

stand ist direct reines Chinon, welches in guter Ausbeute erhalten wird. Dasselbe wurde durch den bei  $141^{\circ}$  gefundenen Schmelzpunkt, durch seine Eigenschaften und die Analyse mit dem in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Acetaminochinon identificirt.

$C_8H_7NO_3$ . Ber. C 58.18, H 4.24, N 8.48.  
Gef. » 58.68, 57.95, » 4.54 4.31, » 8.52.

Genf, 9. August 1898. Universitäts-Laboratorium.

#### 407. F. Kehrman und Fritz Zimmerli<sup>1)</sup>: Ueber das 3-Acetamino- $\beta$ -naphtochinon und einige seiner Derivate.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Jacobson).

Unsere Absicht bei Beginn dieser Untersuchung war, das 3-Nitro- $\beta$ -naphtochinon, welches leicht durch Nitriren von  $\beta$ -Naphtochinon zu erhalten ist, mit alkylirten Orthodiaminen zu Azoniumkörpern zu condensiren, in diesen die Nitro-Gruppe zu reduciren, und so zu einer neuen, mit den Rosindulinen isomeren Farbstoffreihe zu gelangen. Da sich nun zeigte, dass die Reaction zwischen dem Nitrochinon und Orthodiaminen nicht im erhofften Sinne verläuft, so glaubten wir unseren Zweck auf dem Umwege über das dem Nitrochinon entsprechende, noch unbekannte Acetaminochinon erreichen zu können. Obwohl nun die Darstellung dieser Substanz keine Schwierigkeiten bot, sind wir nicht zum Ziel gelangt, da auch dieser Körper auffallender Weise mit alkylirten *o*-Diaminen wenig glatt und nicht in dem gewünschten Sinne reagirt. Es ist dieses um so auffallender, als mit nicht alkylirten *o*-Diaminen in normaler Reaction die entsprechenden Azine erhalten werden. Einmal im Besitz des sehr reactionsfähigen Acetaminochinons haben wir eine Reihe von zum Theil interessanten Derivaten desselben dargestellt, die wir nachstehend beschreiben wollen.



Das in bekannter Weise aus dem Chlorhydrat des 3-Amino-1.2-hydronaphtochinons<sup>2)</sup> durch Erwärmen mit Natriumacetat und Essig-anhydrid dargestellte Triacetylderivat wird, fein gepulvert, in Portionen von je 5 g mit je 100 ccm Wasser in einem mit Uhrgläschen bedeckten Kolben zum Sieden erhitzt, die zur Verseifung der Oxacetyl-

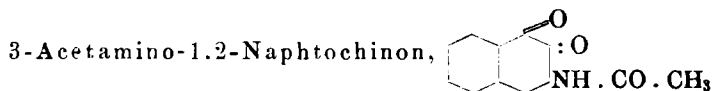
<sup>1)</sup> Thèse de doctorat. Genève 1898.

<sup>2)</sup> Groves, Journ. of the chemical society 45, 300.

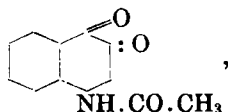
Gruppen ausreichende Menge verdünnter Natronlauge auf einmal hinzugeben und sofort nach erfolgter Lösung des Niederschlags, was in 1—2 Minuten eintreten muss, mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Die so vorbereitete Lösung kann direct zur Darstellung des Chinons dienen; will man das Hydrochinon isoliren, so kühlt man ab und trennt die ausgeschiedenen grauweissen Krystalle durch Absaugen und Waschen mit kaltem Wasser von der Mutterlauge. Die Substanz ist in heissem Wasser, Alkohol und Essigsäure leicht löslich. Diese Lösungen oxydiren sich ziemlich rasch an der Luft zum Chinon. Zersetzt sich gegen  $170^{\circ}$  unter Dunkelfärbung und wurde zur Analyse bei  $100^{\circ}$  getrocknet.

$C_{12}H_{11}NO_3$ . Ber. N 6.45. Gef. N 6.48.

