

45. Richard Koreff: Ueber einige Abkömmlinge des  
 $\beta$ -Naphtochinons.

(Eingegangen am 27. Januar.)

Auf Veranlassung meines verehrten Lesers, Hrn. Prof. Goldschmidt, habe ich die nähere Untersuchung des Diisonitrosonaphthalindihydriirs oder  $\beta$ -Naphtochinondioxims,  $C_{10}H_6$   $\begin{matrix} \diagup NOH \\ \diagdown NOH \end{matrix}$  unternommen.

Diese Verbindung, die sich vom  $\beta$ -Naphtochinon durch Ersatz zweier Sauerstoffatome durch 2 Isonitrosogruppen ableitet, wurde zuerst von H. Goldschmidt und Hans Schmid durch die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf beide  $\beta$ -Naphtochinonoxime (*o*-Nitrosonaphtole) der Formel  $C_{10}H_6$   $\begin{matrix} O (\beta) \\ \diagdown NOH (\alpha) \end{matrix}$  und  $C_{10}H_6$   $\begin{matrix} O (\alpha) \\ \diagdown NOH (\beta) \end{matrix}$  erhalten.

Ich stellte mir zu meinen Zwecken den Körper aus ersterer Verbindung, die jetzt in beliebiger Quantität von Kahlbaum bezogen werden kann, nach der Vorschrift von H. Goldschmidt und H. Schmid dar.

Nachdem dem Körper die Formel  $C_{10}H_6$   $\begin{matrix} \diagup NOH (\alpha) \\ \diagdown NOH (\beta) \end{matrix}$  zukommt, er also 2 Isonitrosogruppen in benachbarter Stellung hat, so wäre anzunehmen, dass beide Wasserstoffatome dieser Gruppen einen sauren Charakter haben und sich deshalb leicht durch Metalle ersetzen lassen müssten. Goldschmidt und Schmid erhielten auch seinerzeit ein Natrium- und ein Silbersalz, ohne sie jedoch näher zu untersuchen. Wie ich nun gefunden habe, lassen sich auch Calcium-, Baryum-, Strontium-Magnesiumsalze darstellen, indem man die ammoniakalische Lösung des  $\beta$ -Naphtochinondioxims mit den entsprechenden Salzen erwärmt. Genauer untersucht habe ich nur das

Silbersalz des  $\beta$ -Naphtochinondioxims.

1.5 g des  $\beta$ -Naphtochinondioxims wurde in wenig alkoholischem Ammoniak gelöst und mit einem Ueberschuss von alkoholischer Silbernitratlösung gefällt. Es fiel sofort das Silbersalz in Form eines dunkelrothen Niederschlages, welcher abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet wurde.

## Silberbestimmung.

I.	0.1446 g Substanz gaben	0.0527 Silber.
II.	0.2508 g » »	0.0927 »
Ber. für	$C_{10}H_7N_2O_2 Ag$	Gefunden
	Ag 36.92	I. 36.44 pCt.
		II. 36.96 »

Aus diesen Analysen geht hervor, dass in dem Diisonitrosonaphthalindihydriir nur ein Wasserstoffatom durch Metalle vertretbar ist, aller Wahrscheinlichkeit ist dies der  $\beta$ -Wasserstoff, wie sich aus der

## Untersuchung der Monomethyläther

ergeben hat. Um zu diesen zu gelangen, stellte ich mir das Silbersalz in grösserer Menge dar und liess darauf in ätherischer Lösung die berechnete Menge von Jodmethyl einwirken. Nachdem einige Zeit auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht worden war, wurde die ätherische Lösung unter Zuhülfenahme von Thierkohle gereinigt und nachher unter dem Vacuum langsam verdunsten gelassen. Es hinterblieb ein gelbes, an der Luft sich rasch bräunendes Oel, welches in Alkalien löslich ist. Seiner unerquicklichen Eigenschaften und der schlechten Ausbeute wegen konnte es nicht analysirt werden. Aller Wahrscheinlichkeit nach hatte ich es hier mit dem  $\beta$ -Methyläther des  $\beta$ -Naphtochinondioxims von der Formel  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NOCH}_3 (\beta) \\ \text{NOH} (\alpha) \end{matrix}$  zu thun.

