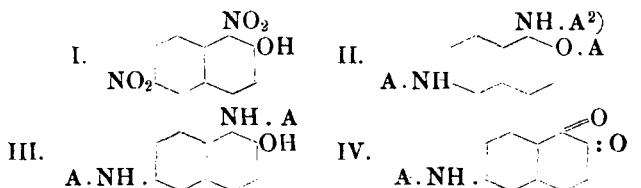


**408. F. Kehrmann und M. Matis<sup>1)</sup>:** Ueber das 6-Aacetamino- $\beta$ -naphthochinon und einige Derivate desselben.

(Eingeg. am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Das 6-Aacetamino-1,2-naphthochinon (Formel IV), welches zur Darstellung einer Reihe interessanter Derivate, unter Anderen eines neuen, des sechsten Isomeren des Rosindulins, gedient hat, haben wir auf folgendem Wege erhalten.



Ausgehend von dem durch Graebe und Drews<sup>3)</sup> näher untersuchten Dinitro- $\beta$ -naphthol (I), dessen Constitution als 1,6-Dinitro-2-naphthol wir bei dieser Gelegenheit festgestellt haben, wurde durch Reduction und Acetylieren das entsprechende Triacetyllderivat (II) dargestellt. Dieses verliert bei der Behandlung mit verdünnter Natronlauge eine Acetyl-Gruppe und geht in Diacetamino- $\beta$ -naphthol (III) über, welches durch Oxydation mit Chromsäure und Eisessig in das Chinon (IV) verwandelt wird.

**Triacetylidiamino- $\beta$ -naphthol.**

Nach der Vorschrift von Graebe und Drews aus  $\beta$ -Naphthylamin dargestelltes und gereinigtes Dinitronaphthol wurde in Portionen von je 50 g mittels Zinn. Salzsäure und Alkohol reducirt, der Alkohol abdestillirt, abgekühlt, das Zinndoppelsalz abgesaugt und durch zweimaliges Lösen in Wasser und Fällen mit concentrirter Salzsäure in das in glitzernden, grauen Körnern krystallisirende, zinnfreie Dichlorhydrat verwandelt. Dieses wurde nach dem Trocknen über Aetzkalk mit zwei Mol.-Gew. entwässertem Natriumacetat und der nötigen Menge Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt, abgekühlt, mit viel Wasser verdünnt und nach 24 Stunden das Triacetyl-Derivat abgesaugt.

**Diacetamino- $\beta$ -naphthol.**

Das Triacetyl-Derivat wird mit kalter, verdünnter Natronlauge bis zur Auflösung digerirt. Zu grosse Concentration der Lauge und zuviel derselben ist zu vermeiden, weil alsdann ein Niederschlag des Natrium-Salzes des Verseifungsproductes das Erkennen der Endreaction erschwert, und man gezwungen ist, zu erwärmen und stärker zu ver-

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

<sup>2)</sup> A = CO.CH<sub>3</sub>.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 17, 1170.

dünnen. Die alkalische Lösung säuert man mit verdünnter Essigsäure eben an, wodurch das Diacetyl-Product vollständig in hellgraues Nadelchen ausfällt, die nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser zur Analyse aus Alkohol umkristallisiert und bei 110° getrocknet wurden.

$C_{14}H_{14}N_2O_3$ . Ber. C 65.11, H 5.42, N 10.85.  
Gef. » 64.75, 64.88, » 5.56, 5.63, » 10.84.

Fast farblose Nadeln vom Schmp. 235°, fast unlöslich in Wasser, gut löslich in heissem Alkohol, Eisessig und kalten verdünnten Alkalien.