Man kann das Hydrochinon auch aus dem Chinon durch Erwärmen mit starker Schwefligsäure darstellen. Hierbei entsteht zunächst ein in Wasser leicht lösliches Additionsproduct, welches sich bei fortgesetztem Erwärmen und bei Gegenwart überschüssiger Schwefligsäure unter Abscheidung des krystallisirten Hydrochinons zersetzt.



Die, wie oben angegeben, vorbereitete Lösung des Hydrochinons wird sofort nach dem Ansäuern unter Abkühlen mit der nöthigen Menge schwefelsaurer Natriumbichromat-Lösung versetzt, und der sich sofort ausscheidende, dunkelbraune, krystallinische Niederschlag des Chinons abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Ein solches Präparat ist zur Darstellung von Derivaten genügend rein. Für die Analyse wurde es einmal aus Alkohol umkrystallisirt und so in glänzenden, zolllangen, dunkelbraunrothen Nadeln vom Schmp.  $214-216^{\circ}$  erhalten, welche in Wasser fast unlöslich, wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Eisessig mit dunkelblutrother Farbe löslich sind. Interessant ist, dass der Körper viel tiefer gefärbt ist, als das bisher bekannte Isomere desselben<sup>1)</sup> von der Constitution



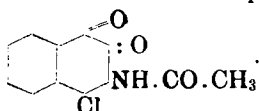
welches eine ziegelrothe Farbe besitzt.

$C_{12}H_9NO_3$ . Ber. C 66.97, H 4.18, N 6.51.

Gef. » 67.20, » 4.63, » 6.22.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3342.

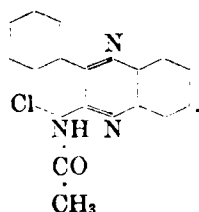
## 4-Chlor-3-acetamino-1.2-naphtochinon,



Wenn man die Suspension des Chinons in wenig Eisessig tropfenweise mit concentrirter Salzsäure versetzt, so geht dasselbe bald unter Entfärbung der Flüssigkeit in Lösung, indem Chlorhydrochinon entsteht. Auf Zusatz von schwefelsaurer Chromsäurelösung zur mit Wasser stark verdünnten Reactionsmasse fällt alsbald ein granatrother krystallinischer Niederschlag des Chinons aus, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Gut ausgebildete, granatrothe Prismen vom Schmelzpunkt ca. 170° unter Dunkelfärbung und Zersetzung.

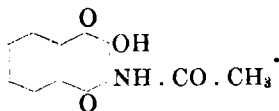
$C_{12}H_8NClO_3$ . Ber. C 57.71, H 3.21, N 5.61.  
Gef. » 57.53, 57.35, » 4.52, 3.75, » 5.84.

## 6-Chlor-5-acetaminonaphtophenazin,



Die mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure vermischte Lösung des Chlorchinons in Alkohol wird mit der wässrigen Auflösung von 1 Mol.-Gew. Orthophenylendiaminchlorhydrat versetzt. Das Azin scheidet sich bald als hellgelber Krystallbrei aus, wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 292°. Hellgelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Essigsäure.

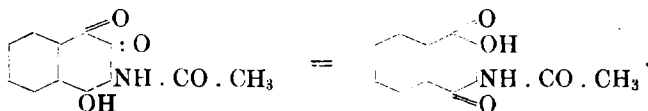
$C_{18}H_{12}N_3OCl$ . Ber. C 65.00, H 3.98.  
Gef. » 67.13, » 4.08.

2-Oxy-3-acetamino- $\alpha$ -naphtochinon,

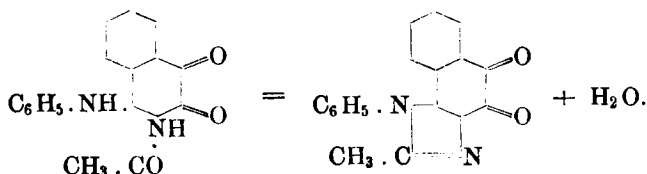
Warme, verdünnte Natronlauge löst das 4-Chlor-3-acetamino-1.2-naphtochinon leicht mit blutrother Farbe. Auf Säurezusatz wird die Lösung goldgelb und scheidet ebensolche Krystallblätter aus, welche nichts anderes sind, als das vor einer Reihe von Jahren von dem Einen von uns und Weichardt<sup>1)</sup> beschriebene Acetylderivat der Diehl und Merz'schen Aminonaphtalinsäure, welchem die obige Formel zukommt. Durch diese Umwandlung ist bewiesen, dass bei

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (II) 40, 183.

