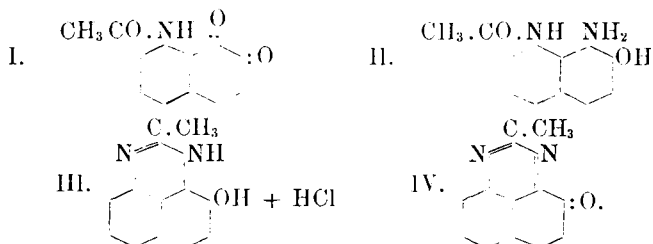


# 48. F. Kehrman und E. F. Engelke: Über Derivate des 1-Amino-7-naphthols.

(Eingegangen am 8. Januar 1909.)

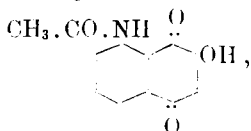
Wir haben uns vor etwa 7 Jahren<sup>1)</sup> mit dem in der Überschrift genannten Körper in der Absicht beschäftigt, von ihm aus durch Acetylieren der Aminogruppe, Nitrosierung, Reduktion und Oxydation zu einem neuen Acetamino- $\beta$ -naphthochinon der folgenden Konstitution (Formel I) zu gelangen:



Dasselbe sollte zu Synthesen in der Gruppe der Azin- und Oxazinfarbstoffe Verwendung finden. Obwohl nun das gesteckte Ziel aus Gründen, die im nachfolgenden experimentellen Teil auseinander-gesetzt sind, noch nicht erreicht worden ist, sind wir doch auf einige interessante Substanzen gestoßen, die wir hier kurz beschreiben wollen.

Behandelt man das 1-Acetamino-8-nitroso-7-naphthol mit Zinnchlorür und Salzsäure, so erhält man nicht das entsprechende Amin (Formel II), sondern unter Perimidin-Ringschließung<sup>2)</sup> das gelbe Chlorhydrat der Formel III. Die entsprechende Base verhält sich wie ein  $\beta$ -Hydonaphthochinonderivat und geht durch Oxydation mit Luft-Sauerstoff oder Eisenchlorid leicht in das zugehörige Chinon (Formel IV) über, welches einer bisher unbekannten Körperklasse angehört.

Versuche, den oben erwähnten Nitrosokörper durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren unter Abspaltung von Hydroxylamin in das Chinon der Formel I zu verwandeln, scheiterten daran, daß auch hier die Reaktion anders verläuft unter gleichzeitiger Bildung zweier Substanzen, von denen die eine sehr wahrscheinlich ein Acetamino-oxy-naphthochinon der folgenden Formel V:

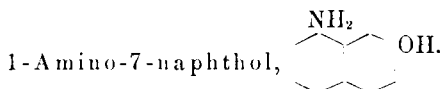


<sup>1)</sup> E. F. Engelke, Thèse de docteur, Genf 1902. Druckerei H. Kündig.

<sup>2)</sup> Bezüglich Nomenklatur vergl. Franz Sachs, Chem.-Ztg. **30**, IX [1908].

die andere vielleicht identisch mit dem oben erwähnten Perimidinderivat (Formel III) ist. Die zuletzt erwähnte Umsetzung verlangt noch eingehenderes Studium, welches der eine von uns gemeinsam mit Hrn. S. M. Jones unternehmen wird.

### Experimenteller Teil.



Technisches Rohprodukt, welches wir dem liebenswürdigen Entgegenkommen der Farbwerke L. Cassella & Co. in Mainkur bei Frankfurt a/M. verdanken, wurde mit einer zur völligen Auflösung unzureichenden Menge verdünnter Salzsäure ausgezogen, filtriert und fraktioniert mit verdünntem Ammoniak und dann mit Ammoniumcarbonat gefällt. Nach Entfernung der ersten dunklen, etwas harzigen Fraktionen ergab überschüssiges Ammoniumcarbonat eine aus Nadeln bestehende, hellgraue, krystallinische Fällung, die abgesaugt und auf einem Tonteller getrocknet wurde. Eine aus Alkohol umkrystallisierte Probe, farblose Nadeln, schmolz bei 205—207°. Die alkalische Lösung ist farblos und fluoresciert deutlich blau.

### 1-Acetamino-7-naphthol.

Mischt man 1 Teil trocknes Aminonaphthol mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid, so verflüssigt sich die Masse unter durch Kühlen zu mäßiger Wärmeentwicklung und erstarrt gleich darauf zu einer festen Krystallmasse, welche aus dem Monacetylderivat besteht und durch Absaugen und Waschen mit etwas Äther von der dunklen Mutterlauge befreit werden kann. Aus siedendem Wasser krystallisiert die Verbindung in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 164—165°, die in kaltem Wasser wenig, leicht in verdünnter Lauge und in Alkohol löslich sind. Diese Lösungen fluorescieren nicht.

$C_{12}H_{11}NO_2$ . Ber. N 6.96. Gef. N 7.30.

### 1-Acetamino-8-nitroso-7-naphthol

wurde aus der mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit versetzten, verdünnten, alkalischen Acetaminonaphthollösung durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ausgeschieden und durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser in Gestalt goldgelber Nadelchen erhalten, die zur Analyse bei 100° getrocknet wurden.

$C_{12}H_{10}N_2O_3$ . Ber. C 62.61, H 4.34, N 12.17.

Gef. » 63.18, » 4.64, » 12.50.

Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 133—134°, löst sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser und in Alkohol mit goldgelber Farbe, ebenso in verdünnten Laugen.

