

Verseifung den rohen Ausgangskörper zurückliefert, ist zweifellos das der Carb-  
äthoxyverbindung entsprechende Monoacetat.

**Versuche zur Oxydation des Brom-4-aceto-2-naphthols-1.**

1. Das Brom-acetonaphthol wurde in einer aus der äquivalenten Menge Natriumhydroxyd und 25 Tln. Wasser bereiteten Natronlauge gelöst und in die auf dem Wasserbade erwärmte Lösung 1 Stde. Sauerstoff eingeleitet. Die Lösung behält ihre gelbe Farbe und beim Ansäuern fällt die Acetoverbindung unverändert wieder aus.

2. Zu einer Lösung von 0.5 g Brom-acetonaphthol in 10 ccm Eisessig wurden 2 g Bleidioxyd gegeben, und das Ganze wurde 1 Stde. gekocht. Nach dem Abfiltrieren des Dioxyds und Fällen mit Wasser wird die Verbindung unverändert zurückgehalten. Führt man den Versuch in Benzol-Lösung aus, so ändert sich nichts an dem Ergebnis.

3. Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Eisessig-Lösung der Brom-aceto-Verbindung wird mit einigen Tropfen Salpetersäure ( $D = 1.5$ ) versetzt. Man läßt die infolge der Reaktionswärme steigende Temperatur  $40^\circ$  nicht überschreiten. Beim Abkühlen scheidet sich das Reaktionsprodukt ab; es wird durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt; Gelbe Nadeln, Schmp.  $159^\circ$ . Es ist das bereits von P. Friedländer beschriebene Nitro-4-aceto-2-naphthol-1 entstanden.

Brom-4-äthyl-2-naphthol-1 geht unter den gleichen Bedingungen in Äthyl-2-naphthochinon-1,4 über.

**194. K. Fries und H. Ehlers:**

**Über indigoide Verbindungen aus Oxy-3-naphthochinon-1,4-anil-4 und Benzo-cumaranonen oder Oxy-thionaphthen.**

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

(Eingegangen am 3. April 1923.)

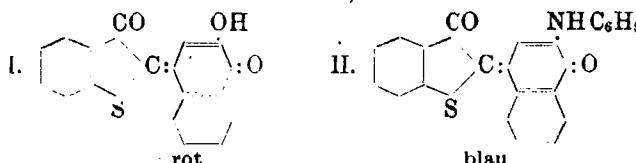
Stellt man die bei der Autoxydation alkalischer Lösungen von Aceto-2-naphthol-1 und Aceto-1-naphthol-2 entstehenden roten Verbindungen  $C_{22}H_{12}O_4$  synthetisch aus Benzo-4,5- oder Benzo-6,7-cumaranon-2 und Oxy-3-naphthochinon-1,4-anil-4 dar<sup>1</sup>), so bilden sich nebenher stets geringe Mengen einer blauen und einer grünen Verbindung. Wir sind den Ursachen dieser Erscheinung nachgegangen, und es ist uns gelungen, sie aufzuklären. Dabei kam uns die Beobachtung zu-statten, daß auch bei der Umsetzung von Oxy-3-thionaphthen und dem Oxy-naphthochinon-anil neben dem Thionaphthen-2-[oxy-3'-naphthalin]-1'-indolignon (I)<sup>2</sup>) ein blaues und ein blau-grünes Reaktionsprodukt nachweisbar sind. Man durfte annehmen, daß es sich um gleichartige Vorgänge handelt.

Auf der Suche nach einer Deutung des Befundes, daß die Kondensationen von Oxy-thionaphthen oder Benzo-cumaranonen mit dem Oxy-naphthochinon-anil nicht einheitlich vor sich gehen, brachte uns eine

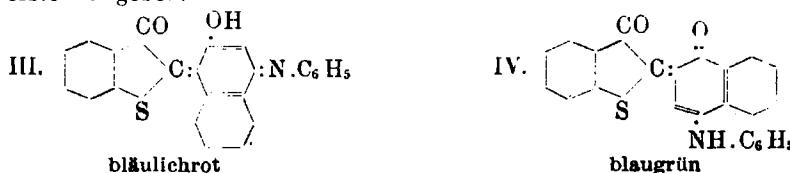
<sup>1)</sup> Fries und Leue, B. 55, 753 [1922] und voranstehende Mitteilung.

<sup>2)</sup> Benennung nach P. Friedländer, B. 42, 1059 [1909]. Diese Verbindung ist zuerst von F. Sachs und L. Ohlom aus Naphthochinon-1,2-sulfonsäure-4 und Oxy-thionaphthen erhalten worden, B. 47, 955 [1914]. Sie ist ferner erwähnt im D. R. P. 286 151, Kl. 22e (Kalle & Co.), Frdl. XII, 277. Vergl. auch P. Friedländer, Z. Ang. 35, 340 [1922].

weit zurückliegende Beobachtung Zinckes<sup>3)</sup> auf den richtigen Weg. Danach erleidet der Methyläther des Oxy- $\alpha$ -naphthochinon-anils beim Erhitzen seiner Lösungen Zersetzung, und ein Produkt dieses Vorganges ist das Anilino-3-naphthochinon-1.4-anil-4. Die Reaktion ist nicht auf den Methyläther beschränkt. Man findet sie bei dem Acetat und der Carbäthoxyverbindung wieder und, wenn auch langsam verlaufend, bei der Oxyverbindung selbst. Das bei der Kombination von Oxy-thionaphthen und Oxy- $\alpha$ -naphthochinon-anil in Eisessig-Lösung nebenbei entstehende blaue Reaktionsprodukt ist nun nichts anderes als die aus Oxy-thionaphthen und Anilino- $\alpha$ -naphthochinon-anil<sup>4)</sup> leicht zu erhaltende Verbindung  $C_{24}H_{15}O_2NS$ , der die Formel II zukommt, weil sie durch alkohol. Kali in Anilin und die Verbindung I zerlegt wird und umgekehrt aus dieser mit Anilin entsteht<sup>5)</sup>.



