

Es schmelzen nämlich:

Diacetylflavol	bei 254—255 ^o ,
Diacetylrufol	bei 197—199 ^o ,
Diacetylchryazol	bei 184 ^o .

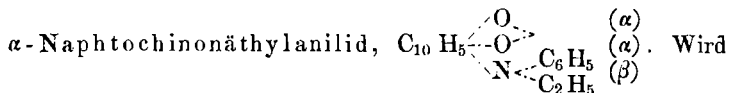
Das Flavol sowohl als die Anthrolsulfosäure zeigen ihren Phenolcharakter auch darin, dass sie mit Diazokörpern unter Bildung von Azofarbstoffen reagieren, und zwar liefert die Flavanthrolsulfosäure, in Folge der Anwesenheit der Sulfogruppe, mit Diazoxylollösung einen wasserlöslichen Farbstoff, während das Flavol sulfurirte Diazoverbindungen verlangt, um wasserlösliche Farbstoffe zu geben.

Berlin. Organisches Laborat. d. Technischen Hochschule.

357. Leo Elsbach: Ueber α -Naphtochinonäthylanilid.

(Eingegangen am 3. August.)

Im Anschluss an meine Untersuchung »Ueber die Verbindungen des Naphtochinons mit Toluidin und Aethylanilin«¹⁾ habe ich mich mit der Darstellung des dem β -Naphtochinonäthylanilid entsprechenden α -Productes beschäftigt und erlaube mir die Ergebnisse dieser Arbeit mitzutheilen.



eine alkoholische Lösung von α -Naphtochinon mit Aethylanilin versetzt, so bleibt im Gegensatz zum β -Naphtochinon selbst bei anhaltendem Kochen das α -Naphtochinon intakt; ganz anders verhalten sich beide Körper, wenn man sie in Eisessig gegen einander in Reaction treten lässt. 2 Theile α -Naphtochinon, 5 Theile Eisessig und 3 Theile Aethylanilin werden in einem Kölbchen über freier Flamme erhitzt. Die schwach rothe Farbe gewinnt an Intensität, während das α -Naphtochinon vollständig in Lösung geht. Sobald die Masse die Siedetemperatur erreicht hat, nimmt sie einen violetten Farbenton an und es beginnt ein gelblichgrüner Körper sich krystallinisch auszuschcheiden. Die Reaction ist alsdann soweit eingeleitet, dass sie, wenn man das Kölbchen aus der Flamme nimmt, unter lebhaftem Aufkochen sich selbst beendet. Nach Vollendung derselben erscheint die Reactionsmasse fast erstarrt. Man fügt ihr etwas Alkohol zu, filtrirt von der unlöslichen Substanz

¹⁾ Diese Berichte XV, 685.

ab und wäscht diese einige Mal mit heissem Alkohol aus. Aus dem Filtrat scheidet sich alsbald oder beim Verdunsten des Lösungsmittels ein violetter Körper, das α -Naphtochinonäthylanilid aus, das durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol in prächtigen dunkelvioletten Nadeln erhalten wird.

	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{15}NO_2$
H	5,74	5.80	5.41 pCt.
C	78.04	77.97	77.97 »
N	4.80	—	5.05 »

Das α -Naphtochinonäthylanilid schmilzt bei 155° ; es ist unlöslich in Wasser und verdünnter Natronlauge, dagegen löst es sich in Alkohol und Eisessig mit prächtig violetter, in Aether mit rosa Farbe. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit gelber Farbe auf, Zusatz von Wasser bewirkt keine Veränderung, während Ammoniak das Ausschneiden der ursprünglichen Verbindung in violetten Flocken verursacht. Durch concentrirte Natronlauge wird das α -Naphtochinonäthylanilid nur schwierig angegriffen. Bei längerem Kochen geht ein Theil mit gelber Farbe in Lösung, während der andere Theil sich in einen dunklen harzigen Körper verwandelt. Beim Erkalten scheidet sich aus der alkalischen Lösung ein gelber Körper krystallinisch aus, der als ein Reductionsproduct des α -Naphtochinonäthylanilids zu betrachten ist, weil die verdünnte alkalische Lösung desselben beim Schütteln Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, um sich wieder in das violette Aethylanilid zurückzuverwandeln.

Das α -Naphtochinonäthylanilid ist eine schwache Base, die mit Mineralsäuren sich zu beständigen Salzen vereinigt. Dieses ist um so auffallender, als das β -Naphtochinonäthylanilid sich neutral verhält und das β -Naphtochinonanilid sogar den Charakter einer Säure besitzt.

Salzsaures α -Naphtochinonäthylanilid, $C_{18}H_{15}NO_2 \cdot HCl$, wird in hellgelben Krystallnadeln erhalten, wenn man der ätherischen Lösung des α -Naphtochinonäthylanilids Aether zusetzt, der vorher mit concentrirter Salzsäure geschüttelt worden ist. Es schmilzt bei $225-230^\circ$ unter Zersetzung; in Aether ist es unlöslich; durch Wasser, Alkohol, am besten aber durch Erwärmen mit wässrigem Ammoniak wird es quantitativ in Salzsäure und die Base zurück gespalten.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{15}NO_2 \cdot HCl$
$C_{18}H_{15}NO_2$	87.7	88.3 pCt.
HCl	11.3	11.6 »

Die Leichtigkeit, mit der sich dieses Salz bildet und mit der es wieder in die Base zurückverwandelt werden kann, führte dazu, diese Umwandlung für die Reinigung des α -Naphtochinonäthylanilids zu benutzen. Sie ist besonders zweckentsprechend, wenn es sich darum handelt, das α -Naphtochinonäthylanilid von dem α -Naphtochinonanilid

zu trennen, welches sich immer bildet, wenn das angewandte Aethylanilin durch Anilin verunreinigt ist. Leitet man in ein Gemisch alkoholischer Lösungen beider Verbindungen Salzsäuregas ein, so wird das salzsaure α -Naphtochinonäthylanilid ausgefällt, während das α -Naphtochinonanilid gelöst bleibt und aus dem Filtrat, nachdem dieses durch Schütteln mit Soda neutralisirt worden ist, durch Verdampfen des Lösungsmittels in rothen Krystallnadeln erhalten werden kann.