Ich erhielt diesen Körper, wie später gezeigt wird, auch auf einem andern Wege, wodurch diese Ansicht bestätigt wurde.

 $\alpha$ -Methyläther des  $\beta$ -Naphtochinondioxims.

Bei der Darstellung dieses Aethers ging ich direct vom  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphtol aus, stellte mir den von Ilinski<sup>1)</sup> bereits näher untersuchten Methyläther dar und behandelte denselben mit Hydroxylamin. 2.5 g des Aethers und 1 g salzsaures Hydroxylamin wurden zuerst in alkoholischer Lösung mit einem Tropfen Salzsäure kurze Zeit auf dem Wasserbade mit Rückfluss erwärmt. Bei dieser Methode zeigte es sich aber, dass sich Diisonitrosonaphthalindihydriir gebildet hatte, da die Salzsäure wahrscheinlich verseifend auf den zuerst entstandenen Aether wirkte. Die Einwirkung musste deshalb auf andere Weise vorgenommen werden, und zwar so, dass man freies Hydroxylamin in Anwendung brachte. Ich nahm dieselben Quantitäten des Aethers, löste denselben in Alkohol und setzte die mit Natriumalkoholat neutral

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2588.

gemachte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin hinzu. Man darf jedoch hierbei keinen Ueberschuss an Natrium anwenden, da sonst der Versuch ebenfalls fehlschlägt. Kocht man die alkoholische Lösung des Aethers mit freiem Hydroxylamin, so bemerkt man schon nach kurzem Stehenlassen der Flüssigkeit eine Ausscheidung von grünlich gelben Krystallnadeln, welche auf die Art gereinigt werden, dass man die alkoholische Lösung mit Thierkohle kocht und dann auskrystallisiren lässt. Im reinen Zustande ist der Körper hellgelb gefärbt und zeigt den Schmelzpunkt 158—159°. In Wasser ist er unlöslich. in alkalischen Flüssigkeiten löst er sich mit gelber Farbe.

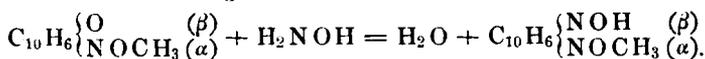
Die Analysen stimmten auf die Formel  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NOH} \\ \text{NOCH}_3 \end{matrix}$ .

0.2270 g Substanz gaben 0.5402 Kohlensäure und 0.1098 Wasser.

0.2333 g           »           »           bei 20° C. und 725 mm Druck 28.3 cem feuchten Stickstoff.

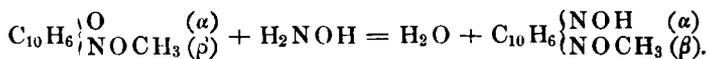
Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O_2$	Gefunden
C    65.34	64.89 pCt.
H    4.95	5.36   »
N   13.86	13.88   »

Daraus ergibt sich, dass also ein Diisonitrosonaphtalindihydriür vorliegt, in welchem ein Wasserstoffatom einer Isonitrosogruppe und zwar das in der  $\alpha$ -Stellung durch  $CH_3$  ersetzt ist. Die Constitution geht aus seiner Bildung hervor:



Einwirkung von Hydroxylamin auf den Methyläther des  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtols.

Ich stellte mir nach der Vorschrift von Henriques und Ilinski<sup>1)</sup>  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol dar und verwandelte dasselbe in den bereits von Fuchs<sup>2)</sup> dargestellten Methyläther. Auf diesen liess ich in gleicher Weise freies Hydroxylamin einwirken, wie ich dies beim isomeren Aether gethan. Bei diesem Process musste sich der  $\alpha$ -Methyläther des Diisonitrosonaphtalindihydriürs bilden,



Hierbei resultirte ein hellgelbes Oel, welches sich beim Stehen an der Luft bräunte und in Alkalien löslich war. Es war dasselbe jedenfalls der gesuchte Aether und dieselbe Verbindung, die ich vorher

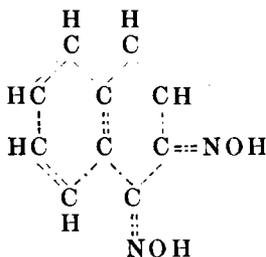
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 704.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 600.

durch Einwirkung von Methyljodid auf Silbersalz erhalten hatte. Daraus ginge hervor, dass das Silbersalz die Constitution  $C_{10}H_6 \begin{cases} NOH (\alpha) \\ NOAg (\beta) \end{cases}$  haben muss. Es wäre demnach nur die  $\beta$ -Isonitrosogruppe allein, welche ihren Wasserstoff durch Metalle vertreten lässt.