Eine der blauen Verbindung II isomere rote wurde uns durch einen Zufall in die Hände gespielt. Bei einem Versuche, das Oxy- $\alpha$ -naphthochinon-anil mit Oxy-thionaphthen in Eisessig-Lösung unter Zugabe von Essigsäure-anhydrid zu kuppeln, wurde infolge eines Versehens statt Eisessig Alkohol verwandt. Unter diesen eigenartigen Bedingungen erfolgt die Kondensation nicht unter Austritt von Anilin, sondern von Wasser. Dem in schönen roten Blättchen krystallisierenden Reaktionsprodukt  $C_{24}H_{15}O_2NS$  ist von den beiden zur Wahl stehenden Formeln III und IV die erste zu geben.



Die zweite (IV) kommt darum nicht in Betracht, weil sie mit Bestimmtheit der oben erwähnten blau-grünen Verbindung zugeteilt werden kann<sup>6)</sup>. Diese entsteht nämlich in guter Ausbeute durch Kondensation von Oxy-thionaphthen mit Methoxy-2-naphthochinon-1.4-anil-4<sup>7)</sup>. Hierbei wird nicht, was von vornherein anzunehmen war, Anilin abgespalten, sondern Methylalkohol. Daß neben der grünen Verbindung (IV) die isomere blaue (II) in geringer Menge auftritt, ist nach dem oben über die Zersetzung der Methoxyverbindung Gesagten nicht verwunderlich.

3) B. 15, 282 [1892].

4) Patentanmeldung K. 58201, Kl. 22e (Kalle & Co.). Unsere Ergebnisse waren gewonnen, als uns diese Anmeldung in die Hände kam. Den Anlaß zu unseren Versuchen gaben die Beobachtungen von Fries und Leue, B. 35, 753 [1922].

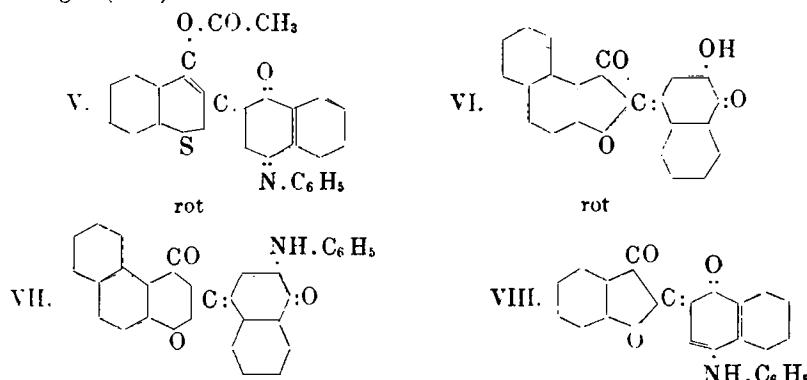
5) Frdl. XII, 277 (Kalle & Co.).

6) Sie wird mit einer von P. Friedländer (a. a. O.) erwähnten Verbindung identisch sein, die aus  $\alpha$ -Naphthochinon-anil und Oxy-thionaphthen entsteht.

7) Versuche zur Synthese des Methyläthers der roten, durch Autoxydation aus Aceto-2-naphthol-1 entstehenden Verbindung  $C_{22}H_{12}O_4$  (Fries und Leue, a. a. O.)

Mit der Formel IV für das blau-grüne Kondensationsprodukt steht auch der Verlauf der Spaltung in Einklang, die es beim Erhitzen mit Anilin erleidet. Neben Oxy-thionaphthen, das mit Anilin weiter in Reaktion tritt, entsteht das Anilino-3-naphthochinon-1,4-anil-4. Die Kondensation und die Spaltung führen demnach beide zu dem Ergebnis, daß der Eingriff des Oxy-thionaphthens im Naphthochinon-Molekül in der 3-Stellung erfolgt ist. Auffällig ist der Befund, daß die blau-grüne Verbindung ein hellrotes, leicht verseifbares Acetat bildet. Durch die Acetylierung allein kann dieser Farbenumschlag nicht zustande kommen, eine Konstitutionsänderung muß damit Hand in Hand gehen. Dem Acetat wird die Formel V zukommen.

Wird in den oben angeführten Beispielen das Oxy-thionaphthen durch eines der Benzo-cumaranone ersetzt, so bleiben die Ergebnisse im großen und ganzen dieselben. In der aus Benzo-4,5-cumaranon-2 und Oxy-2-naphthochinon-1,4-anil-4 neben dem [Benzo-4,5-cumaron]-2-[oxy-3'-naphthalin]-1'-indolignon (VI) entstehenden blauen Verbindung liegt ein Abkömmling dieses Indolignons, die Anilino-verbindung VII, vor und in dem sich gleichzeitig bildenden grünen Reaktionsprodukt der [Benzo-4,5-cumaron]-2-[anilino-4'-naphthalin]-2'-indigo (VIII).

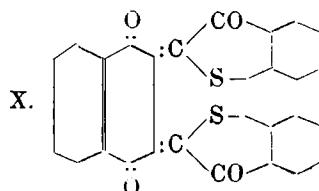
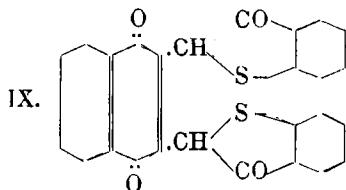


Die blaue Verbindung VII verdankt ihre Bildung wieder dem durch Zersetzung des Methoxy- $\alpha$ -naphthochinon-anils entstandenen Anilino- $\alpha$ -naphthochinon-anil, aus dem sie durch Kupplung mit Oxy-thionaphthen leicht hervorgeht, während die Entstehung der grünen Verbindung wieder dem Umstande zuzuschreiben ist, daß bei der Umsetzung des Oxy- $\alpha$ -naphthochinon-anils mit Oxy-thionaphthen nicht nur die Anil-, sondern auch die Oxygruppe, diese aber weit langsamer, in Reaktion tritt. Ersetzt man das Oxy- $\alpha$ -naphthochinon-anil durch seinen Methylläther oder sein Acetat, so wird die Bildung der grünen Verbindung zur Hauptreaktion. Es ist recht auffällig, daß dieses grüne Kondensationsprodukt im Gegensatz zu dem aus Oxy-thionaphthen erhaltenen, ähnlich konstituierten (IV) sich weder acetylieren, noch mit Anilin spalten läßt. Ein Analogon der Verbindung III ließ sich mittels Benzo-cumaranons nicht gewinnen.