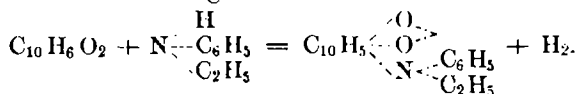
Um einen Einblick in den Mechanismus obiger Reaction zu gewinnen, schien es von Interesse, das bereits erwähnte, gelblich grüne Nebenprodukt in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Zu seiner Darstellung wurde völlig reines α -Naphtochinon in der beschriebenen Weise der Einwirkung der Imidbase unterworfen. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde mit Alkohol oder Aether extrahirt, und der zurückbleibende Körper, der circa 20 pCt. des angewandten α -Naphtochinons betrug, bei 100° getrocknet. Er erwies sich als stickstofffrei und nach den ausgeführten Analysen kommt ihm die Formel $C_{10}H_5O_2$ respektive $C_{20}H_{10}O_4$ zu.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_5O_2$
H	3.29	3.92	3.18 pCt.
C	76.59	76.19	76.43 *

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist er unlöslich, selbst gewöhnliche Salpetersäure greift ihn nicht an. Dagegen löst er sich in rauchender Salpetersäure mit tief rother Farbe, und lässt sich durch Kochen mit Eisessig und Zinkstaub oder besser mit Alkohol, Salzsäure und Zinkstaub reduciren. Die prächtig fluorescirende, grüne Lösung des Reductionsproductes wird durch Wasser in grünen Flocken gefällt, die beim Trocknen alsbald dunkel werden.

Darnach scheint der Körper zu dem von Stenhouse¹⁾ entdeckten β -Dinaphthodichinon das correspondirende α -Produkt zu sein.

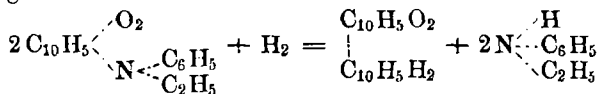
Seine Bildung lässt sich so erklären, dass zunächst aus α -Naphtochinon und Aethylanilin α -Naphtochinonäthylanilid und Wasserstoff entsteht, nach der Gleichung:



Ein Theil des Wasserstoffs wird nun dazu verwandt, unverändertes α -Naphtochinon in α -Naphtohydrochinon zu verwandeln, während der andere Theil des Wasserstoffs in einer secundären Reaction einen Theil des entstandenen α -Naphtochinonäthylanilids *in statu nascendi*

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 202.

in Aethylanilin und α -Dinaphtodichinon überführt, wie es die Gleichung:



veranschaulicht.

Berlin, Organ. Laborat d. Technischen Hochschule.

358. Rudolf Worms: Zur Constitution der Nitronaphtole.

(Eingegangen am 3. August.)

Bisher sind drei Nitronaphtole dargestellt worden: zwei Isomere, die sich vom α -Naphtol ableiten und eines aus dem β -Naphtol. Für die beiden ersten Nitronaphtole ist von Liebermann und Dittler¹⁾ bewiesen worden, dass sich darin die Substituenten in demselben Kerne befinden und dass das eine, das α -Nitro- α -Naphtol, die Substituenten in der α - und Parastellung, das andere, das β -Nitro- α -Naphtol, die Nitrogruppe in der β -Stellung besitzt. Welche der beiden möglichen β -Stellungen hierbei von der Nitrogruppe eingenommen wird, ist indessen bisher nicht völlig aufgeklärt worden. Nur so viel ist bekannt, dass das entsprechende Amidonaphtol nicht zu β -Naphtochinon oxydirt werden konnte. Für das Nitro- β -Naphtol ist durch die Untersuchungen von Stenhouse und Groves²⁾, sowie von Liebermann und Jacobson³⁾ mit Sicherheit nachgewiesen worden, dass sich darin die Substituenten in demselben Kern und der Orthostellung befinden.

Ferner sind von Hübner und Ebell⁴⁾ aus Benz- α -Naphtalid zwei Mononitrobenz- α -naphtalide dargestellt worden. Aus der einen der Nitroverbindungen gelangten sie durch Verseifen zu dem α -Nitro- α -Naphtol, während das andere bei der Reduction eine Anhydrobase gab. Wegen der Bildung einer Anhydrobase aus jener Nitroverbindung wird man zur Annahme geführt, dass sich darin beide Substituenten in demselben Kerne befinden. Das zu dieser Anhydrobase gehörige Nitronaphtol, welches hierüber Aufschluss geben könnte, haben Hübner und Ebell indessen nicht dargestellt. Da es der üblichen Theorie des Naphtalinkernes zu Folge von solchen Nitronaphtolen, welche

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 183, 228.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 189, 153.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 211, 36.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 324.