

wurde. Das Reduktionsprodukt ist unlöslich in Wasser, verd. und konz. kalter Schwefelsäure und in organischen Lösungsmitteln. Beim Kochen mit konz. Schwefel- oder Salzsäure löst es sich unter Entfärbung; ebenso mit Amylalkohol. Mit Lauge ändert sich die Farbe ins Bräunliche, Säure ruft wieder den gelben Farbenton hervor.

Die Analyse der aschefrei erhaltenen Substanz, die bei 105° im Vakuum getrocknet wurde, ergab Werte, die gegenüber dem für das total reduzierte Produkt, d. i. dem Chlor-*p*-arsenophenylen oder Dichlor-diarsenobenzol, berechneten etwas zu hohen Wasserstoff- und zu niedrigen Kohlenstoff- und Arsengehalt aufweisen. Es ist die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß Spuren von Wasser hartnäckig zurückgehalten wurden.

4.158 mg Sbst.: 4.16 mg CO<sub>2</sub>, 0.63 mg H<sub>2</sub>O. — 6.241 mg Sbst.: 6.23 mg CO<sub>2</sub>, 0.92 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>ClAs<sub>2</sub> (260.4) oder C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>As<sub>1</sub> (520.8) Ber. C 27.65, H 1.16.  
Gef. » 27.29, 27.23, » 1.70, 1.65,

## 192. K. Fries und P. Ochwat: Neues über Dichlor-2.3-naphthochinon-1.4<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 3. April 1923.)

Im Gefolge von Arbeiten über Abkömmlinge des Dibenzo- und Dinaphtho-*p*-thiazins, die vom Dichlor-2.3-naphthochinon-1.4 ausgehend gewonnen werden<sup>2)</sup>, sind über dieses Chinon Untersuchungen ausgeführt worden, deren Ergebnisse für die Beantwortung von Fragen, die sich aus der ursprünglichen Aufgabe bieten, nicht unmittelbare Bedeutung besitzen, und die wir gesammelt hier mitteilen.

Es ist seit langem bekannt und stets als auffällige Tatsache gebucht worden, daß im Dichlor-2.3-naphthochinon-1.4 sich nur ein Halogenatom gegen die Oxygruppe austauschen läßt, und daß nur eines mit Aminen in Reaktion tritt<sup>3)</sup>. Dies erscheint besonders merkwürdig im Hinblick auf das Verhalten der Dichlorverbindung gegen Natriumsulfid<sup>4)</sup>, Natrium-malonester und ihm ähnliche Verbindungen<sup>5)</sup>, Phenolate, Pyridin und gegen *N-p*-Toluolsulfonyl-*o*-amino-phenole<sup>6)</sup>, alles Fälle, in denen beide Chloratome zur Reaktion kommen. Wir können dem hinzufügen, daß auch Mercaptane mit Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon 2-mal in Umsetzung treten, und zwar so rasch, daß sich die erste Stufe der Reaktion nicht festhalten läßt. Mit *o*-Nitro-phenylmercaptan z. B. entsteht sofort das Di-[*o*-nitro-phenylmercapto]-2.3-naphthochinon-1.4 (I), aus dem durch Reduktion das Di-parathiazin II hervorgeht. Im Chloranil werden mit dem gleichen Reagens alle vier Halogenatome ersetzt.

Auch mit Natriumazid konnten wir aus dem Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon nur die Diazidoverbindung III erhalten. Aus dem Chloranil da-

<sup>1)</sup> Einige hier mitgeteilte Versuche über Chloranil sind von Hrn. W. Pense ausgeführt.

<sup>2)</sup> Fries und Kerkow, A. 427, 281 [1921].

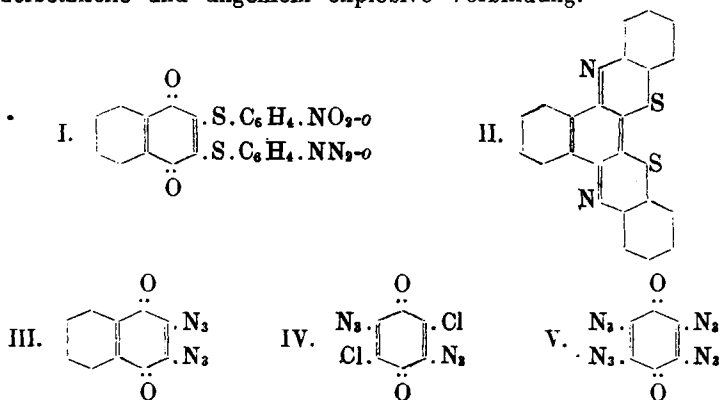
<sup>3)</sup> Plagemann, B. 15, 484 [1882]; C. Liebermann und S. Schloßberg, B. 32, 2095 [1899].

<sup>4)</sup> Brass und Köhler, B. 54, 591 [1921], 55, 2543 [1922].

<sup>5)</sup> C. Liebermann, B. 33, 566 [1900].

<sup>6)</sup> Ullmann und Ettisch, B. 54, 259 [1921].

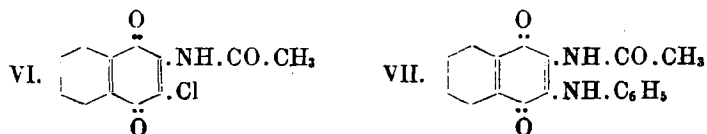
gegen entsteht mit demselben Reagens zuerst ein Diazid IV, aus dem sich allerdings bei weiterer Einwirkung von Natriumazid sehr leicht das Tetraazido-benzochinon-1.4 (V) bildet, eine prächtig krystallisierende, aber leicht zersetzliche und ungemein explosive Verbindung.



Es ist bemerkenswert, daß bei der Einwirkung von Anilin auf Diazido-dichlor-benzochinon-1.4 die Azidogruppen durch den Anilinrest ersetzt werden und nicht die Halogenatome.

Zu den Reaktionen der halogen-substituierten Chinone, die besonders eigenartig erscheinen, dürften die mit Oxy-thionaphthen und mit Cumaranonon eintretenden gehören<sup>7)</sup>; werden doch im Dichlor-naphthochinon beide Halogenatome und im Chloranil gar alle vier überraschend leicht durch den Rest der Einwirkungsprodukte ausgetauscht. Diese Umsetzung erinnert an die mit Malonester stattfindende<sup>8)</sup>, nur verläuft sie bei weitem rascher.

Das Amino-2-chlor-3-naphthochinon-1.4<sup>9)</sup> schließt sich, soweit die Austauschbarkeit des Chlors in Frage kommt, der entsprechenden Anilinverbindung an. Gegen Ammoniak und Amine ist es widerstandsfähig. Dieser Widerstand wird aber gebrochen, sobald die Aminogruppe acetyliert ist. Im Acetamino-2-chlor-3-naphthochinon-1.4 (VI) kann das Halogen auch mit Aminen erneut in Reaktion treten, und man erhält so die bisher nicht zugängigen Derivate des Diamino-2.3-naphthochinons-1.4, mit Anilin z. B. das Acetamino-2-anilino-3-naphthochinon-1.4 (VII).