### Reduction des $\beta$ -Naphtochinondioxims.

Das Diisonitrosonaphthalindihydrür musste sich durch Wasserstoff leicht reduciren lassen. In Anbetracht dessen, dass die Constitution dieses Körpers durch folgendes Schema



ausgedrückt ist, war bei der Reduction ein Naphtylendiamin folgender Constitution zu erwarten:



Seiner Zeit hat Griess<sup>1)</sup> bei der Reduction des Einwirkungsproductes von Diazobenzolsulfosäure auf  $\beta$ -Naphtylamin ein Naphtylendiamin erhalten, welches später von Lawson<sup>2)</sup> näher untersucht wurde, und in welchem derselbe die beiden Amidogruppen als benachbart annimmt. Nun hat sich bei der Reduction des Diisonitrosonaphthalindihydrürs ein Naphtylendiamin ergeben, welches in seinen Eigenschaften mit dem von Griess und Lawson gewonnenen übereinstimmt.

Die Reduction wurde mit 2.5 g  $\beta$ -Naphtochinondioxim ausgeführt, indem dasselbe in Alkohol gelöst und mit 9.5 g Zinnchlorür aufgeköcht wurde. Es trat sofortige Lösung ein und die Reactionsmasse wurde nun in einen grossen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure gegossen. Sofort schieden sich röthlich gefärbte Krystalle aus, welche sich später als salzsaures Salz eines Naphtylendiamins herausstellten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2193.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 800, 2425.

Behufs Reinigung wurden dieselben von der überschüssigen Salzsäure abgossen, in wenig Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und abermals in concentrirte Salzsäure eingetragen. Nach dreimaligem Wiederholen dieser Operation gelang es mir endlich, ziemlich ungefärbte Krystalle zu erhalten, welche sich durch die Analyse als salzsaures Naphtylendiamin von der Formel  $C_{10}H_6 \begin{cases} NH_2, HCl \\ NH_2, HCl \end{cases}$  erwiesen.

0.2288 g Substanz gaben bei 24° C. und 725 mm Druck 24.7 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2Cl_2$	Gefunden
N 12.12	11.52 pCt.

Ich habe aus diesem salzsauren Salz nach dem Vorgange von Lawson die freie Base dargestellt, indem ich eine kleine Partie des salzsauren Salzes in Wasser löste und mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron versetzte. Es schieden sich farblose Kryställchen aus, welche wegen der raschen Zersetzlichkeit\* sofort abgesaugt werden mussten. Dieselben wurden abgepresst und im Vacuum getrocknet. Dabei zeigte es sich aber, dass sie sich rasch zersetzen und verfärben. Unter solchen Umständen konnte keine Analyse gemacht werden und ich musste mich mit der Bestimmung des Schmelzpunktes begnügen, welcher bei 90° lag. Der Schmelzpunkt des von Griess hergestellten Körpers liegt nun bei 95° und schon dieses spricht für die Identität meines Naphtylendiamins mit dem von Griess. Um neue Belege für die Identität zu erbringen, stellte ich mir jene chinoxalinartigen Verbindungen dar, welche Lawson<sup>1)</sup> aus dem Naphtylendiamin von Griess gewonnen hat.

#### Diphenylnaphtochinoxalin.

Das salzsaure Naphtylendiamin wurde mit Alkohol übergossen, und durch Zusatz eines Tropfens Ammoniak in Lösung gebracht. Daraufhin wurde die berechnete Menge von in Alkohol gelösten Benzils hinzugegossen und einige Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Binnen Kurzem fingen sich Kryställchen abzuscheiden an, welche einige Mal aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Analyse bewies, dass sich ein Molekül Naphtylendiamin mit einem Molekül Benzil unter Austritt von 2 Molekülen Wasser condensirt hatten.