#### 6-Acetamino-1,2-naphthoquinon.

Nach einer Reihe von Versuchen erwies sich das folgende Verfahren für die Darstellung grösserer Mengen als vortheilhaft. Je 10 g fein zerriebenes Diacetyl-Derivat werden in einem mit Kork verschlossenen Kolben mit soviel Eisessig durchgeschüttelt, dass ein homogener, dicker Brei entsteht und hierzu 1/4 mehr als die theoretische Menge Natriumbichromat, gelöst in möglichst wenig Wasser, in kleinen Portionen unter fortwährendem gutem Schütteln und Kühlen mit Eiswasser gegeben. Zunächst geht das Acetyl-derivat langsam in Lösung und die Masse wird dünnflüssig. Nach etwa 1/2 Stunde beginnt das Chinon sich als sandiges, ziegelrothes Krystallpulver auszuscheiden, welches nach Verlauf von weiteren zwei Stunden abgesaugt und mit wenig eiskaltem Eisessig gewaschen wird, bis die dunkle Mutterlauge entfernt ist. Verwendet man mehr Bichromat als die angegebene Menge, so findet die Ausscheidung des Chinons zwar rascher statt; dasselbe enthält jedoch dann ziemlich bedeutende Mengen eines gelben, ebenfalls chinonartigen Nebenproductes, welches durch Krystallisation kaum zu entfernen ist. Das wie angegeben dargestellte Chinon ist für die Darstellung von Derivaten genügend rein. Zur Analyse wurde es aus siedendem Eisessig umkristallisiert, worin es sich mit orangegegelber Farbe leicht löst und während des Erkaltens in dunkelrothen, körnigen Krystallen vom Zersetzungspunkt 180° krystallisiert. Zur Analyse wurde es bei 120° getrocknet.

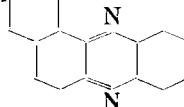
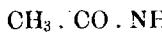
$C_{12}H_9NO_3$ . Ber. C 66.97, H 4.18, N 6.51.  
Gef. » 66.20, » 4.03, » 7.03.

Bei längerem Sieden der Lösungen des Chinons in Eisessig und Alkohol tritt Zersetzung ein. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig-grüner Farbe, die durch Verdünnen mit Wasser hellgrün wird.

Im Gegensatz zu dem weiter vorn beschriebenen 3-Acetamino- $\beta$ -naphthoquinon, welches fast schwarze Krystalle bildet und in Lösung dunkelblutroth erscheint, zeigt das neue Isomere in der Farbe sowohl wie auch im sonstigen Verhalten viele Aehnlichkeit mit dem  $\beta$ -Naphto-

chinon selbst. Es ist etwas mehr rothstichig gelb als letzteres und ~~beinahe~~ ebenso zersetzblich. Aus den folgenden Capiteln ist ersichtlich, dass es auch in den Reactionen mit seiner Muttersubstanz vollkommen übereinstimmt.

8-Acetaminonaphthophenazin,



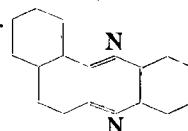
2 g Chinon wurden in siedendem Alkohol gelöst, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und dann mit der gesättigten wässrigen Lösung von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. *o*-Phenyldiamin-chlorhydrat versetzt. Es entsteht zunächst eine fleischrothe, flockige Ausscheidung, welche indessen schnell wieder verschwindet, um einem Niederschlag von gelbgrauen Nadeln Platz zu machen. Diese werden nach dem Erkalten abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen und unter Verwendung von etwas Thierkohle aus siedendem umkristallisiert. So wurden hellgelbe, bei  $274^{\circ}$  schmelzende, lange Nadeln erhalten, die in Wasser und Aether unlöslich, in Benzol, Essigsäure und Alkohol mit hellgelber Farbe löslich sind. Die alkoholische Lösung zeigt deutliche blaugrüne Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit blutrother, auf Wasserzusatz in hellgelb übergehender Farbe. Der Körper wurde zur Analyse bei  $110^{\circ}$  getrocknet.

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ . Ber. C 75.26, H 4.53, N 14.63.

Gef. » 75.31, » 4.59, » 14.71.



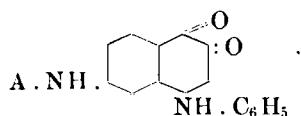
8-Amino-naphthophenazin,



Man löst das Acetyl-Derivat in wenig concentrirter Schwefelsäure, setzt tropfenweise so viel Wasser hinzu, dass ein geringer dauernder Niederschlag entsteht, und erwärmt  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem siedenden Wasserbade. Hierauf verdünnt man stark mit Wasser und übersättigt mit Ammoniak, wodurch die Base als orangegelber, flockiger Niederschlag ausfällt, filtrirt ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert aus siedendem Alkohol um. Man erhält orangefarbene, goldglänzende Blättchen vom Schmp.  $217^{\circ}$ , welche in Wasser unlöslich, in Alkohol, Benzol und Aether mit gelber Farbe löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit blutrother, durch Verdünnen in hellgelb umschlagender Farbe. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Wurde zur Analyse bei  $110^{\circ}$  getrocknet.