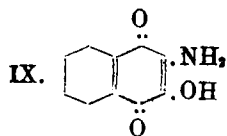
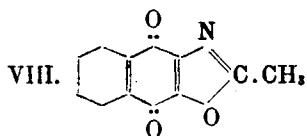
Die Acetaminoverbindung VI neigt dazu, in das Naphthoxazol-chinon VIII überzugehen, aus dem sich mit Alkalien und Säuren leicht das bereits auf anderem Wege<sup>10)</sup> hergestellte Amino-2-oxy-3-naphthochinon-1.4 (IX) gewinnen läßt.

<sup>7)</sup> Fries und Ehlers, nächstfolgende Mittg.

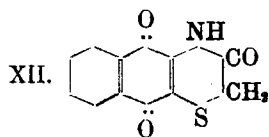
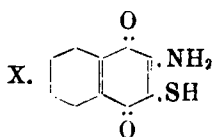
<sup>8)</sup> Liebermann, a. a. O.

<sup>9)</sup> Ullmann und Ettisch, B. 54, 259 [1921].

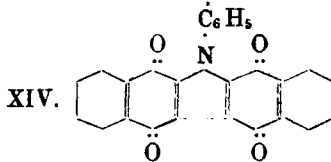
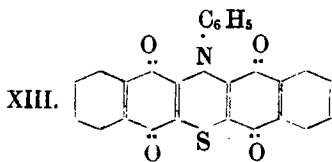
<sup>10)</sup> Diehl und Merz, B. 11, 1219 [1878].



Wenn das Amino-2-chlor-3-naphthochinon-1.4 trotz seiner Indifferenz gegen Amine sich mit Natriumsulfid leicht zu dem Amino-2-mercapto-3-naphthochinon-1.4 (X) umsetzt, so ist dies, nach dem oben über die Wirkungsweise dieses Reagenses Gesagten, nicht verwunderlich. Das freie Mercaptan ließ sich nicht rein erhalten, wohl aber sein Methylthioäther und das Thioglykolsäure-Derivat XI, aus dem leicht der *p*-Thiazin-Abkömmling XII hervorgeht, der mit Isatin-anilid zu einem indigoiden Farbstoff kuppelt<sup>11)</sup>.



Wir haben auch das Amino-mercapto-naphthochinon (X) mit Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon zur Reaktion gebracht, in der Hoffnung, ein Dichinon des linearen Dinaphtho-*p*-thiazins zu erhalten. Die Reaktion nimmt aber einen anderen Verlauf; es treten 2 Mol. des Amino-mercaptans mit einem des Dichlor-chinons in Umsetzung. Ersetzt man aber die Amino-mercapto-Verbindung durch das Anilino-2-mercapto-3-naphthochinon-1.4, so geht die Reaktion den gewünschten Weg; man erhält das *N*-Phenyl-[*lin.*-dinaphtho-*p*-thiazin]-dichinon (XIII). Dieses ist eine merkwürdig unbeständige Verbindung. Schon beim Kochen mit Nitro-benzol verliert sie den Schwefel und geht in das *N*-Phenyl-[*lin.*-dibenzo-carbazol]-dichinon (XIV) über.



Eine ganz ähnliche Umwandlung haben K. Brass und A. Köhler<sup>12)</sup> bei einem Dichinon des *lin.*-Dibenzo-thianthrens beobachtet; es wird bei höherer Temperatur unter Verlust von Schwefel leicht in Dinaphthothiophen-dichinon verwandelt.

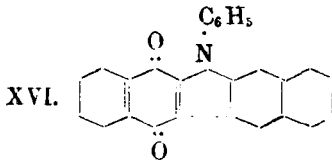
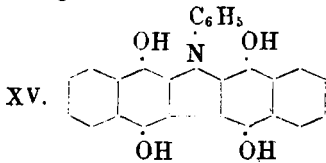
Durch Reduktion des Carbazol-dichinons XIV erhält man die außerordentlich luft-empfindliche Tetraoxyverbindung XV, die wir in Form ihres Tetraacetates abfaßten.

Durch längere Einwirkung von Zinnchlorür-Eisessig hofften wir, so wie es uns in anderen, ähnlichen Fällen gelungen ist, den gesamten Sauerstoff fortnehmen zu können und das *N*-Phenyl-[*lin.*-dibenzo-carbazol] zu gewinnen. Merkwürdigerweise bleibt es aber bei der Fortnahme von zwei Sauerstoffatomen; es entsteht eine Dioxyverbindung, die schon

<sup>11)</sup> W. Herzog, B. 52, 2273 [1919].

<sup>12)</sup> B. 55, 2543 [1922].

an der Luft in das *N*-Phenyl-*[lin.-dibenzo-carbazol]*-monochinon (XVI) übergeht.



Wenn wir die in den voranstehenden Ausführungen angeführten Umwandlungen halogen-substituierter Chinone als Austauschreaktionen bezeichnet haben, so soll damit nur das schließliche Ergebnis dieser Reaktionen zum Ausdruck gebracht werden, das ja in der Tat einen Austausch der Halogenatome vorstellt. Wir glauben aber nicht, daß es sich in all diesen Fällen um unmittelbare Substitutionen handelt. Denn mit der »Beweglichkeit« der Halogenatome in diesen Halogen-chinonen ist es eine eigene Sache. Man kann z. B. eine Eisessig-Lösung von Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon nach Zusatz von Silbernitrat lange kochen, ehe man mehr als eine schwache Trübung durch ausgeschiedenes Silberchlorid beobachtet. Eine gleichkonzentrierte Lösung von Äthylbromid oder Benzylchlorid in Eisessig ist in der gleichen Zeit mit Silbernitrat so rasch in Reaktion getreten, daß praktisch das gesamte Halogen als Halogensilber vorliegt. Auf der anderen Seite findet man, daß z. B. Anilin sich mit dem Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon weit rascher umsetzt als mit Äthylbromid oder Benzylchlorid. Sehr bezeichnend ist auch die Beobachtung von C. Liebermann, daß aus dem Brom-2-naphthochinon-1.4 mit Anilin nicht das Anilino-naphthochinon, sondern das Anilino-3-brom-2-naphthochinon entsteht. Nicht das Halogen ist ersetzt worden, sondern der Wasserstoff, eine Tatsache, die Liebermann zu der Bemerkung veranlaßt: »daß lediglich die Summe und Stellung der beiden Bromatome und Keto-Sauerstoffe hinreicht, den Zustand hervorzurufen, welcher dem einen Bromatom (im Dibrom- $\alpha$ -naphthochinon) die ungemein leichte Reaktionsfähigkeit verleiht«<sup>13</sup>).

Zu denken gibt fernerhin ein Befund, der auch im Hinblick auf die von Pummerer und Prell<sup>14)</sup> ausgeführte Synthese des Diphenyl-[benzo-*p*-chinons] von Interesse ist: Vor der Bekanntgabe dieser Arbeiten von uns angestellte Versuche, Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon mit Benzol nach Art der Friedel-Craftsschen Reaktion in Umsetzung zu bringen, waren erfolglos, das Chinon blieb zum größten Teil unverändert.