0.2320 g Substanz gaben bei 24° C. und 724 mm Druck 17.7 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_{24}H_{16}N_2$	Gefunden
N 8.44	8.14 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2426.



sung des Dioxims ausgeführt wurden, ergaben einen in weissen Nadeln krystallisenden Körper vom Schmelzpunkt  $126^{\circ}$  C., dessen Analyse aber nicht auf ein Dinitronaphtalin stimmte. Später hat Hr. Dr. Schmid die Oxydation von Neuem versucht, indem er Salpetersäure auf eine Eisessiglösung des Dioxims einwirken liess. Hierbei, wie auch bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, war er ebenfalls zu der Verbindung vom Schmelzpunkt  $126^{\circ}$  gelangt.

Ich habe nun diesen Körper näher studirt und mir grössere Quantitäten desselben auf folgende Weise hergestellt. Das rohe Dioxim wurde in überschüssigem Alkali gelöst, die filtrirte Lösung mit einer heissen Ferridecyanalkiumlösung versetzt und aufgeköcht. Es schied sich ein compacter, hellgelber Niederschlag aus, der filtrirt und mehrmals aus Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt wurde. So erhielt ich farblose lange, dünne Nadeln vom Schmelzpunkte  $126^{\circ}$  C. Eine Reihe von Präparaten, von verschiedenen Darstellungen, wurden nun der Analyse unterworfen. Hierbei ergab es sich, dass dem Körper die Formel  $C_{10}H_6N_2O_2$  zukommen muss, dass er sich also vom  $\beta$ -Naphthochinondioxim durch einen Mindergehalt von 2 Wasserstoffatomen unterscheidet.

- I. 0.1716 g Substanz gaben 0.4074 g Kohlensäure und 0.0629 g Wasser,  
 II. 0.2679 g » » 0.6374 g » » 0.0949 g »  
 III. 0.1830 g » » 0.436 g » » 0.0593 g »  
 IV. 0.0869 g » » bei einer Temperatur von  $22^{\circ}$  und 730 mm  
 Druck 11.7 ccm für Stickstoff,  
 V. 0.0890 g » » bei einer Temperatur von  $21^{\circ}$  und 713 mm  
 Druck 12.7 ccm für Stickstoff.

	Gefunden					Berechnet für $C_{10}H_6N_2O_2$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	64.75	64.91	64.67	—	—	64.52 pCt.
H	4.07	3.93	3.60	—	—	3.23 »
N	—	—	—	14.76	15.20	15.02 »

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Ligroin, ist aber in Wasser, Alkalien und Säuren, selbst in concentrirten unlöslich. Es scheint nach den oben mitgetheilten Versuchen unter Anwendung nahezu sämtlicher Oxydationsmittel dieser Körper zu entstehen. Ich selbst habe mich überzeugt, dass er durch die Einwirkung von Silberoxyd auf alkalische Lösungen des Dioxims auch erhältlich ist. Hingegen entsteht der Körper nicht, wenn man anstatt des Naphthochinondioxims von seinem Anhydrid,  $C_{10}H_6 \left\{ \begin{smallmatrix} N \\ N \end{smallmatrix} \right\} > O$ , ausgeht. Als eine eisessigsäure Lösung desselben mit Salpetersäure ver-

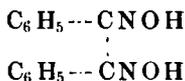
setzt, erwärmt wurde, war keinerlei Einwirkung zu beobachten. Um über die Constitution der Verbindung  $C_{10}H_6N_2O_2$  Aufschluss zu erhalten, suchte ich dieselbe zu reduciren. Zuerst liess ich auf eine alkoholische Lösung derselben Zinnchlorür einwirken, doch schied sich beim Eingiessen dieser Mischung in Salzsäure die gesammte Menge des Körpers unverändert wieder aus. Nachher kochte ich eine Partie desselben Körpers mit Zinnchlorür und Salzsäure längere Zeit hindurch; auch in diesem Falle war keine Einwirkung wahrzunehmen. Ebenso konnte auch durch die Reaction von Natrium auf alkoholische Lösungen eine Reduction nicht bewirkt werden. Der Körper schliesst sich in dieser seiner Unfähigkeit, reducirt zu werden, an das Benzolazimidonaphtalin von Zincke <sup>1)</sup> an, das ja auch durch die Oxydation eines  $\beta$ -Naphtochinonabkömmlings, der Verbindung  $C_{10}H_6 \begin{cases} NH \\ NNHC_6H_5 \end{cases}$  erhalten wurde.