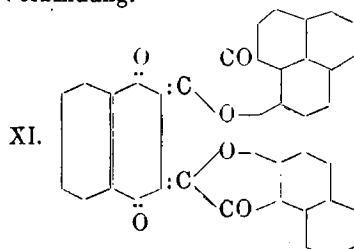
gaben uns Anlaß zur Verwendung des Methoxy-2-naphthochinon-1,4-anils-4 für Kupplungen der hier beschriebenen Art und führten so zur Aufklärung über die Natur der grünen Kondensationsprodukte.

Das Ergebnis der Einwirkung von Oxy-thionaphthen und von Cumaranon auf Methoxy- $\alpha$ -naphthochinon-anil besteht in dem Austausch der Methoxygruppe gegen den Rest der Einwirkungsprodukte<sup>8)</sup>. Die Frage lag nahe, ob das Dichlor-2.3-naphthochinon-1.4 nicht in ähnlicher Weise wie die Methoxyverbindung reagieren könnte. Das ist in der Tat der Fall, die Umsetzung hat wieder den Ersatz des Halogens zur Folge. Überraschend ist es nur, daß beide Halogenatome anscheinend gleich rasch ausgetauscht werden. Auf keine Weise ist es uns gelungen, die Reaktion so zu leiten, daß es bei der Verdrängung eines Chloratoms verbleibt.

Wird die Umsetzung des Dichlor-naphthochinons mit Oxy-thionaphthen in Eisessig-Lösung vorgenommen, so verläuft sie nur langsam und unvollkommen. In alkohol. Lösung und bei Anwesenheit von wenig Alkali hingegen geht sie außerordentlich schnell vor sich. Hält man hierbei den Luftsauerstoff fern, so entsteht zunächst eine klare, braunrote Lösung, die ein Alkalosalz des primär gebildeten Reaktionsproduktes enthält. Diesem wird man die Formel IX geben müssen oder eine davon hergeleitete enolartige. Es selbst vermochten wir bisher nicht rein zu erhalten, sondern nur sein Oxydationsprodukt, das sich bei Luftzutritt zur alkalischen Lösung sofort als dunkelviolettes Pulver abscheidet und aus Nitro-benzol in prächtigen, fast schwarz erscheinenden Nadeln krystallisiert. Für dieses kommt nur die Formel X in Frage; es liegt in ihm eine zweifach indigoide Verbindung vor. Damit stimmen die analytischen Werte und auch das Verhalten gut überein. Gegen Alkali, auch alkoholisches, ist die Verbindung sehr widerstandsfähig. Mittels Hydrosulfits läßt sie sich leicht verküpen. Neigung, auf die tierische oder pflanzliche Faser aufzuziehen, ist aber nur in geringen Grade vorhanden.



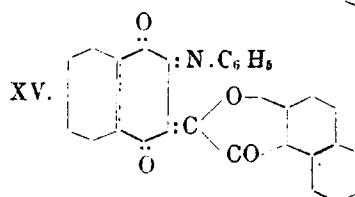
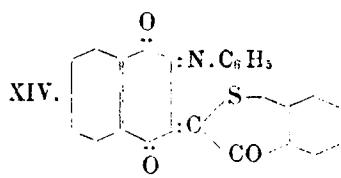
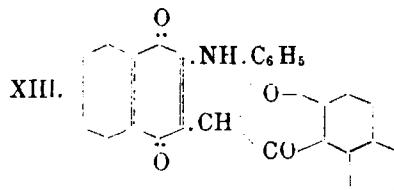
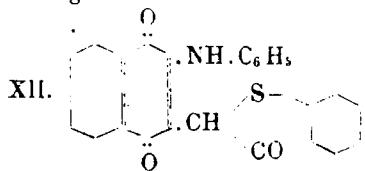
Aus Dichlor-naphthochinon und Benzo-4.5-cumaranon-2 entsteht unter ähnlichen Bedingungen und Erscheinungen eine durch Formel XI wiederzugebende rote Verbindung.



Auch Anilino-2-chlor-3-naphthochinon-1.4 tritt mit Oxy-thionaphthen und Benzo-cumaranon derart in Reaktion, daß ein Austausch des

<sup>8)</sup> Wie wir uns den Reaktionsverlauf in Wahrheit vorstellen, ist aus der vorhergehenden Mitteilung von Fries und Ochwat (S. 1291) zu ersehen.

Halogens stattfindet. Wiederum entstehen zuerst alkali-lösliche Verbindungen, aus deren Lösungen durch Sauerstoff leuchtend rot gefärbte Oxydationsprodukte abgeschieden werden. Gibt man den alkali-löslichen, primären Reaktionsprodukten die Formeln XII und XIII, so kommen für die durch Oxydation entstehenden roten Verbindungen nur die Formeln XIV und XV in Frage.



Wenn auch die analytischen Ergebnisse, vor allem die Werte für Wasserstoff, hiermit gut übereinstimmen, so sind doch Zweifel vorhanden, ob das Richtige damit getroffen ist. Die roten Verbindungen lösen sich in heißem alkohol. Kali, ohne dabei eine Veränderung zu erleiden. Es ist nicht recht zu verstehen, wie dies bei einem Gebilde möglich sein soll, dem die Formel XIV oder XV zukommt. Ohne weiteres erklärlich wäre es bei Annahme der Formeln XII und XIII; es bliebe dann aber die Frage, welcher Art die primären Produkte der Reaktion sind. Wir hoffen, bei der Fortsetzung dieser Untersuchungen hierüber Auskunft zu erhalten.