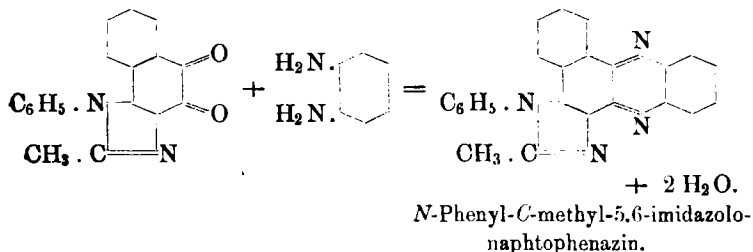
der Einwirkung von Salzsäure auf 3-Acetamino-1.2-naphtochinon das Chlor in 4 eingreift. Natronlauge ersetzt dasselbe durch Hydroxyl und dann findet unter Platzwechsel eines Wasserstoffatoms die in analogen Fällen mehrfach beobachtete Umlagerung des Orthochinons in Parachinon statt.



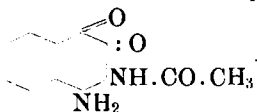
Die Einwirkung von Monaminen auf 3-Acetamino-1.2-naphtochinon verläuft sehr glatt unter Ersatz des in 4 befindlichen Wasserstoffatoms durch den Aminrest. Die so erhaltenen Derivate des 3.4-Diamino- $\beta$ -naphtochinons sind als monacetylrte  $\alpha$ -Diamine zur Bildung von Imidazolderivaten befähigt, z. B.



Letztere liefern als Orthochinone mit Orthodiaminen mit Leichtigkeit Azinkörper, sodass hierbei Substanzen resultiren, die zugleich Imidazol und Azin sind, z. B.



4-Amino-3-acetamino-1.2-naphtochinon,

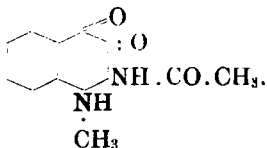


5 g Acetaminochinon wurden mit wenig Alkohol zum Sieden erhitzt, einige ccm starkes wässriges Ammoniak hinzugefügt, wobei zunächst fast Alles mit braunrother Farbe in Lösung geht, und abgekühlt. Der ausgeschiedene steife Krystallbrei von chokoladefarbenen Nadelchen wird abgesaugt und mit Alkohol von 0° abgewaschen. Der Körper ist direct rein und wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ . Ber. N 12.17. Gef. N 12.07.

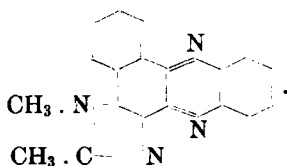
Chokoladefarbene Nadelchen vom Schmp.  $222^{\circ}$ , unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, etwas mehr in siedendem Alkohol. Englische Schwefelsäure löst mit braungelber Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser in gelbroth übergeht.

4-Methylamino-3-acetamino-1.2-naphtochinon.



Die alkoholische Suspension des Acetaminochinons wurde mit 33-procentiger wässriger Methylaminlösung versetzt. Sofort ging das Chinon in Lösung, indem die Krystallisation des Methylamids beginnt. Nach  $\frac{1}{4}$ -stündigem Durchleiten von Luft durch die Lösung ist dessen Ausscheidung beendet. Dasselbe bildet in Wasser und Alkohol kaum lösliche, dunkelrothbraune, glitzernde Kryställchen, welche bei  $245-246^{\circ}$  schmelzen. Verdünnte Natronlauge löst beim Erwärmen mit blutrother Farbe. Unter Abspaltung von Methylamin bildet sich das Natriumsalz des bekannten Acetaminox-1.4-naphtochinons, welches nach dem Ansäuern in goldgelben Blättern ausfällt.