Es wäre möglich, dass die Constitution des Oxydationsproductes durch die Formel  $C_{10}H_6 \begin{cases} NO \\ \vdots \\ NO \end{cases}$  ausgedrückt wäre. In diesem Falle wären bei der Oxydation lediglich die beiden Wasserstoffe der Isonitrosogruppe angegriffen worden.

Um mich nun zu überzeugen, dass dies wirklich der Fall ist, dass nicht etwa Wasserstoffe des Naphtalinkerns bei der Oxydation herausgenommen werden, untersuchte ich auch noch die

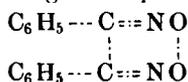
#### Oxydation des $\beta$ -Diphenylglyoxims.

Diese Verbindung, welche die Constitutionsformel



hat, wurde von Goldschmidt <sup>2)</sup> durch Erhitzen einer alkoholischen Benzillösung mit salzsaurem Hydroxylamin auf  $150^{\circ}$  erhalten.

Wenn bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Naphtochinondioxim wirklich nur die Isonitrosogruppen angegriffen werden, so war zu erwarten, dass das Diphenylglyoxim oxydirt in einen der Verbindung  $C_{10}H_6N_2O_2$  analogen Körper der Formel



übergehe. Ich stellte mir eine grössere Quantität des Diphenylglyoxims dar, löste dasselbe in überschüssigem Alkali und oxydirte

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3136.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2176.

es ebenfalls mit einer Lösung von rothem Blutlaugensalz. Beim Erhitzen schied sich ein hellgelber Niederschlag ab, durch Umkrystallisieren aus Alkohol mit Zusatz von Thierkohle erhielt ich das Oxydationsproduct endlich als farblose, glänzende flache Nadeln vom Schmelzpunkt 114°.

Die Analyse ergab, dass der neue Körper wirklich 2 Wasserstoffatome weniger enthielt, als das Ausgangsproduct.

0.1568 g Substanz gaben 0.4053 g Kohlensäure und 0.0632 g Wasser.

0.1323 g » » bei 23° und 712 mm Druck 14.8 ccm feuchter Stickstoff.

Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_2$	Gefunden
C 70.59	70.49 pCt.
H 4.21	4.48 »
N 11.77	11.78 »

Es scheint also der Oxydationsprocess in ganz analoger Weise verlaufen zu sein. Dies spricht dafür, dass bei der Oxydation des Naphtochinondioxims keinerlei Einwirkung auf die Wasserstoffe des Naphtalinkerns erfolgt sein kann. Es scheint also die Constitutions-

formel  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NO} \\ | \\ \text{NO} \end{matrix}$  die wahrscheinlichste für die Verbindung  $C_{10}H_6N_2O_2$  zu sein.

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

#### 46. Hugo Jaekel: Ueber eine Disulfosäure des Thiophens und die entsprechende Dicarbonsäure.

(Eingegangen am 29. Januar.)

Vorliegende Arbeit habe ich, veranlasst durch meinen hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. Victor Meyer, im Sommersemester 1884 begonnen. Durch mancherlei Ursachen hat sich aber die Vollendung derselben verzögert, so dass ich erst jetzt an die Veröffentlichung derselben gehen kann.

Der Plan der Arbeit war der folgende: Thiophenmonosulfosäure sollte durch die Einwirkung von Schwefelsäure in Thiophendisulfosäure verwandelt und diese dann mittelst der Merz'schen Synthese in ein Dicyanthiophen und eine Thiophendicarbonsäure übergeführt werden. Es ist in der That gelungen, diese Umwandlungen vorzunehmen.