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3$ . Ber. C 78.36, H 4.49, N 17.14.

Gef. » 78.77, » 4.82, » 17.14.

6 - Acetamino - 4 - Anilino -  $\beta$  - naphtochinon.

Amine wirken auf das Chinon in derselben Weise ein, wie auf  $\beta$ -Naphtochinon selbst. Während mit Ammoniak die Reaction abnorm verläuft unter Bildung grün-schwarzer Flocken, entsteht mit Anilin das dem Anilino- $\beta$ -naphtochinon entsprechende Product in glatter Reaction. Zur Darstellung dieses Anilids versetzt man die siedende, alkoholische Lösung des Chinons mit überschüssigem Anilin und erwärmt etwa eine Stunde unter Hindurchleiten von Luft durch die Lösung auf dem Wasserbade. Man kühlst dann ab und saugt das als rothes Krystallpulver ausgesetzte, in Alkohol fast unlösliche Anilid ab. Dasselbe schmilzt unter Zersetzung bei 282° und ist in Wasser unlöslich, in Alkohol spurenweise, etwas mehr in siedendem Eisessig mit kirschrother Farbe löslich. Natronlauge löst leicht mit hellrother Farbe unter Salzbildung, Kohlensäure fällt aus dieser Lösung das unveränderte Anilid. Englische Schwefelsäure löst gelbbraun; auf Zusatz von viel Wasser fällt das unveränderte Product in hellrothen Flocken wieder aus. Wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 70.58, H 4.57, N 9.15.  
 Gef. » 70.10, 70.58, » 4.72, 4.03, » 8.86.

Das vorstehend beschriebene Anilin-Derivat giebt mit *o*-Phenyldiamin ein Azin und mit alkylirten *o*-Diaminen eine neue Reihe von Azoniumkörpern, welche bei anderer Gelegenheit zu beschreiben sind.

6 - Acetamino- $\beta$ -naphtochinonmonoxim.

5 g Chinon werden in einer zur Auflösung unzureichenden Menge Alkohol suspendirt, die concentrirte, wässrige Lösung von 1½ bis 2 Mol.-Gew. Hydroxylaminchlorhydrat hinzugefügt und erhitzt. Sobald Alles mit gelbbrauner Farbe in Lösung gegangen ist, wird mit viel Wasser versetzt und das nach einigen Stunden abgeschiedene Oxim abfiltrirt. Zur Reinigung löst man es in kalter, sehr verdünnter Natronlauge, filtrirt und versetzt mit concentrirter Lauge, wodurch ein Natrium-Salz in langen, goldgelben Nadeln auskristallisiert. Dieses wird in wässriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das nun hellgelb und krystallinisch ausfallende Oxim aus Alkohol einmal umkristallisiert.

Hellgelbe Nadeln vom Zersetzungspunkt 230°, unlöslich in Wasser, leicht in verdünnten Laugen, Alkohol und Essigsäure. Englische Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die auf Wasserzusatz etwas heller wird. Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz zeigte, dass

ein Monoxim vorlag. Die Darstellung eines Dioxims gelang auffallender Weise nicht.

$C_{12}H_{10}N_2O_3$ . Ber. C 62.61, H 4.35, N 12.17.  
Gef. » 62.60, » 4.49, » 11.51.

6 - Amino- $\beta$ -naphthochinonoxim.

Die Lösung des Acetylnderivates in überschüssiger, verdünnter Natronlauge wird etwa eine Stunde im lebhaften Sieden erhalten, worauf mit verdünnter Essigsäure eben angesäuert wird. Hierbei fällt die Base in rothen Nadelchen aus, welche sich unter der Flüssigkeit in kurzer Zeit in gelbe Krystalle umwandeln. Löst man die gelben Krystalle in Lauge und säuert an, so erhält man wieder die rothe Modification. Durch Umkristallisiren aus Alkohol erhält man orangegelbe Blättchen, welche sich bei  $190^{\circ}$  zersetzen und in Wasser spurenweise, leicht in Alkohol und Eisessig löslich sind. Zur Analyse wurde die Substanz bei  $110^{\circ}$  getrocknet.