Wir sind der Meinung, daß die Einwirkung von Aminen, Mercaptanen, Oxy-thionaphthen und dergleichen auf die halogen-substituierten Chinone zuerst genau so vor sich geht wie bei den halogen-freien Chinonen<sup>15)</sup>. So wenig man bei diesen unmittelbare Substitution eines Wasserstoffs durch den Anilinrest annehmen wird, darf man bei jenen mit der unmittelbaren Substitution des »beweglichen Halogens« rechnen. In beiden Fällen vielmehr entstehen die substituierten Chinone aus einem Additionsprodukt der in Umsetzung gebrachten Moleküle, in einem Falle durch Oxydation, im anderen durch Abgabe von Halogenwasserstoff. Welcher

<sup>13)</sup> C. Liebermann und S. Schloßberg, B. **32**, 2095 (1899).

14) B. 55, 3105 [1922].

<sup>15)</sup> vergl. hierzu z. B. Thiele, A. 306, 132 [1899]; Posner, A. 336, 85 [1904].

Art diese Additionsprodukte sind, ob »Molekülverbindungen« oder durch Anlagerung an eine Doppelbindung oder ein konjugiertes System von Doppelbindungen hervorgegangene Reaktionsprodukte, das ist eine weitere Frage. Anilin z. B. wird sich an Chinone, halogen-freie und halogen-substituierte, genau so anlagern wie an Acrolein oder Mesityloxyd, also an die Enden des konjugierten Systems  $O:C:CH:CH$ . Mit Pyridin ist eine solche Art der Anlagerung nicht möglich, und wenn diese Base mit Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon in Reaktion tritt<sup>16)</sup>, so wird das vermutlich derart vor sich gehen, daß aus beiden Molekülen zunächst durch Nebenvalenz-Wirkung ein Additionsprodukt entsteht, aus dem ein neues, eine Pyridiniumverbindung, durch »ein gewisses Abrollen«<sup>17)</sup> hervorgeht.

Mit dieser Auslegung der Austauschreaktionen halogenierter Chinone wird natürlich zur Erklärung der Mannigfaltigkeit der sich abspielenden Reaktionen zunächst nichts gewonnen. So läßt sich z. B. die Tatsache, daß die Acetylverbindung des Amino-chlor-naphthochinons (VI) mit Aminen in Reaktion tritt, das freie Amin dagegen nicht, mit der einen Auffassung nicht besser und nicht schlechter erklären als mit der anderen, nur die Ausdrucksweise ändert sich. Im einen Falle erörtert man den Einfluß der Amino- oder der Acetaminogruppe auf die Beweglichkeit des Chloratoms und im anderen den Einfluß der Natur dieser Substituenten auf die Additions geschwindigkeit. Wie es z. B. kommt, daß bei der Einwirkung von Anilin auf Monobrom- $\alpha$ -naphthochinon das in der 3-Stellung befindliche Wasserstoffatom und bei der Umsetzung mit Benzylamin das Bromatom durch den Aminrest ersetzt wird, ist nach beiden Auffassungen des Reaktionsverlaufes gleich unverständlich.

Wir fügen diesen Ausführungen eine Beobachtung des einen von uns bei, die zu dem Ergebnis führt, daß alkyl-substituierte Chinone bezüglich ihrer Reaktionsfähigkeit den anilino-substituierten weitgehend entsprechen, daß also Alkyl ähnlich beeinflußt wie der Anilinrest. Methyl-2- und Äthyl-2-naphthochinon-1.4, ebenso Dimethyl-2.6-benzochinon-1.4 und die halogen-substituierten Abkömmlinge dieser Chinone treten z. B. mit Anilin und Alkalien nicht in Umsetzung, sie reagieren dagegen leicht mit Mercaptanen, Oxy-thionaphthen und Natriumazid.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Umwandlungsprodukte des Dichlor-2.3-naphthochinons-1.4. Acetamino-2-chlor-3-naphthochinon-1.4 (VI).

Das von Ullmann und Ettisch bereits beschriebene Amino-2-chlor-3-naphthochinon-1.4 läßt sich ohne Verlust und unmittelbar rein gewinnen, wenn man reines Dichlor-naphthochinon, das in siedendem Alkohol verteilt ist, mit tropfenweise zugefügtem konz. Ammoniak behandelt. Man kocht 1 Stde., filtriert die Ausscheidung heiß ab, wäscht mit Wasser nach und deckt mit Alkohol. Der von Ullmann und Ettisch gegebenen Beschreibung haben wir nichts hinzuzufügen.

Verreibt man das Amino-chlor-naphthochinon unter Kühlung mit Essigsäureanhydrid, nachdem man dem Gemisch einige Tropfen konz. Schwefelsäure zugefügt, so verschwinden die gelblichroten Krystalle, und es entsteht ein gelber, voluminöser Brei. Man saugt den Niederschlag scharf ab, wäscht ihn mit wenig Eisessig aus und krystallisiert ihn aus Alkohol um. Braunrote Blättchen, die verrieben ein gelbes Pulver geben. Schmp. 219°. In Äther, Chloroform und in Benzin sehr schwer löslich, mäßig in Alkohol, Benzol und in Eisessig.

16) Ullmann und Ettisch, a. a. O.

17) H. Billz und R. Robl, B. 54, 2432 [1921].

0.2380 g Subst.: 0.1370 g AgCl.

$C_{19}H_9O_3NCl$  Ber. Cl 14.21. Gef. Cl 14.24.

Beim Kochen mit Natronlauge entsteht unter Verseifung und Abspaltung von Ammoniak Oxy-chlor-naphthochinon.

Methyl-2-[lin.-naphthoxazol]-chinon-4.9 (VIII).

1 g Amino-2-chlor-3-naphthochinon-1.4 wird mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid und 5 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und das Ganze  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Beim Erkalten scheiden sich hellbraune Krystalle ab, die zur Reinigung nochmals aus Nitro-benzol umkrystallisiert werden. Das Reaktionsprodukt ist chlorfrei. Bräunlichgelbe, feine Kryställchen, Schmp. 317°. In Alkohol und in Benzol schwer löslich, in Benzin und in Äther sehr schwer, mäßig in Eisessig, ziemlich leicht in Nitro-benzol.

0.1255 g Subst.: 0.3122 g  $CO_2$ , 0.0379 g  $H_2O$ . — 0.1571 g Subst.: 9 ccm N (13°, 762 mm).

$C_{12}H_7O_3N$  Ber. C 67.59, H 3.31, N 6.57.

Gef. » 67.88, » 3.36, » 6.78.

Durch kurzes Erwärmen mit starker Schwefelsäure oder verd. Natronlauge unter Zusatz von Alkohol wird der Oxazolring aufgespalten; man erhält das Amino-oxy-naphthochinon. Kocht man mit der Lauge, dann entweicht Ammoniak.