#### Beschreibung der Versuche.

##### I. Kondensation von Oxy-3-thionaphthen mit Oxy-2-naphthochinon-1,4-anil-4.

Thionaphthen-2-[oxy-3'-naphthalin]-1'-indolignon (I).

Eine Lösung von 1.5 g Oxy-thionaphthen und 2.5 g Oxy- $\alpha$ -naphthochinon-anil (Anilido- $\beta$ -naphthochinon) in 100 ccm Eisessig wird 10 Min. gekocht. Die auf 50° abgekühlte Lösung filtriert man von den ausgeschiedenen roten Krystallen, in denen Thioindigo-Rot vorliegt, ab und versetzt sie mit Wasser. Das sich ausscheidende Reaktionsprodukt wird durch Ausziehen mit verd. Natronlauge von den Ausgangsverbindungen befreit, mit wenig Eisessig ausgekocht und danach aus Nitro-benzol umkristallisiert. Rote Nadeln vom Schmp. 224°, identisch mit der auf andere Weise bereits von F. Sachs und nach einem D. R. P. von Kalle & Co., Biebrich<sup>9</sup>), gewonnenen, in der Überschrift bezeichneten Verbindung C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S. Die Ausbeute betrug im Mittel nur 0.15 g.

Auch in alkohol. Lösung ließ sich die Kondensation mittels Salzsäure bewerkstelligen. Bessere Ausbeuten wurden hierbei nicht erzielt.

Thionaphthen-2-[oxy-2'-naphthalin]-1'-indolignon-anil-4' (III).

Ein Gemisch von 1 Tl. Oxy-thionaphthen, 2 Tl. Anilino- $\beta$ -naphthochinon, 50 Tl. Alkohol und 5 Tl. Essigsäure-anhydrid wird

<sup>9</sup>) a. a. O.

3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Schon nach kurzer Zeit färbte sich die Flüssigkeit dunkler, und langsam beginnt die Abscheidung des Reaktionsproduktes. Dieses wird nach dem Erkalten der Lösung abfiltriert und mit kochendem Alkohol ausgezogen. Thioindigo, der in kleiner Menge nebenher entstanden ist, bleibt ungelöst. Der aus dem Alkohol beim Erkalten sich ausscheidende Körper wird zur Reinigung nochmals aus Alkohol umkristallisiert. Dunkelrote Blättchen, Schmp. 242°. Schwer löslich in Benzol, Eisessig, Alkohol, leichter in Nitro-benzol. Ausbeute 20%.

0.1401 g Sbst.: 0.3878 g  $\text{CO}_2$ , 0.0483 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1878 g Sbst.: 6.2 ccm N (140, 756 mm).  
 $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NS}$ . Ber. C 75.58, H 3.93, N 3.68.  
 Gef. » 75.51, » 3.86, » 3.91.

Von Natronlauge allein wird die Verbindung nicht angegriffen. Fügt man aber Alkohol hinzu, dann löst sie sich mit dunkelblauer Farbe. Aus dieser Lösung fällt beim Ansäuern die ursprüngliche Verbindung wieder aus. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig braun gefärbt. Beim Kochen einer Nitrobenzol-Lösung der Verbindung tritt, besonders rasch wenn Feuchtigkeit zugegen ist, Zersetzung ein. Dabei entsteht Thioindigo.

In dem rohen Reaktionsprodukt findet sich neben der hier beschriebenen Verbindung und etwas Thioindigo in kleiner Menge eine ihr isomere, die blau ist und bei 234° schmilzt. Sie ist in Alkohol noch schwerer löslich als die rote, wodurch ihre Abtrennung möglich wird. In ihr liegt die im folgenden Abschnitt zuerst beschriebene Verbindung vor.

## II. Kondensation von Oxy-3-thionaphthen mit Anilino-2-naphthochinon-1'--anil-4.

Thionaphthen-2-[anilino-3'-naphthalin]-1'-indolignon (II)<sup>10)</sup>.

Zu einer heißen Lösung von 2.1 g Anilino-naphthochinon-anil in 25 ccm Eisessig setzt man 1 g Oxy-thionaphthen und kocht 1 Stde. Die tiefrote Farbe der Flüssigkeit geht bald in eine tiefblaue über, und das Reaktionsprodukt scheidet sich in Krystallen aus. Nach dem Erkalten filtriert man es ab und reinigt es durch Umkristallisieren aus Eisessig. Feine, lange, tiefblaue Nadeln, Schmp. 234°. In Alkohol sehr schwer, in Eisessig und in Benzol schwer, in Nitro-benzol leichter löslich. Ausbeute 0.9 g.

0.1269 g Sbst.: 0.3526 g  $\text{CO}_2$ , 0.0437 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2003 g Sbst.: 6.6 ccm N (130, 743 mm).  
 — 0.1637 g Sbst.: 0.1020 g  $\text{BaSO}_4$ .  
 $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NS}$ . Ber. C 75.58, H 3.93, N 3.68, S 8.39.  
 Gef. » 75.78, » 3.85, » 3.85, » 8.55.

Die Lösung der Verbindung in konz. Schwefelsäure ist tiefgrün gefärbt. Durch kalte Natronlauge wird sie nicht angegriffen. Heiße alkohol. Lauge bewirkt unter Abspaltung von Anilin den Ersatz der Anilino- gegen die Oxygruppe; es entsteht die oben beschriebene Verbindung  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$  vom Schmp. 224°. Beim Kochen mit Mineralsäuren in Eisessig-Lösung tritt die gleiche Spaltung ein.

Umgekehrt lässt sich aus der roten Verbindung  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$  mit Anilin die blaue Anilinoverbindung gewinnen<sup>11)</sup>.

0.2 g der Oxyverbindung werden mit 20 ccm Alkohol, 2 ccm Anilin und etwas wasserfreiem Chlorzink versetzt und die Mischung 1 Stde. gekocht.