$C_{10}H_8N_2O_2$ . Ber. C 63.83, H 4.25, N 14.89.  
Gef. » 63.41, » 3.53, » 14.17.

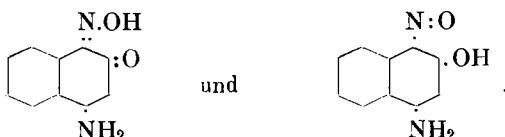
Mit verdünnten Mineralsäuren bildet das Oxim hellgelbe Salze, welche durch sehr viel Wasser dissociirt werden.

Es ist interessant, dass die beiden Formen des 6-Amino- $\beta$ -naphthochinonoxims vollkommen der früher<sup>1)</sup> beschriebenen, gelben und rothen Form eines Isomeren, des 4-Amino- $\beta$ -naphthochinonoxims, entsprechen.

Die Existenz beider Modificationen ist damals mittels der Annahme einer Tautomerie im Sinne der folgenden Structurformeln erklärt worden.



Nun passt diese Erklärung wegen der 6-Stellung der Amino-Gruppe in keiner Weise auf den heute beschriebenen Fall, während die Erscheinung an und für sich in beiden Fällen ganz analog ist. Die Richtigkeit der früher gegebenen Erklärung wird damit sehr unwahrscheinlich, und man wird wohl auf die alte Annahme der Tautomerie zwischen Chinonoxim und Nitrosophenol zurückgreifen müssen, welche für beide Fälle brauchbar ist; z. B. für 4-Amino-Oxim,



<sup>1)</sup> Diese Berichte, 29, 1415.

und für das hier beschriebene Isomere ganz analog



wobei zu bemerken ist, dass noch durch den Versuch zu entscheiden bleibt, ob das in 1 oder das in 2 stehende Chinon-Sauerstoffatom des **6-Amino-β-naphthoquinons** durch die Oxim-Gruppe ersetzt worden ist.

Genf, 1. September 1898. Universitätslaboratorium.

**409. F. Kehrmann und M. Matis: Constitution des durch Nitriren des  $\beta$ -Naphtols erhaltenen Dinitro-Derivates.**

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

Von dem durch Nitriren des  $\beta$ -Naphtols zuerst durch Wallach und Wichelhaus<sup>1)</sup> erhaltenen Dinitro-Derivat haben Graebe und Drews<sup>2)</sup>, welche eine ausgiebige Methode zu dessen Darstellung aus  $\beta$ -Naphtylamin kennen lehrten, bereits festgestellt, dass die Nitro-Gruppen in beiden Kernen vertheilt sind und dass diejenige, welche sich im nicht hydroxylirten Ring befindet, eine der beiden  $\beta$ -Stellen desselben einnimmt, da es gelang, durch Oxydation dieses Dinitro- $\beta$ -naphtols mittels verdünnter Salpetersäure, die  $\beta$ -Nitro-phthalsäure (1:2:4) zu erhalten. Dass die Nitro-Gruppe des hydroxylirten Kerns eine Ortho-Stelle zum Hydroxyl inne hat, wurde von Loewe<sup>3)</sup> dadurch bewiesen, dass er, ausgehend von dem von Graebe und Drews beschriebenen Dinitro- $\beta$ -naphtylamin, dieses durch Reduction in Diamino- $\beta$ -naphtylamin verwandelte, und aus letzterem, nach dem Vorgange von O. Hinsberg, durch Behandeln mit Phenanthrenchinon ein Aminonaphthophenanthrazin darstellte. Dass diese Nitro-Gruppe die Stelle 1 und nicht etwa die Stelle 3 des hydroxylirten Kernes inne hat, folgt aus der in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Ueberführung des Dinitro- $\beta$ -naphtols in Acetamino- $\beta$ -naphthoquinon, von welchem in einer späteren Arbeit der strikte Nachweis geliefert ist, dass ein Abkömmling des gewöhnlichen 1,2-Naphthoquinons und nicht etwa eines noch unbekannten 2,3-Chinons vorliegt. Es blieb daher nur noch übrig, für die im hydroxyl-freien Kern befindliche Nitro-Gruppe zwischen 6 und 7 zu entscheiden. Die von Graebe und Drews und später von Loewe zu diesem Zwecke unternommenen Versuche scheiterten an der Schwierigkeit der Be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 3, 864.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 1171.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 2542.