Methyl-2-diacetoxy-4.9-[lin.-naphthoxazol],  $C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow O(O.CO.CH_3):C-N \\ \searrow O(O.CO.CH_3):C-O \end{matrix} \nearrow C.CH_3$ .

Das eben beschriebene Oxazol-Derivat wird mit 4 Tln. Zinkstaub vermischt und das Gemisch in 10 Tle. siedendes Essigsäure-anhydrid eingetragen. Man kocht solange, bis die Lösung nahezu farblos wird, filtriert vom Zinkstaub ab, kocht diesen 3-mal mit Eisessig aus und fällt aus den vereinigten Filtraten das Reaktionsprodukt mit Wasser aus. Reinigung durch Umkrystallisieren aus Eisessig. Weiße Nadeln, Schmp. 222°. Schwer löslich in Benzin und in Äther, mittelmäßig in Alkohol und in Benzol.

0.1338 g Subst.: 0.3155 g  $CO_2$ , 0.0544 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{13}O_5N$  Ber. C 64.20, H 4.38.

Gef. » 64.35, » 4.55.

Beim Erwärmen mit Alkalien tritt gleichzeitig Verseifung, Spaltung des Oxazolringes und Oxydation durch den Luftsauerstoff ein; es entsteht das Amino-2-oxy-3-naphthochinon-1.4.

Amino-2-methylmercapto-3-naphthochinon-1.4.

Auf das Amino-2-chlor-3-naphthochinon, das in 10 Tln. Alkohol verteilt ist, läßt man eine Lösung von 1.2 Tln. Natriumsulfid einwirken. Beim Kochen geht allmählich alles in Lösung, und diese enthält das tiefblaue Natriumsalz des Amino-mercapto-naphthochinons. Setzt man nun Dimethylsulfat in geringem Überschuß hinzu und erwärmt noch einige Minuten, dann scheidet sich der Methylthioäther aus. Nach dem Erkalten wird er abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Braunrote Nadeln, Schmp. 132°. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Benzol und in Alkohol, schwer in Benzin.

0.2277 g Subst.: 0.2442 g  $BaSO_4$ . — 0.1238 g Subst.: 6.8 ccm N (11°, 738 mm).

$C_{11}H_9O_2NS$  Ber. S 14.63, N 6.39.

Gef. » 14.73, » 6.41.

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot, die in alkoholischem Alkali weinrot gefärbt.

Versuche, das Sulfoxyd des Thioäthers zu gewinnen, hatten keinen Erfolg. Oxydiert man mit Wasserstoffsuperoxyd, so wird merkwürdigerweise die Methylmercaptogruppe abgespalten, auch wenn man einen Überschuß

des Oxydationsmittels vermeiden. Genau so verhält sich die entsprechende Anilino-Verbindung<sup>18)</sup>:

2.8 g des Methylthioäthers der Anilino-Verbindung werden in Eisessig-Lösung mit 1 g Perhydrol 6 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Bräunlichrote Nadeln, Schmp. 193°. Die Substanz ist schwefelfrei und zeigt die Eigenschaften und den Schmelzpunkt des Anilino-2-naphthochinons-1.4. Misch-Schmp. 193°. Eine Wiederholung des Versuchs führte zu dem gleichen Ergebnis.

#### Amino-2-thioglykolsäure-3-naphthochinon-1.4 (XI).

Zu einer das Natriumsalz des Amino-mercapto-naphthochinons enthaltenden alkohol. Lösung, die aus 1 Tl. Amino-chlor-naphthochinon in der vorher beschriebenen Weise bereitet wird, fügt man 1 Tl. mit Soda neutralisierte Chlor-essigsäure und kocht 1 Stde. Nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen heißen Wassers wird in verd. Salzsäure filtriert. Das krystallinische Reaktionsprodukt läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren. Braune Blättchen, die bei 220° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute 90 % d. Th.

0.1246 g Sbst.: 0.1104 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>NS. Ber. S 12.18. Gef. S 12.32.

Die Alkalisalz-Lösungen der Säure sind braun.

#### Dihydro-2.3-oxo-3-[lin.-naphtho-p-thiazin]-chinon-5.10 (XII).

Wird eine Eisessig-Lösung der vorher beschriebenen Säure 1/2 Stde. gekocht, so scheiden sich beim Erkalten dunkelbraune Nadeln aus, die im Gegensatz zur Säure in Ammoniak nicht löslich sind. Sie lassen sich aus Eisessig oder Nitro-benzol umkrystallisieren. In Alkohol, Benzol und in Toluol schwer, in Benzin kaum löslich. Schmp. 260° unter Zersetzung. Ausbeute 90 % d. Th.

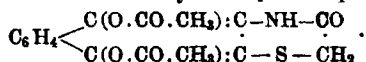
0.1615 g Sbst.: 0.3494 g CO<sub>2</sub>, 0.0430 g H<sub>2</sub>O. — 0.1460 g Sbst.: 7 ccm N (15°, 768 mm). — 0.1432 g Sbst.: 0.1356 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>NS. Ber. C 58.75, H 2.88, N 5.71, S 13.08.

Gef. » 59.00, » 2.98, » 5.74, » 13.01.

In Natronlauge löst sich die Verbindung und wird dabei zur Säure aufgespalten. Kocht man sie in Äthylbenzoat-Lösung mit α-Isatin-anilid, dann scheidet sich ein schwarzbraunes, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlösliches Kondensationsprodukt aus, das bei 360° noch nicht geschmolzen ist.

#### Dihydro-2.3-oxo-3-diacetoxy-5.10-[lin.-naphtho-p-thiazin],



Diese Verbindung entsteht aus der vorigen beim Erhitzen mit Zinkstaub in Essigsäure-anhydrid-Lösung bis zum Farbloswerden der Flüssigkeit. Das aus dem Filtrat mit Wasser zur Abscheidung gebrachte Reaktionsprodukt wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Weiße Blättchen, Schmp. 270° unt. Zers. In Alkohol und in Benzol schwer, in Benzin sehr schwer, in Eisessig ziemlich leicht löslich.

0.1211 g Sbst.: 0.0840 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>NS. Ber. S 9.68. Gef. S 9.52

<sup>18)</sup> Fries und Kerkow, A. 427, 287 [1921].

Beim Erwärmen mit Natronlauge tritt, unter Aufspaltung und Verseifung, Lösung und Oxydation durch Luftsauerstoff ein. Auf Säurezusatz fällt das oben beschriebene Thioglykolsäure-Derivat aus.

Phenyl-14-[*lin.*-dinaphtho-*p*-thiazin]-  
dichinon-1.6, 7.12 (XIII).