<sup>10)</sup> Durch Patentanmeldung K. 58201, Kl. 22e (Kalle & Co.) bereits bekannt.  
 Nach Frdl. XII, 277 aus Verbindung I und Anilin zu erhalten (Kalle & Co.).

<sup>11)</sup> Kalle & Co., a. a. O.

Die dunkelgefärbte Lösung versetzt man mit verd. Salzsäure und krystallisiert das ausgeschiedene Reaktionsprodukt aus Eisessig um. Man erhält so die blauen Nadeln der Verbindung  $C_{24}H_{15}O_2NS$  vom Schmp.  $234^\circ$ .

III. Kondensation des Oxy-thionaphthens mit Methoxy-2-naphthochinon-1.4-anil-4.

Methoxy-2-naphthochinon-1.4-anil-4.

Diese Verbindung ist bereits von Zincke<sup>12)</sup> beschrieben, der sie aus dem Silbersalz des Oxy-2-naphthochinon-1.4-anils-4 mit Jod-methyl gewonnen hat. Leichter lässt sie sich aus dem Natriumsalz mit Dimethylsulfat darstellen.

Eine Lösung von 1 Tl. Oxy-naphthochinon-anil in 5 Tln. Natronlauge (2-n.) und 10 Tln. Wasser versetzt man mit  $\frac{1}{2}$  Tl. Dimethylsulfat und bringt 2 Stdn. auf die Schüttelmaschine. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. fügt man nochmals  $\frac{1}{2}$  Tl. Natronlauge und  $\frac{1}{3}$  Tl. Dimethylsulfat hinzu und wiederholt das zweimal. Der ausgeschiedene Methyläther wird abfiltriert und solange mit verd. Natronlauge ausgewaschen, bis die Flüssigkeit nahezu farblos abläuft. Zur Reinigung wird mit Wasser nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 80—85 %. Aus den alkalischen Filtraten wird durch Ansäuern unveränderte Oxyverbindung zurückgewonnen.

Thionaphthen-2-[anilino-4'-naphthalin]-2'-indigo (IV)<sup>13)</sup>.

1.84 g Oxy-thionaphthen und 3 g des vorher beschriebenen Methoxy-naphthochinon-anils werden in 56 ccm Eisessig eingetragen und dann wird das Ganze 5 Min. gekocht. Die tief blaugrün gefärbte Lösung wird mit Wasser versetzt, das sich ausscheidende Reaktionsprodukt abfiltriert und mehrmals mit Methylalkohol ausgekocht. Zur völligen Reinigung führt man die blaugrüne Verbindung in ihr unten beschriebenes rotes Acetat über, das sich durch Umkrystallisieren leichter von Nebenbestandteilen befreien lässt als die freie Verbindung. Schlämmt man es in 20 Tln. Alkohol auf, setzt 1 Tl. Natronlauge (2-n.) zu und kocht 5 Min., dann ist die Verseifung beendet. Den blaugrünen Farbstoff krystallisiert man am besten aus Nitro-benzol um. Grünblaue, oft bronzeglänzende Nadeln, Schmp. gegen  $224^\circ$  unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, mäßig in Eisessig und in Benzol, ziemlich leicht in Nitro-benzol. Ausbeute 20 %.

0.1459 g Sbst.: 0.4028 g  $CO_2$ , 0.0548 g  $H_2O$ . — 0.1248 g Sbst.: 4.2 ccm N (13°, 741 mm).  
— 0.2469 g Sbst.: 0.1534 g  $BaSO_4$ .

$C_{24}H_{15}O_2NS$ . Ber. C 75.58, H 3.93, N 3.68, S 8.39.  
Gef. » 75.31, » 4.16, » 3.92, » 8.53.

In Natronlauge löst sich die Verbindung nach Zugabe einiger Tropfen Alkohol mit grüner Farbe. Säuren fällen aus dieser Lösung die ursprüngliche Verbindung wieder aus. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellgrün gefärbt.

Dem rohen, blaugrünen Farbstoff, wie er unmittelbar durch Kondensation erhalten wird, ist eine rein blaue Verbindung beigemengt, die sich durch häufige fraktionierte Krystallisation aus Alkohol abtrennen lässt. In ihr liegt die oben beschriebene Anilinoverbindung  $C_{24}H_{15}O_2NS$  vom Schmp.  $234^\circ$  vor. Die Erklärung für ihr Entstehen wurde in der Einleitung gegeben.

<sup>12)</sup> B. 15, 282 [1882].

<sup>13)</sup> Von P. Friedländer, a. a. O., aus  $\alpha$ -Naphthochinon-anil und Oxy-thionaphthen dargestellt.

Spaltung durch Anilin: 1 Tl. des grünen Farbstoffs wird mit 10 Tln. Anilin 3 Stdn. gekocht. Die grüne Farbe der Lösung macht allmählich einer roten Platz. Man fügt nun Eisessig hinzu und fällt die Reaktionsprodukte mit Wasser aus. Den beim Verreiben und Auswaschen mit kaltem Alkohol verbleibenden roten Rückstand krystallisiert man aus Alkohol um und erhält so rote, prismatische Krystalle, die sich als Anilino-2-naphthochinon-1.4-anil-4 erweisen.

[Acetoxy-3-thionaphthetyl]-2-naphthochinon-1.4-anil-4 (V).

Das bei der Darstellung der vorher beschriebenen Verbindung zunächst erhaltene rohe Kondensationsprodukt wird mit 15 Tln. Essigsäure-anhydrid und 1 Tl. wasserfreiem Natriumacetat gemischt und das Ganze dann solange im Sieden gehalten, bis die grüne Farbe der Lösung verschwunden und eine rein rote an ihre Stelle getreten ist. Das mit Wasser fällbare Reaktionsprodukt wird einmal aus Eisessig und zweimal aus Alkohol, unter Zusatz von Tierehle, umkristallisiert. Hellrote, glänzende Nadeln; Schmp. 174°. In Alkohol und in Eisessig ziemlich leicht löslich.

0.1228 g Sbst.: 0.3326 g CO<sub>2</sub>, 0.0442 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>S</sub>. Ber. C 73.76, H 4.01.