#### 9-Oxy-2-methyl-Perimidin (Formel III der Einleitung).

1 Teil Nitrosokörper wurde mit einer kalten, konzentrierten Lösung von 3 Teilen Zinnchlorür in 20-prozentiger Salzsäure verrieben und 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, alsdann abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Die auf dem Filter verbleibenden hellgelben Krystalle wurden durch Auflösen in warmem Wasser und Ausfällen mit Salzsäure ganz rein erhalten. Dieselben bestehen aus dem Chlorhydrat der Perimidazolbase. Zur Analyse wurde dieses Salz über Schwefelsäure getrocknet.

$C_{12}H_{11}N_2OCl$ . Ber. C 61.40, H 4.69, N 11.94.

Gef. » 61.14, » 4.79, » 12.00.

In Wasser löst sich das Salz leicht mit schwach gelber Farbe, alkalische Lösungen oxydieren sich leicht unter Braunfärbung. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit bräunlich-gelber Farbe, welche durch Wasserzusatz in Hellgelb übergeht. In saurer Lösung mit Luft oder Oxydationsmitteln behandelt verliert der Körper 2 Atome Wasserstoff und gibt ein eigenartiges Derivat, welches zugleich  $\beta$ -Naphthochinonimid und Imidazol ist. Demselben kommt wohl ohne Zweifel die Formel IV der Einleitung zu. Man könnte es vielleicht als

#### 9-Chino-2-methyl-Perimidin

bezeichnen. Zur dessen Darstellung wurde die wäßrige, kalte Lösung des Oxy-perimidiinchlorhydrats mit schwefelsaurer Chromsäurelösung unter Eiskühlung versetzt und darauf wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt, welches das Oxydationsprodukt mit goldgelber Farbe aufnimmt. Nach dem Abdestillieren der mit Wasser gewaschenen und getrockneten Chloroformlösung erhält man orangegelbe, glänzende, prismatische Krystalle, welche bei ungefähr 175° unter Zersetzung schmelzen, schon in kaltem Wasser nicht unbeträchtlich, leicht in heißem und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sich auflösen. Die Analyse der gepulverten, im Exsiccator getrockneten Substanz ergab die folgenden Zahlen:

$C_{12}H_9N_2O$ . Ber. C 73.47, H 4.08, N 14.28.

Gef. » 73.07, » 4.42, » 14.39. 14.52.

Englische Schwefelsäure löst bordeauxrot; die Lösung wird schnell dunkelgrün und schließlich rein blau, auf Wasserzusatz alsdann rot-violett.

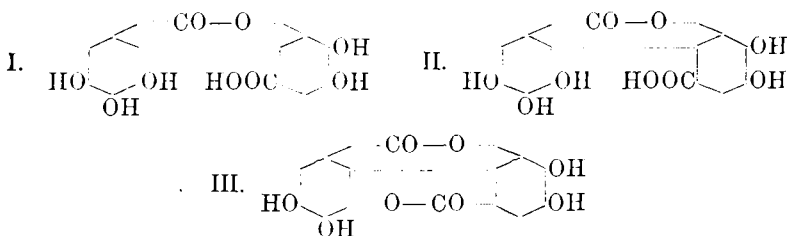
Erwärmt man die goldgelbe, alkoholische Lösung mit Anilin, so färbt sie sich schnell rotviolett, offenbar unter Bildung eines dem Anilino- $\beta$ -naphthochinon entsprechenden Derivats, welches jedoch nicht rein erhalten werden konnte. Unter der Einwirkung von Reduktionsmitteln, wie Zinnchlorür und Salzsäure, wird das Chlorhydrat des 9-Oxy-Perimidins zurückgebildet.

Mülhausen i. Els., 28. Dezember 1908. Städt. Chemie-Schule.

#### 49. M. Nierenstein: Beitrag zur Kenntnis der Gerbstoffe II<sup>1)</sup> (Über Luteosäure).

(Eingegangen am 11. Januar 1909.)

Vor einiger Zeit habe ich<sup>2)</sup> in diesen »Berichten« mitgeteilt, daß Tannin I (Digallussäure) durch Wasserstoffsuperoxyd über Luteosäure II (Pentaoxy-biphenylmethylolid-carbonsäure) zu Ellagsäure III oxydiert wird, und s. Zt. die Vermutung ausgesprochen, daß ein ähnlicher Oxydationsvorgang in der Pflanze zur »Blume«- resp. Ellagsäurebildung führen könnte.



Dieses scheint sich im wesentlichen bestätigt zu haben, da man, wie aus Nachfolgendem ersichtlich ist, aus den Myrobalanen neben Ellagsäure auch Luteosäure isolieren kann.

Da dieser Oxydationsvorgang in der Pflanze eventuell auf Oxydasen- resp. Peroxydasenwirkung beruhen könnte, so wurden Versuche mit Tannin und der Oxydase des schwarzen Tees (mit und ohne Wasserstoffsuperoxyd) angestellt; doch fielen diese negativ aus, was mit der Beobachtung, daß Gerbstoff hemmend auf das Enzym wirkt, im Einklange steht<sup>3)</sup>.

Je 15 g frisch vermahlene Myrobalanen werden mit 150 ccm Pyridin am Steigerrohr 1—1½ Stde. heiß extrahiert, filtriert und das

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 4575 [1907]. <sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 3015 [1908].

<sup>3)</sup> Vgl. Czapeck, Biochemie der Pflanzen II, 460.