Zu der blauen Lösung, die man erhält, wenn 2.8 g Anilino-2-chlor-3-naphthochinon-1.4 mit 2.4 g in wenig Wasser gelöstem Natriumsulfid und 2.8 g Alkohol  $\frac{1}{4}$  Stde. bis zum Sieden der Flüssigkeit erhitzt werden, fügt man 2.3 g Dichlor-2.3-naphthochinon-1.4 und kocht 1 Stde. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in braunen Kryställchen ab, die von der heißen Lösung abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen und mit Eisessig ausgekocht werden. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Verbindung schwer löslich. Kocht man ihre Nitrobenzol-Lösung, so tritt Zersetzung ein.

0.1847 g Sbst.: 0.4846 g CO<sub>2</sub>, 0.0497 g H<sub>2</sub>O. — 0.2417 g Sbst.: 0.1290 g Ba SO<sub>4</sub>.

C<sub>26</sub> H<sub>13</sub> O<sub>4</sub> NS. Ber. C 71.70, H 3.01, N 3.22, S 7.37.

Gef. » 71.56, » 3.01, » 7.33.

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun. Wäßriges Alkali greift nicht an.

Phenyl-13-[*lin.*-dibenzo-carbazol]-dichinon-1.6, 7.12 (XIV).

Diese Verbindung entsteht aus der vorigen beim Kochen ihrer Nitrobenzol-Lösung. Rascher tritt die Umwandlung ein, wenn man in Eisessig aufschlämmt und mit wenig Salpetersäure (D. 1.4) erwärmt. Das in bräunlichgelben Flocken sich ausscheidende Reaktionsprodukt wird zuerst mit Eisessig und dann mit Nitrobenzol ausgekocht. Es ist schwefelfrei. Aus Naphthalin krystallisiert die Verbindung in feinen, gelben Nadelchen. Schmilzt über 400°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich.

0.2117 g Sbst.: 0.6015 g CO<sub>2</sub>, 0.0640 g H<sub>2</sub>O. — 0.1361 g Sbst.: 4.5 ccm N (14°, 760 mm).

C<sub>26</sub> H<sub>13</sub> O<sub>4</sub> N. Ber. C 77.41, H 3.25, N 3.47.

Gef. » 77.52, » 3.38, » 3.93.

Gegen heiße Salpetersäure ist die Verbindung beständig. Alkalien lassen sie unangegriffen. Konz. Schwefelsäure nimmt sie mit gelber Farbe auf.

Tetraacetoxy-1.6, 7.12-phenyl-13-[*lin.*-dibenzo-carbazol]  
(Tetraacetat von XV).

In eine heiße Suspension der vorher beschriebenen Verbindung in Essigsäureanhydrid trägt man in kleinen Anteilen Zinkstaub ein, bis alles in Lösung gegangen ist. Das auf Wasserzusatz sich abscheidende Reaktionsprodukt läßt sich durch Umkrystallisieren aus Eisessig reinigen.

Feine, gelbe Krystalle, die bei 275° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol, Benzol und in Toluol schwer, in Benzin, Äther und in Chloroform sehr schwer, in Eisessig und in Nitrobenzol ziemlich leicht löslich.

0.2049 g Sbst.: 0.5376 g CO<sub>2</sub>, 0.0814 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub> H<sub>25</sub> O<sub>8</sub> N. Ber. C 70.95, H 4.39.

Gef. » 71.58, » 4.45.

Die Lösungen der Verbindung zeigen blaugelbe und auf Alkalizusatz grüngelbe Fluorescenz. Durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure erhält man das Dichinon zurück.

Phenyl-13-[*lin.*-dibenzo-carbazol]-chinon-1.6 (XVI).

Das oben beschriebene Carbazol-dichinon wird mit Zinnchlorür-Eisessig im Überschuß auf dem Wasserbade mehrere Stunden erwärmt. Beim



Eingießen in verd. Salzsäure scheiden sich violette Flocken ab, die sich an der Luft in kurzer Zeit orange gelb färben. Sie werden abgesaugt, mit verd. Salzsäure gewaschen, getrocknet und aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Tiefbraune, derbe, glänzende Krystalle, die über  $360^{\circ}$  schmelzen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Die Lösungen zeigen schwache, grünlichgelbe Fluoreszenz.

0.1272 g Subst.: 0.4296 g  $\text{CO}_2$ , 0.0486 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 83.62, H 4.05.

Gef. » 83.59, » 4.28.

[*p*-Chlor-anilino]-2-chlor-3-naphthochinon-1.4.

Wird wie das entsprechende Anilino-chlor-naphthochinon aus *p*-Chlor-anilin und Dichlor-2.3-naphthochinon-1.4 gewonnen. Prismatische, rote Krystalle; Schmp.  $266^{\circ}$ . In Nitro-benzol leicht, in Eisessig und in Xylol schwer, in Alkohol und in Benzol sehr schwer löslich.

0.1392 g Subst.: 0.1271 g AgCl.

$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl}_2$ . Ber. Cl 22.30. Gef. Cl 22.59.

Von dem Chloranilino-chlor-naphthochinon ausgehend, sind die den oben beschriebenen *p*-Thiazin- und Carbazol-Derivaten entsprechenden *N*-[*p*-Chlor-phenyl]-Abkömmlinge gewonnen worden. Die Darstellungsweisen sind die gleichen wie die der halogenfreien Verbindungen; sie werden daher nicht mehr beschrieben. Mit diesen Versuchen bezweckten wir vor allem, die früher gewonnenen analytischen Ergebnisse zu stützen und zu vervollkommen. Aus dem Chlor-Gehalt ließ sich ein Anhalt für die Molekulargröße der Reaktionsprodukte gewinnen.

*p*-Chlorphenyl-14-[*lin.*-dinaphtho-*p*-thiazin]-dichinon-1.6,7.12.

Aus [*p*-Chlor-anilino]-2-mercapto-3-naphthochinon-1.4 und Dichlor-2.3-naphthochinon-1.4. Feine, braune, prismatische Krystalle, die über  $360^{\circ}$  schmelzen. Löslichkeiten wie bei der chlorfreien Verbindung.

0.1535 g Subst.: 0.0447 g AgCl.

$\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{NClS}$ . Ber. Cl 7.55. Gef. Cl 7.68.

*p*-Chlorphenyl-13-[*lin.*-dibenzo-carbazol]-dichinon-1.6,7.12.

Aus der vorher beschriebenen Verbindung mit Salpetersäure oder durch Kochen mit Nitro-benzol. Gelbe Blättchen, die über  $360^{\circ}$  schmelzen. Aus Nitro-benzol umkrystallisierbar.

0.2095 g Subst.: 0.0686 g AgCl. — 0.2239 g Subst.: 0.0739 g AgCl.

$\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{NCl}$ . Ber. Cl 8.10. Gef. Cl 8.13, 8.15.

Tetraacetoxy-1.6,7.12-*p*-chlorphenyl-13-[*lin.*-dibenzo-carbazol].

Durch Reduktion des Dichinons mit Zinkstaub bei Gegenwart von Essigsäure-anhydrid. Kleine, gelbe Krystalle. Schmp. über  $360^{\circ}$ .

0.1637 g Subst.: 0.0361 g AgCl.