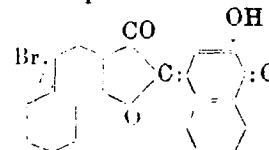
Gef. » 73.88, » 4.03.

Die grüne Lösung in konz. Schwefelsäure enthält nicht mehr das Acetat, sondern sein Verseifungsprodukt. Leicht tritt auch beim Kochen mit alkohol. Natronlauge Verseifung ein.

#### IV. Kondensation von Benzo-cumaranonen mit $\beta$ -Naphthochinon oder Oxy-3-naphthochinon-1.4-anil-4.

Über das Kondensationsprodukt aus Benzo-3.5-cumaranon-3 und  $\beta$ -Naphthochinon oder Anilino- $\beta$ -naphthochinon ist bereits in der vorhergehenden Abhandlung berichtet worden. Im Folgenden wird das mit Benzo-6.7-brom-5-cumaranon-3<sup>14)</sup> entstehende Reaktionsprodukt beschrieben.

[Benzo-6.7-brom-5-cumaron]-2-oxy-3'-naphthalin]-1'-indolignon.



1.7 g Brom-benzo-cumaranon und 1.8 g Anilino- $\beta$ -naphthochinon werden in 50 ccm Eisessig aufgenommen, und die Lösung wird 3 Stdn. gekocht. Die rote Farbe der Lösung macht bald einer blaugrünen Platz, und das Reaktionsprodukt scheidet sich aus der kochenden Lösung ab. Es besteht im wesentlichen aus dem oben formulierten roten Stoff, daneben findet man blaue Krystalle der nachher beschriebenen Verbindung. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Nitro-benzol gelingt die Trennung. Die blaue Verbindung bleibt in der Mutterlauge und die andere krystallisiert in glänzenden roten Nadeln aus, die bei 285° beginnen sich dunkel zu färben und bei 310° unter Zersetzung schmelzen.

0.1672 g Sbst.: 0.0747 g Ag Br.

C<sub>22</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Br. Ber. Br 19.08, Gef. Br 19.01.

Löslichkeitsverhältnisse und Eigenschaften sind die gleichen wie die der früher beschriebenen bromfreien Verbindung<sup>15)</sup>.

Dieselbe Verbindung erhält man auch durch Kondensation des Brom-benzo-cumaranons mit  $\beta$ -Naphthochinon; sie vollzieht sich beim 5-stündigen Kochen der alkohol. Lösung.

<sup>14)</sup> Fries und Freilstedt, B. 54, 715 [1921]. <sup>15)</sup> Fries und Leue, a. a. O.

V. Kondensation von Benzo-cumaranonen mit Anilino-3-naphthochinon-1,4-anil-4.

[Benzo-4,5-cumaron]-2-[anilino-3'-naphthalin]-1'-indolignon (VII).

1 Tl. Benzo-4,5-cumaron und 1.8 Tl. Anilino-3-naphthochinon-anil werden in 25 Tln. Eisessig in Lösung gebracht. Die rote Farbe der Lösung verschwindet beim Kochen bald, und eine blaugrüne tritt an ihre Stelle. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. läßt man erkalten, saugt das ausgeschiedene Reaktionsprodukt ab, kocht es mehrmals mit wenig Eisessig aus und kry stallisiert es schließlich aus demselben Lösungsmittel um. Blaue Nadeln, Schmp. 280°, unter Zersetzung. In Alkohol und in Benzol sehr schwer, in Eisessig schwer und in Nitro-benzol ziemlich leicht löslich.

0.1578 g Sbst.: 0.4675 g  $\text{CO}_2$ , 0.0582 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2008 g Sbst.: 5.7 ccm N (14°, 761 mm).  
 $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ . Ber. C 81.00, H 4.10, N 3.37.  
 Gef. » 80.82, » 4.12, » 3.38.

Im auffälligen Gegensatz zu der oben beschriebenen entsprechenden Verbindung aus Oxy-thionaphthen ist der Cumaran-Abkömmling sowohl gegen alkohol. Alkali als auch gegen Mineralsäuren beständig. Beim 2-stündigen Kochen einer mit verd. Schwefelsäure versetzten Eisessig-Lösung trat jedenfalls keine Veränderung ein, während bei der schwefelhaltigen Verbindung unter diesen Umständen die Anilino- durch die Oxygruppe verdrängt wird.

Aus den Eisessig-Mutterlaugen der blauen Verbindung läßt sich durch Abdunsten des Lösungsmittels und fraktionierte Krystallisation eine grüne gewinnen, die identisch ist mit dem Kondensationsprodukt aus Benzo-cumaron und Methoxy-3-naphthochinon-1,4-anil-4.

[Benzo-6,7-brom-5-cumaron]-2-[anilino-3'-naphthalin]-1'-indolignon.

Diese Verbindung wird in der gleichen Weise wie die vorige aus Benzo-6,7-brom-5-cumaron-3 und Anilino-3-naphthochinon-1,4-anil-4 gewonnen, nur wird die Eisessig-Lösung doppelt so lange im Sieden gehalten. Blaue, bronze glänzende Nadeln, schmilzt bei 270° unter Zersetzung. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich denen der vorher beschriebenen Verbindung.

0.1331 g Sbst.: 0.3307 g  $\text{CO}_2$ , 0.0382 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1412 g Sbst.: 3.4 ccm N (14°, 762 mm).  
 $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N Br}$ . Ber. C 68.01, H 3.26, N 2.83.  
 Gef. » 67.78, » 3.21, » 2.87.

Durch Erhitzen mit alkohol. Kali oder mit Mineralsäuren in Eisessig-Lösung läßt sich auch bei dieser Verbindung die Anilinogruppe nicht abspalten.

Eine neben der blauen Verbindung entstandene grüne, schwerer lösliche ist identisch mit der im nächsten Abschnitt beschriebenen bromhaltigen.