C-N-Dimethyl-5.6-imidazolouaphtophenazin,



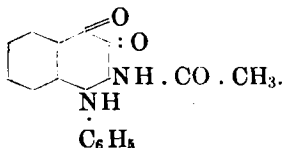
Ein Mol.-Gew. des vorstehend beschriebenen Methylaminderivates wurde fein gepulvert, in Alkohol suspendirt, ein Mol.-Gew. Orthophenylendiamindichlorhydrat in concentrirter wässriger Lösung hinzugefügt und das Gemisch unter zeitweiligem Umschütteln während 24 Stunden sich selbst überlassen. Das Chinon geht in Lösung und es scheiden sich feine, hellgelbe Nadeln aus, welche die Masse breiartig erstarren machen. Dieselben werden nach beendeter Reaction abgesaugt, zur Reinigung in Wasser gelöst, filtrirt und durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure wieder ausgeschieden. Concentrirte Salzsäure löst dieses Monochlorhydrat der Imidazolbase leicht mit orangeroth-er Farbe. Zusatz von Wasser fällt es wieder aus. Zur Darstellung der Base wurde die wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Natriumcarbonat gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung bildet hübsche, orangefarbige Nadeln vom Schmp.  $264^{\circ}$ , unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Letztere Lösung fluorescirt

schwach grün. Engl. Schwefelsäure löst mit violettbrauner Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser über orange in hellgelb übergeht. Die einsäurigen Salze werden durch Wasser nicht dissociirt.

$C_{19}H_{14}N_4$ .	Ber. C 76.51,	H 4.69,	N 18.79.
$C_{19}H_{16}N_4O$ .	» » 72.61,	» 4.45,	» 17.83.
	Gef. » 76.20, 76.12, 76.67,	» 4.78, 4.88, 5.31,	» 18.74.

Die analytischen Resultate sowie die Thatsache, dass die Substanz längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure ohne Veränderung verträgt, beweisen, dass dieselbe keine sauerstoffhaltige Gruppe mehr enthält, was sich am einfachsten durch die Annahme der Schliessung des Imidazolringes erklärt.

4-Anilino-3-acetamino-1.2-naphtochinon,

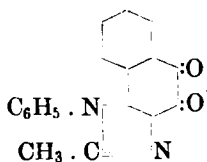


2 g Acetaminochinon wurden in heissem Alkohol gelöst, 3—4 ccm Anilin hinzugefügt und während einer Stunde Luft durch die erkaltende Lösung gesaugt. Das ausgeschiedene Krystallpulver wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und zur Analyse bei 100° getrocknet.

$C_{18}H_{14}N_2O_3$ .	Ber. N 9.15.	Gef. N 9.05.
------------------------	--------------	--------------

Dunkelschwarzbraune, glitzernde Kryställchen, in Wasser unlöslich, etwas löslich mit dunkelrother Farbe in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in siedender Essigsäure. Längeres Kochen ihrer Lösungen verwandelt die Substanz unter Wasserabspaltung in den folgenden Körper um. Schmp. ca. 308°.

N-Phenyl-C-methyl-3.4-imidazolo-β-naphtochinon,

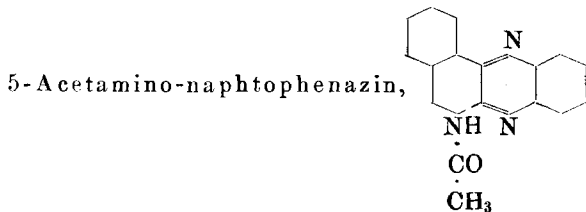


Man erhitzt die Eisessiglösung des Anilids etwa 1/2 Stunde am Rückflusskühler zum Sieden, worauf man erkalten lässt. Die ausgeschiedenen hellgranatrothen Nadeln werden abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Der Körper ist in Wasser unlöslich, wenig in Alkohol, ziemlich gut in siedendem Eisessig löslich und schmilzt bei 305—306°.

$C_{18}H_{12}N_2O_2$ .	Ber. C 75.00, H 4.17, N 9.72.
	Gef. » 75.15, » 4.19, » 9.62.