$\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{NCl}$ . Ber. Cl 5.81. Gef. Cl 5.44.

*p*-Chlorphenyl-13-[*lin.*-dibenzo-carbazol]-chinon-1.6.

Aus dem Dichinon mit Zinnchlorür-Eisessig gewonnen. Krystallisiert aus Nitro-benzol in braunen, derben Krystallen, die über  $360^{\circ}$  schmelzen. Die braune Hydro-sulfitküpe färbt sich beim Durchleiten von Luft grün; bei weiterer Lufteinwirkung fällt die ursprüngliche Verbindung wieder aus.

0.1291 g Subst.: 0.0460 g AgCl.

$\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}$ . Ber. Cl 8.72. Gef. Cl 8.82.

Diazido-2.3-naphthochinon-1.4 (III).

Zu einer heißen alkohol. Aufschlämmung von Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon fügt man eine konz. Lösung von 1.5 g Natriumazid und erwärmt wenige Minuten auf dem Wasserbad. Der Kolbeninhalt erstarrt zu

einen Brei von großblättrigen, orangegelben Krystallen, die abgesaugt und mit heißem Alkohol und heißem Wasser gründlich ausgewaschen werden. Zur weiteren Reinigung wird in kleinen Anteilen aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 136°. Das Reaktionsprodukt ist halogenfrei.

0.1175 g Sbst.: 34.6 ccm N (14°, 761 mm).

$C_{10}H_4O_2N_6$ . Ber. N 35.01. Gef. N 35.08.

Das Diazid ist gegen Reiben und Stoß unempfindlich. Bei raschem Erhitzen über den Schmelzpunkt verpufft es. Im Vakuum trat schon bei 100° Verpuffung ein. Zugabe eines Tropfens konz. Schwefelsäure bewirkt explosionsartige Zersetzung. Das Derivat ist zu vielen Umwandlungen befähigt, über die später berichtet wird.

#### Acetoxy-2-chlor-3-naphthochinon-1.4.

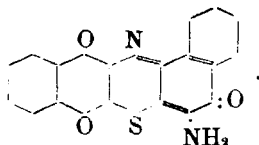
Diese Verbindung wird beim Erhitzen einer alkoholischen Suspension von Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon mit Natriumacetat erhalten. Nachdem eine gelbe Lösung entstanden ist, fällt man das Reaktionsprodukt mit Wasser aus, filtriert es ab und krystallisiert es aus Alkohol um. Feine, gelbe, verfilzte Nadeln, Schmp. 98°. In Benzin und in Benzol leicht löslich, schwerer in Alkohol.

0.1572 g Sbst.: 0.0880 g AgCl.

$C_{12}H_7O_4Cl$ . Ber. Cl 14.15. Gef. Cl 13.85.

Durch Verseifung mit Alkalien geht die Verbindung in Oxy-2-chlor-3-naphthochinon-1.4 über.

Verbindung  $C_{20}H_{10}O_3N_2S$ ,



Durch Kochen einer alkoholischen Suspension von 2 g Amino-2-chlor-3-naphthochinon-1.4 und 2.4 g kryst. Natriumsulfid bereitet man sich zunächst eine Lösung des Amino-2-mercapto-3-naphthochinons-1.4. Diese kocht man nach Zugabe von 2 g Amino-chlor-naphthochinon 1 Stde. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird heiß abfiltriert, mit Alkohol und heißem Wasser ausgewaschen und aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Bräunlichgelbe, derbe Krystalle, über 360° schmelzend. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich.

0.1237 g Sbst.: 0.0800 g  $BaSO_4$ . — 0.1027 g Sbst.: 0.0675 g  $BaSO_4$ . — 0.1710 g Sbst.: 11.2 ccm N (13°, 768 mm).

$C_{20}H_{10}O_3N_2S$ . Ber. S 8.95, N 7.82.

Gef. » 8.88, 9.03, » 7.88.

Gegen Alkali ist die Verbindung sehr beständig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun gefärbt.

Amine, die mit Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon nicht in Reaktion treten: Dazu gehören das  $\alpha$ -Nitranilin,  $\beta$ -Amino-anthrachinon und Amino-2-chlor-3-naphthochinon. Die Versuche wurden unter den verschiedenartigsten Bedingungen vorgenommen, zunächst durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung der Komponenten. Zusätze, wie z. B. Naturkupfer C, Zinkchlorid, Natriumacetat, Natriumäthylat, Pyridin, brachten keinen Nutzen. Auch bei Verwendung von Xylol, Nitro-benzol oder Chinolin als Lösungsmittel ließ sich die Bildung der gewünschten Anilinverbindungen nicht nachweisen. Selbst beim Zusammenschmelzen trat die Reaktion nicht ein.

Versuch zur Kondensation von Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon  
mit Benzol.

Molekulare Mengen des Dichlor-chinons und Aluminiumchlorid wurden in reinem Benzol 3 Stdn. unter Rückflußkühlung erhitzt. Es entwich nur wenig Chlorwasserstoff. Das braune Reaktionsprodukt wurde mit Eisstückchen versetzt, verd. Salzsäure hinzugefügt und das Benzol mit Wasserdampf abgeblasen. Es hinterließ ein teeriger Rückstand, der nach einiger Zeit fest wurde, und aus dem sich der größte Teil des Dichlor-naphthochinons zurückgewinnen ließ. Daneben waren kleine Mengen eines in Benzol sehr leicht mit blutroter Farbe löslichen Stoffes entstanden. Verlängerung der Reaktionsdauer, Verwendung frisch destillierten Aluminiumchlorids ändert nichts an diesem Ergebnis.

Bis-[*o*-nitro-phenylmercapto]-2.3-naphtho-  
chinon-1.4 (I)<sup>19)</sup>.

15.5 g *o*-Nitro-thiophenol ( $\frac{1}{10}$  Mol.) werden mit 11.3 g Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon ( $\frac{1}{20}$  Mol.) und 200 ccm Alkohol  $\frac{1}{2}$  Stde. erhitzt, wobei sich das Reaktionsprodukt als roter, feinkrystalliner Niederschlag abscheidet. Es wird heiß abgesaugt, mehrmals mit siedendem Eisessig ausgezogen und dann aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Feine, zinnoberrote Nadeln; Schmp. 253°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, in Nitro-benzol ziemlich leicht. Wird von Alkalien nicht angegriffen. Aus der tief rotbraun gefärbten Lösung in konz. Schwefelsäure fällt auf Wasserzusatz die unveränderte Verbindung wieder aus.

0.1803 g Sbst.: 0.3796 g CO<sub>2</sub>, 0.0444 g H<sub>2</sub>O. — 0.1655 g Sbst.: 9.40 ccm N (15°, 740 mm). — 0.2653 g Sbst.: 0.2658 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 56.87, H 2.61, N 6.04, S 13.81.  
Gef. » 57.44, » 2.76, » 6.55, » 13.76.

Bis-[*o*-nitro-phenylmercapto]-2.3-dioxy-1.4-naphthalin.

