, 752 mm);
 0.1026 g Subst.: 0.2948 g CO₂, 0.0612 g H₂O
 C₁₃H₁₃NO Ber. % C 78.35 % H 6.58 % N 7.04
 Gef. " " 78.36 " " 6.67 " " 7.06

6-Acetamin-2-naphtoësäure. C₁₀H₆(COOH)NH.COCH₃.



Das oben beschriebene Amino- β -methylnaphtalin wurde in Form seines Acetylderivates in neutraler Lösung oxydiert. Um die Substanz vor dem zersetzenden Einfluß von freiem, sich aus Kaliumpermanganat während der Oxydation bildendem Kaliumhydroxyd zu schützen, setzt man, gleich von Anfang der Einwirkung an, der reagierenden Lösung eine genügende Menge Magnesiumsulfat zu¹⁾, wodurch infolge der Umsetzungsreaktion die Alkalinität beseitigt wird.

Man erhitzt 3 g Acetylderivat des Amino- β -methylnaphtalins und 4.8 g Magnesiumsulfat in 3.5 Liter Wasser gelöst, bis zum schwachen Sieden und man versetzt es portionsweise, nach und nach unter stetigem Rühren mit 6.8 g Kaliumpermanganat gelöst in etwa 450 ccm Wasser. Aus der nach beendeter Oxydation heiß von Manganoxyd abfiltrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten der in die Reaktion nicht eingetretene Teil der Substanz aus. Nach wiederholtem Filtrieren fällt man aus dem Filtrat das Oxydationsprodukt durch Zusatz von verd. Schwefelsäure aus. Das erhaltene Acetylderivat der Amino- β -naphtoësäure bildet nach Umkristallisieren aus siedendem Wasser bzw. stark verdünntem Alkohol farblose Säulen F. 271—272°. Es zeichnet sich durch leichte Löslichkeit in org. Mitteln aus.

0.1452 g Subst.: 0.3635 g CO₂, 0.0641 g H₂O;
 0.1033 g Subst.: 5.6 ccm N (17°, 752 mm)
 C₁₃H₁₁NO₃ Ber. % C 68.09 % H 4.84 % N 6.11
 Gef. " " 68.28 " " 4.94 " " 6.31

6-Amino-2-naphtoësäure. C₁₀H₆(COOH)NH₂



Von der β -Naphtoësäure leiten sich drei β -Aminoderivate, insbesondere: die 2—3 (I), 2—6 (II) und 2—7 (III) Aminonaphtoësäuren.

¹⁾ Bendson King I. p. Ch. [2] 37. 762. D, R. P. 94 629.

Während zwei von ihnen bekannt sind (nämlich: die 2—3-Säure, F. 214°, dargestellt durch Einwirkung von Ammoniak auf die 2—3-Oxy-naphtoësäure in der Hitze und unter Druck¹⁾, sowie die 2-7-Säure F. 240° (245°), erhalten aus der 2-Aminonaphtalin-7-sulfosäure durch Umwandlung in das 2-Amino-6-naphtonitril und Verseifung des letzteren²⁾, ist unserem Wissen nach über das dritte isomere Derivat in der wissenschaftlichen bzw. technischen Literatur keine Erwähnung zu finden.

Bei den oben beschriebenen Versuchen gelang es uns, durch Verseifung des voranstehend beschriebenen Acetylderivates eine Aminonaphtoësäure zu erhalten, in deren Struktur die Stellung β der Aminogruppe ihres Naphtalinkernes durch die Natur des zu ihrer Darstellung angewandten Ausgangsproduktes (des β -Oxy- β -methylnaphtalins) bewiesen ist. Da nunmehr unsere β -Amino- β -naphtoësäure sich von beiden anderen, bereits bekannten, durch manche wesentlich abweichende Eigenschaften unterscheidet, unterliegt es keinem Zweifel, das in ihr das dritte ableitbare, bisher noch unbekannte isomere β -Aminoderivat der β -Naphtoësäure, und zwar die 6-Amino-2-naphtoësäure vorliegt.

Das Verseifen des erwähnten Acetylderivates gelingt durch einige Stunden dauerndes Kochen seiner wässrigen Lösung mit Salzsäure. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich die freie Aminonaphtoësäure nach Zusatz einer genügenden Menge von Natriumacetat kristallinisch aus.

Farblose, sternartig zusammenhängende Nadeln (aus sied. Wasser) F. 222°.—223°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht dagegen in verd. Mineralsäuren und organischen Lösungsmitteln.

0.1075 g Subst.: 0.2787 g CO₂, 0.0474 g H₂O;

0.0903 g Subst.: 5.9 ccm N (20°, 762 mm)

C₁₁H₉NO₂ Ber. % C 70.56 % H 4.85 % N 7.49

Gef. " " 70.71 " " 4.93 " " 7.62

Die Substanz zeichnet sich entsprechend ihrer Konstitution sowohl durch schwach saure als auch durch schwach basische Eigenschaften aus.

¹⁾ B. 28, 3101.

²⁾ C. 1899 [1] 289; D. R. P. 92 995

24