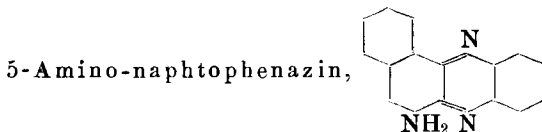
Englische Schwefelsäure löst mit orangerother Farbe. Versetzt man die Eisessiglösung des Chinons mit salzsaurem Orthophenylen-diamin, so bildet sich das entsprechende Azin, welches in orange-gelben Nadeln krystallisirt und mit Säuren hellgelbe, durch viel Wasser dissociirende Salze liefert.

Condensation von 3-Acetamino-1.2-naphtochinon  
mit Orthophenyldiamin.



1 g Chinon wird in wenig Alkohol suspendirt und 0.9 g salz-saures o-Phenyldiamin in concentrirter, wässriger Lösung hinzu-gefügt. Der nach 12 Stunden entstandene Brei hellgelber Nadeln wird abgesaugt, mit kaltem Alkohol abgewaschen und einmal aus siedendem umkrystallisirt. Hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 240°, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in siedendem und in Eisessig. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig fuchsinrother Farbe, die auf Wasserzusatz in gelb umschlägt. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{18}H_{13}N_3O$ . Ber. C 75.26, H 4.53, N 14.63.  
Gef. » 75.27, » 4.40, » 14.72.



Das acetylrte Azin wird in Alkohol suspendirt, einige Cubik-centimeter concentrirte Salzsäure hinzugefügt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem vorübergehend fast Alles in Lösung war, fällt das Chlorhydrat des Verseifungsproductes in Gestalt fast farbloser Nadelchen aus, die nach dem Abkühlen abgesaugt werden. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet. Zum Zwecke der Bestimmung des Chlors hat man nur das Salz mit nicht zu wenig Wasser zum Sieden zu erhitzen, wobei vollständige Dissociation in die in Gestalt rother Flocken ausfallende Base und freie Salzsäure eintritt. Im Filtrat bestimmt man die letztere mittels Silbernitrat.

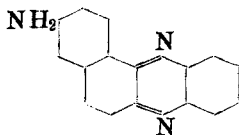
$C_{16}H_{11}N_3 \cdot HCl$ . Ber. Cl 12.61. Gef. Cl 12.32.

Das freie Amin krystallisirt aus Alkohol in blutrothen, kurzen Prismen, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Essigsäure mit rother Farbe ziemlich gut löslich sind und bei 198–199° schmelzen. Englische Schwefelsäure löst mit gelblich-braunrother Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser über citronengelb in fast farblos übergeht. Der Körper wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

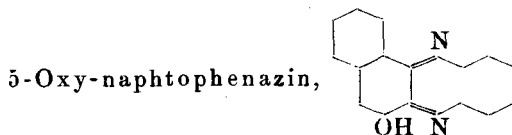
$C_{16}H_{11}N_3$ . Ber. C 78.37, H 4.49, N 17.14.

Gef. » 78.15, » 4.38, » 17.16.

Keine Lösung des Körpers zeigt Fluorescenz. Er ist das dritte<sup>1)</sup> nunmehr bekannte Amidoderivat des Naphthophenazins. Ein viertes Isomeres der Formel



hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Matis dargestellt. Dasselbe ist in der nachfolgenden Abhandlung beschrieben.



Der Amidokörper wurde mit 5-procentiger Schwefelsäure im Rohr während 4–5 Stunden auf 130–140° erhitzt. Die röthliche Reaktionsmasse wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und wiederholt mit siedender, äusserst verdünnter Natronlauge ausgezogen. Aus dem rothen Filtrat fällt auf Zusatz von verdünnter Mineralsäure das Oxyazin in citronengelben Flocken aus, welche abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Citronengelbe Nadeln vom Schmp. 199°, unlöslich in Wasser, löslich mit rother Farbe in sehr verdünnten Laugen; Zusatz von starker Lauge fällt das entsprechende Alkalisalz in fleischrothen Nadeln.

$C_{16}H_{10}N_2O$ . Ber. N 11.38. Gef. N 11.47.

Genf, 14. August 1898. Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Ueber das erste und zweite Isomere vergleiche Nietzki und Otto, diese Berichte 21, 1598, sowie Kehrmann und Messinger, diese Berichte 23, 2447, und Fischer und Hepp, diese Berichte 23, 814.