1 Tl. der vorher beschriebenen Verbindung wird mit 4 Tln. Eisessig verrieben und 2 Tle. einer Zinnchlorür-Eisessiglösung (1:3) dazugegeben. Es ist darauf zu achten, daß das Chinon in möglichst fein verteiltem Zustand in Reaktion gebracht wird. Das gelbliche Reaktionsprodukt wird zur Reinigung aus Xylol oder aus Eisessig umkrystallisiert. Feine, fast farblose Nadeln. Schnip. 233°. In Alkohol und in Benzol ziemlich schwer, in Eisessig und Xylol etwas leichter löslich. Wird beim Lösen in konz. Schwefelsäure zum Chinon zurückoxydiert.

0.1789 g Sbst.: 0.1807 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 13.76. Gef. S 13.87.

Diacetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat gewonnen. Aus verd. Eisessig feine Nadeln. Schmp. 217°.

0.1550 g Sbst.: 0.3218 g CO<sub>2</sub>, 0.0464 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 56.71, H 3.29.  
Gef. » 56.64, » 3.35.

Verbindung C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (II)

(Chinondiimid aus Dibenzo-[naphtho-dithiazin-1.2,3.4]).

10 g Bis-[*o*-nitro-phenylmercapto]-naphthochinon (I) wurden in 10 ccm Eisessig fein aufgeschlämmt, 80 ccm Zinnchlorür-Eisessig (1:3) hinzugegeben und das Ganze so lange erhitzt, bis das zuerst entstehende Hydrochinon in Lösung gegangen ist. Die Lösung nimmt dabei eine tief blaugrüne Farbe an. Bereits während des Kochens scheidet sich das

<sup>19)</sup> Dieser Versuch und die folgenden sind von Hrn. F. Redies ausgeführt.

in Eisessig schwer lösliche Doppelsalz der oben genannten Verbindung ab. Es bildet lange Nadeln mit schwarzem Oberflächenglanz. Ist verrieben dunkelgrün. Zur Bereitung der freien Base wird das Zinndoppelsalz mit Alkohol angefeuchtet und nochmals mit verd. Natronlauge ausgekocht, bis der Rückstand zinnfrei ist. Aus Xylol oder aus Pyridin läßt sich das Chinondiimin umkrystallisieren. Prächtige, tiefrote Nadeln. Schmp. liegt über 360°. In Alkohol, Benzol und in Benzin schwer löslich.

0.1148 g Sbst.: 0.3021 g CO<sub>2</sub>, 0.0341 g H<sub>2</sub>O. — 0.1089 g Sbst.: 0.1412 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 71.71, H 3.29, S 17.41.

Gef. » 71.77, » 3.32, » 17.81.

Die Salze der Base lösen sich mit tiefgrüner Farbe. Durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig-Lösung tritt fast völlige Entfärbung ein, und aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten grünlichgelbe Krystalle aus. An der Luft werden sie rasch zum tiefroten Ausgangsprodukt zurückoxydiert. Offenbar liegt in den hellen Krystallen das Dibenzo-[naphtho-di-p-thiazin-1,2,3,4] vor.

[*o*-Nitro-phenylmercapto]-2-anilino-3-naphtho-  
chinon-1,4.

Diese Verbindung entsteht aus dem oben beschriebenen Bis-[*o*-nitro-phenylmercapto]-naphthochinon (I), wenn dieses mit gleichen Teilen Anilin kurze Zeit bis zu dessen Sieden erhitzt wird. Das auf Alkoholzusatz sich ausscheidende Reaktionsprodukt ist ein Gemisch der oben formulierten Verbindung mit *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid. Die Trennung gelingt durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol, in dem das Disulfid schwerer löslich ist als das [Nitro-phenylmercapto]-anilino- $\alpha$ -naphthochinon. Dieses bildet, aus Benzol umkrystallisiert, blaurote Blättchen mit blauvioletter Oberflächenglanz, Schmp. 216°. In Alkohol und in Benzol mittelschwer, in Eisessig leichter, in Xylol leicht löslich.

0.1376 g Sbst.: 0.3315 g CO<sub>2</sub>, 0.0430 g H<sub>2</sub>O. — 0.1835 g Sbst.: 0.1071 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 65.65, H 3.51, S 7.97.

Gef. » 65.72, » 3.50, » 8.02.

Verd. Natronlauge löst die Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Aus der tiefbraunen Lösung fällt beim Ansäuern ein helles, rot gefärbtes Produkt aus, das vom Ausgangskörper verschieden ist. Es wurde noch nicht näher untersucht.

## II. Umwandlungsprodukte des Chloranils (von W. Pense).

Tetra-[*o*-nitro-phenylmercapto]-benzochinon-1,4.

Zu einer siedenden Lösung von 2.46 g Chloranil in 120 ccm Alkohol setzt man 6.2 g *o*-Nitro-thiophenol. Unter lebhafter Reaktion tritt Umsetzung ein und es scheidet sich ein dunkelgefärbtes Produkt aus. Man erhitzt noch 1 Stde., saugt das Reaktionsprodukt aus der heißen Lösung ab, kocht es mehrere Male mit Alkohol und dann mit Xylol aus und krystallisiert schließlich aus Nitrobenzol um. Bräunlichgelbe, stäbchenförmige Krystalle, die beim Erhitzen heftig verpuffen<sup>20)</sup>; in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

0.2291 g, 0.2204 g Sbst.: 0.4237 g, 0.4085 g CO<sub>2</sub>, 0.0574 g, 0.0580 g H<sub>2</sub>O. — 0.1616 g Sbst.: 11.2 ccm N (18°, 759 mm). — 0.1446 g Sbst.: 0.1850 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>30</sub>H<sub>16</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>. Ber. C 50.00, H 2.24, N 7.78, S 17.80.

Gef. » 50.46, 50.56, » 2.80, 2.94, » 8.12, » 17.57.

<sup>20)</sup> Läßt sich trotzdem nach Dennstedt gefahrlos verbrennen, wenn man mit viel Quarzsand mischt.

Von alkohol. Kali und von konz. Schwefelsäure wird die Tetranitroverbindung nur schwer angegriffen. Kocht man ihre Nitrobenzol-Lösung längere Zeit, dann tritt eine Umwandlung ein. Es scheidet sich ein deutlich gefärbtes, in Nitro-benzol nunmehr sehr schwer lösliches Produkt aus, das den Analysenwerten nach aber die gleiche empirische Formel hat, wie die Ausgangsverbindung.

In Anilin löst sich die Tetranitroverbindung auf; sie bleibt dabei aber nicht unverändert, zwei Nitrophenylmercapto-Reste werden durch Anilin-Reste verdrängt.