VI. Kondensation von Benzo-cumaranonen mit Methoxy-3-naphthochinon-1,4-anil-4.

[Benzo-4,5-cumaron]-2-[anilino-4'-naphthalin]-2'-indigo (VIII).

Gleiche Teile Benzo-4,5-cumaron-2 und Methoxy-3-naphthochinon-1,4-anil-4 werden in 10 Tln. Eisessig gelöst, und die Lösung wird 1 Stde. gekocht. Sie färbt sich bald dunkelbraun, später grünblau. Das während des Siedens sich ausscheidende Reaktionsprodukt wird abgesaugt und mehrmals mit heißem Eisessig ausgewaschen. Aus 5 g des Benzo-

cumarons erhält man so 3 g einer grünen Verbindung, die sich aus Nitro-benzol umkristallisiert lässt. Feine, dunkelgrüne, verfilzte Nadeln. Schmilzt gegen 280° unter Zersetzung. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

0.1471 g Sbst.: 0.4323 g CO<sub>2</sub>, 0.0541 g H<sub>2</sub>O. — 0.1700 g Sbst.: 5.2 ccm N (17°, 765 mm).  
 $C_{28}H_{17}O_3N$ . Ber. C 80.94, H 4.12, N 3.38.  
 Gef. » 80.17, » 4.12, » 3.61.

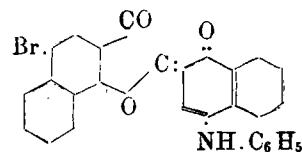
In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung erst beim Erwärmen auf. Aus der reinblauen Lösung fällt sie auf Wasserzusatz unverändert wieder aus.

Im Gegensatz zu dem Thionaphthen-2-[anilino-4'-naphthalin]-2'-indigo ist die Verbindung gegen alkohol. Kali ziemlich beständig und gibt, mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat gekocht, keine Acetylverbindung.

Aus den Mutterlaugen der grünen Verbindung lässt sich eine blaue herausholen, die sich als [Benzo-4.5-cumaron]-2-[anilino-3'-naphthalin]-1'-indolignon erweist.

Die Ursache für ihre Bildung ist in der Einleitung erörtert.

[Brom-5-benzo-6.7-cumaron]-2-[anilino-4'-naphthalin]-2'-indigo,



Die Verbindung wird in der gleichen Weise wie die vorige aus Brom-5-benzo-6.7-cumaranon-2 und Methoxy-3-naphthochinon-1.4-anil-4 gewonnen. Krystallisiert aus Nitro-benzol ebenfalls in feinen grünen Nadeln. Verhält sich im großen und ganzen wie die bromfreie Verbindung. Verkohlt bei 232°.

0.1402 g Sbst.: 0.0543 g Ag Br.  
 $C_{28}H_{16}O_3NBr$ . Ber. Br 16.17. Gef. Br 16.48.

## VII. Verbindungen aus Dichlor-2.3-naphthochinon-1.4 und Oxy-thionaphthen oder Benzo-cumaranonen.

Oxy-thionaphthen und Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon:  
 Verbindung  $C_{26}H_{12}O_4S_2$  (X).

Zu einer Aufschämmung von 2.27 g ( $1/100$  Mol.) Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon in 25 ccm Alkohol fügt man eine heiß gesättigte alkohol. Lösung von 2.98 ( $2/100$  Mol.) Oxy-thionaphthen und 15 ccm Natronlauge (2-n.). Die Arbeiten werden in einer Wasserstoff-Atmosphäre ausgeführt. Erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden, so entsteht sehr bald eine rotbraune Lösung, die man, wenn nötig, filtriert. Leitet man nun kohlensäure-freie Luft in das Filtrat, so scheidet sich das Reaktionsprodukt in dunklen Kryställchen aus. Der abfiltrierte Niederschlag wird mehrmals mit Eisessig ausgekocht und dann 2-mal aus Nitro-benzol umkristallisiert. Feine, fast schwarz erscheinende Nadeln. Verziehen rotviolett. Schmilzt über 360°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Die Nitrobenzol-Lösung ist tief rötlich-violett gefärbt. Ausbeute 1.8 g.

0.2056 g, 0.1744 g Sbst.: 0.5265 g, 0.4454 g CO<sub>2</sub>, 0.0533 g, 0.0430 g H<sub>2</sub>O. — 0.1518 g, 0.1628 g Sbst.: 0.1549 g, 0.1705 g Ba SO<sub>4</sub>.

$C_{26}H_{12}O_4S_2$ . Ber. C 69.00, H 2.68, S 14.16.  
 Gef. » 69.86, 69.67, » 2.90, 2.76, » 14.02, 14.38.

Konz. Schwefelsäure und wäßriges oder alkohol. Kali greifen die Verbindung kaum an. Mit Natriumhydrosulfit erhält man eine dunkelgefärbte Küpe, aus der die Verbindung durch Luftsauerstoff wieder zur Ausscheidung gelangt.

Handelt es sich nur um die Darstellung der Verbindung, so braucht man selbstverständlich die Vorsichtsmaßregeln zur Fernhaltung des Sauerstoffs nicht zu beachten.

Die Verbindung lässt sich auch durch mehrstündigtes Kochen einer Eisessig-Lösung von Oxy-thionaphthen und Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon gewinnen, aber nur in geringer Ausbeute.

**Benzo-4.5-cumaranon-2 und Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon:**  
**Verbindung  $C_{34}H_{16}O_6$  (XI).**

Sie wird in ähnlicher Weise wie die vorige Verbindung aus 2.27 g Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon und 3.68 g Benzo-cumaranon gewonnen. Krystallisiert aus Nitro-benzol in feinen, dunkelvioletten Nadeln. Schmilzt über 360°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

0.2406 g, 0.2208 g Sbst. 0.6929 g, 0.6512 g  $CO_2$ , 0.0727 g, 0.0635 g  $H_2O$   
 $C_{34}H_{16}O_6$ . Ber. C 78.47, H 3.08.  
Gef. » 78.56, 78.30, » 3.38, 3.23.