Es ist uns nicht gelungen, durch Einwirkung von 2 Mol. Nitro-phenylmercaptan auf 1 Mol. Chloranil die Bildung eines Dichlor-bis-[o-nitro-phenylmercapto]-benzochinons zu bewirken. Jedenfalls ließ sich aus dem Gemisch des Reaktionsprodukts nur eine Verbindung in verhältnismäßig guter Ausbeute rein gewinnen, die den Ergebnissen der Analysen nach ein Chlor-tris-[o-nitro-phenylmercapto]-benzochinon<sup>21)</sup> vorstellt. Das ist sehr merkwürdig im Hinblick auf das Verhalten des Chloranils gegen Amine, Alkalien und andere Agenzien; in diesen Fällen besteht das Ergebnis bekanntermaßen in dem Ersatz zweier *p*-ständiger Chloratome.

#### Dianilino-2.5-bis-[o-nitro-phenylmercapto]-3.6-benzochinon-1.4.

Eine Lösung des vorher beschriebenen Tetra-[o-nitro-phenylmercapto]-chinons in Anilin kocht man einige Minuten, bis eine klare, rein rote Lösung entstanden ist. Beim Erkalten krystallisiert das leuchtend gelbrote Reaktionsprodukt in derben Kryställchen aus, das zur Reinigung nochmals aus Nitro-benzol oder aus Anilin umkrystallisiert wird. Schmp. liegt über 360°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

0.1817 g, 0.1571 g Sbst.: 0.3836 g, 0.3322 g CO<sub>2</sub>, 0.0559 g, 0.0482 g H<sub>2</sub>O. — 0.1417 g Sbst.: 11.8 ccm N (18°, 740 mm). — 0.1524 g Sbst.: 0.1124 g Ba SO<sub>4</sub>.

C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 60.39, H 3.38, N 9.40, S 10.75.

Gef. » 57.60, » 3.44, 3.43, » 9.73, » 10.13.

Die Ergebnisse der Analysen sind nicht befriedigend. Trotzdem lassen sie die Art der eingetretenen Umwandlung sicher erkennen.

In verd. alkohol. Kali löst sich die Verbindung leicht auf. Aus der roten Lösung wird sie beim Ansäuern wieder unverändert gefällt. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelviolettfärbt.

#### Dichlor-2.5-diazido-3.6-benzochinon-1.4 (IV).

Zur heißen Lösung von 2.4 g ( $\frac{1}{100}$  Mol.) Chloranil in Eisessig gibt man die konz. wäßrige Lösung von 2.6 g ( $\frac{4}{100}$  Mol.) Natriumazid. Es scheidet sich das zinnoberrote Reaktionsprodukt in derben, prismatischen Kryställchen aus. Ausbeute 1.8 g. In Alkohol und in Eisessig ist das Diazid kaum löslich, in Xylol ziemlich leicht, aber nicht unzersetzt. Beim Erhitzen verpufft das Diazid sehr heftig, ohne vorher zu schmelzen. Gegen Stoß und Schlag ist es unempfindlich.

Daß wirklich das Dichlor-diazido-benzochinon vorliegt, geht daraus hervor, daß es mit Natriumsulfid glatt in das Dichlor-2.5-diamino-3.6-benzochinon-1.4 übergeführt wird. Zur alkohol. Aufschlammung von 1 g Dichlor-diazido-chinon gibt man langsam die kalte wäßrige Lösung von 5 g Natriumsulfid. Unter starker Stickstoff-Entwicklung geht die Reduktion vor sich. Es bildet sich ein dunkelgefärbtes, etwas schmieriges Reaktionsprodukt, das sich aus Nitro-benzol umkrystallisieren läßt. Man erhält so schöne, rotbraune Kryställchen, die mit dem aus Chloranil vergleichsweise dargestellten Dichlor-diamino-benzochinon identisch sind.

<sup>21)</sup> Pense, Dissertat., Braunschweig 1922.

Wenn man umgekehrt das Diazid in die Natriumsulfid-Lösung einträgt und nach Beendigung der Stickstoff-Entwicklung noch einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, so entweicht Ammoniak. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle sind chloranilsaures Natrium.

Wird die Diazidoverbindung mit Anilin erwärmt, bis die Stickstoff-Entwicklung aufhört, dann bildet sich in der Hauptsache das Dianilino-3,6-dichlor-2,5-benzochinon. Nebenher entsteht in geringer Menge ein blauschwarzes Produkt, das noch Halogen enthält und beim Erhitzen verpufft. Dianilino-dichlor-*p*-benzochinon tritt mit Natriumazid nicht in Reaktion.

#### Tetraazido-benzochinon-1,4 (V).

Zur alkohol. Suspension des Dichlor-diazido-benzochinons gibt man Natriumazid im Überschuß und erwärmt vorsichtig im Wasserbad. Das rote Diazid geht in Lösung und diese färbt sich dunkel. Stickstoff-Entwicklung muß möglichst vermieden werden. Aus der dunklen, abfiltrierten Lösung scheiden sich bald prächtige, bräunlichgelbe Krystalle mit blauschwarzem Oberflächenglanz in Form von flachen Prismen aus, die nunmehr in Alkohol schwer löslich sind, sich beim Erwärmen damit aber zersetzen. Die Verbindung ist halogenfrei und außerordentlich explosiv, es liegt also allem Anschein nach das Tetraazid vor.

Einige winzige Krystalle, auf dem Platinblech in die Flamme gebracht, explodieren mit scharfem Knall, und das Blech wird stark verbogen. Auf Reiben und Schlag erfolgt heftige Explosion.

Auch im übrigen ist die Verbindung sehr zersetzlich. Versucht man, sie in irgend einem Lösungsmittel zu lösen, so entweicht Stickstoff. Sehr lebhaft Stickstoff-Entwicklung tritt auf Zugabe von Natriumsulfid ein. In Natronlauge löst sie sich unter Abgabe von Stickstoff mit gelber Farbe. Auch beim Eintragen in konz. Schwefelsäure entweicht Stickstoff; es hinterbleibt eine grüne Lösung.

### 193. K. Fries und H. Ehlers:

#### Über die Autoxydation des Aceto-1-naphthols-2.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 3. April 1923.)

Vor einem Jahre haben Fries und Leue<sup>1)</sup> über die eigenartigen Ergebnisse einer Autoxydation berichtet, der alkalische Lösungen des Aceto-2-naphthols-1 anheimfallen, wenn die Menge des Alkalis eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Wir fanden, daß das isomere Aceto-1-naphthol-2 unter denselben Bedingungen und den gleichen Erscheinungen ebenfalls der Autoxydation unterliegt. Ein Überschuß von Alkali verhindert auch hier die Oxydation vollständig.

Das Ergebnis der Autoxydation entspricht ganz dem im ersten Falle gewonnenen. Neben Essigsäure entsteht eine rote Verbindung  $C_{22}H_{12}O_4$ , die mit der aus Aceto-2-naphthol-1 entstehenden isomer ist. Da sie synthetisch aus Benzo-4,5-cumaranon-3 (I) und Oxy-2-naphthochinon-1,4-anil-4 (II) zu gewinnen ist, so folgt, daß in ihr das [Benzo-4,5-cumaron]-2-[oxy-3'-naphthalin]-1-indolignon (III) vorliegt.

<sup>1)</sup> B. 55, 753 [1922].