Natronlauge greift die Verbindung nicht an. In konz. Schwefelsäure ist sie schwer löslich, die Lösung ist grün. Mit Hydrosulfit erhält man eine dunkle Küpe, aus der Luft den Farbstoff wieder zur Ausscheidung bringt.

In Eisessig-Lösung ist uns die Kombination von Dichlor-naphthochinon mit dem Benzo-cumaranon nicht gelungen.

**Chlor-2-anilino-3-naphthochinon-1.4 und Oxy-thionaphthen:** Verbindung  $C_{24}H_{13}O_3SN$  (XIV).

Man erhält sie wie die vorher beschriebenen Verbindungen aus 1.84 g Anilino-chlor-naphthochinon und 1.49 g Oxy-thionaphthen. Das violett gefärbte Rohprodukt wird mit 7 ccm Nitro-benzol ausgekocht und der rote Rückstand hierauf aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Dunkelrote Nadeln, über 360° schmelzend. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0.1781 g Sbst.: 0.4775 g  $CO_2$ , 0.0541 g  $H_2O$ . — 0.2490 g Sbst.: 8 ccm N (15°, 771 mm).  
 $C_{24}H_{13}O_3SN$ . Ber. C 72.90, H 3.24, N 3.54.  
Gef. » 73.14, » 3.39, » 3.86.

Löst sich in konz. Schwefelsäure. Aus der orangerot gefärbten Lösung fällt auf Wasserzusatz ein weißer Stoff aus. Aus der tiefblau gefärbten Lösung in alkohol. Kali fällt beim starken Verdünnen mit Wasser die rote Verbindung wieder aus. Ist mit Hydrosulfit verküpfbar.

**Chlor-2-anilino-3-naphthochinon-1.4 und Benzo-4.5-cumaranon-2:** Verbindung  $C_{28}H_{16}O_4N$  (XV).

Man bringt gleiche Teile der Komponenten in der oben beschriebenen Weise zur Umsetzung. Das rotbraune Rohprodukt wird mit Eisessig ausgekocht und der hellrote Rückstand aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Feine, leuchtend rote Nadeln, Schmp. über 360°. Löslichkeiten wie bei der vorigen Verbindung.

0.1806 g Sbst.: 0.5173 g CO<sub>2</sub>, 0.0598 g H<sub>2</sub>O. — 0.2170 g Sbst.: 6.2 ccm N (14°, 771 mm).  
 C<sub>28</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 78.31, H 3.52, N 3.26.  
 Gef. » 78.15, » 3.70, » 3.45.

Aus der gelbroten Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz die unveränderte Verbindung wiedergewonnen. Gibt mit alkohol. Natronlauge eine rotviolette Lösung. Ist mit Hydrosulfit verküpfbar.

**195. W. Marckwald und M. Wille: Über das Monochloramin, NH<sub>2</sub>Cl.**

[Aus d. Physik.-chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. April 1923.)

Daß bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkalk eine Substanz von stechendem Geruch auftritt, haben zuerst Lunge und Schoch<sup>1)</sup> beobachtet. Cross und Bevan<sup>2)</sup> zeigten, daß sich dieser Stoff aus der durch Vereinigung äquivalenter Mengen von Chlorkalk und Ammoniak in wässriger Lösung gebildeten Lauge durch ein Luftstrom austreiben läßt. Sie hielten ihn für Ammoniumhypochlorit. Armstrong<sup>3)</sup> sprach aber die Vermutung aus, daß es sich um Chloramin, NH<sub>2</sub>Cl, handle.

Eingehender ist die Reaktion zwischen Ammoniak und Hypochloriten von Raschig<sup>4)</sup> untersucht worden, als er das Chloramin als Zwischenprodukt für seine elegante Synthese des Hydrazins benutzte. Er zeigte vor allem, daß die bekannte Anilin-Reaktion der Hypochlorite verschwindet, wenn man zu der Salzlösung auf 1 Mol. Hypochlorit genau 1 Mol. Ammoniak hinzufügt. Gleichzeitig verschwindet auch der Geruch nach Ammoniak, an dessen Stelle der viel stechendere Geruch des Chloramins auftritt. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung NaClO + NH<sub>3</sub> = NH<sub>2</sub>Cl + NaOH.

Wenn man die Lösung, der Raschig, um einen etwaigen Überschuß an Ammoniak zurückzuhalten, etwas Zinkchlorid hinzufügte, im Vakuum bei etwa 40° destillierte, so ging mit den ersten Anteilen des Destillates das Chloramin über. Bei Anwendung konzentrierterer Lösungen erhielt Raschig ein Destillat, auf dem ölige, schwach gelblich gefärbte Tröpfchen schwammen, die er für Chloramin ansah, die indessen, wie sich aus dem Nachstehenden ergeben wird, nichts anderes waren, als der bekannte Chlorstickstoff. Im übrigen hat Raschig nur das Verhalten der aus Javellescher Lauge und Ammoniak entstehenden, Chloramin enthaltenden Lösung gegen einige Reagenzien beschrieben. Er gibt auch an, daß er durch analytische Untersuchungen das Vorliegen von Chloramin in den von ihm erhaltenen Lösungen bestätigt habe, ohne indessen hierüber Näheres mitzuteilen.

Wir stellten uns die Aufgabe, das Chloramin zu isolieren. Zu dem Zwecke galt es zunächst, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen eine konzentriertere Lösung der Verbindung zu erhalten ist. Wenn man stärkere Lösungen von Javellescher Lauge und Ammoniak vermischt, so tritt beträchtliche Erwärmung ein, und Ströme von Stickstoff entweichen. Um Nebenreaktionen möglichst hintanzuhalten, durfte man in der Konzentration nicht erheblich über Normallösungen hinausgehen und

<sup>1)</sup> B. 20, 1474 [1887]. <sup>2)</sup> P. Ch. S. 1890, 22. <sup>3)</sup> ebenda, 24.

<sup>4)</sup> Z. Ang. 19, 1748 und 2083 [1906], 20, 2068 [1907]; B. 40, 4586 [1907]; Ch. Z. 31, 926 [1907].