

215. S. Meerson: Ueber einige Derivate des Biamidonaphtols.

(Eingegangen am 27. März.)

Die Frage nach der Constitution des sog. Biimidonaphtols und Oxyimidonaphtols, welche durch die Arbeiten von Graebe und Ludwig¹⁾ sowie von Liebermann²⁾ entschieden zu sein schien, so lange man nur ein (das α) Naphtochinon kannte, hat durch die Entdeckung des zweiten (β) Naphtochinons durch Stenhouse und Groves³⁾ und dessen Constitutionserklärung durch Liebermann und Jacobson⁴⁾ eine Complication erfahren, die auch durch die späteren Arbeiten nicht mit Sicherheit gelöst ist. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann habe ich daher einige Versuche sowohl nach der Richtung der Aufklärung dieser Verbindungen, als der Gewinnung eines Naphtochinons von der Constitution

C_6H_4 $\begin{array}{l} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{array}$ CO unternommen. Ob-

wohl das Ziel noch nicht erreicht ist, möchte ich doch hier einige Zwischenproducte beschreiben, zu denen mich die Versuche geführt haben.

Biamidonaphtolchlorhydrat, $C_{10}H_5(OH)(NH_2HCl)_2$.

Von den Salzen des Biamidonaphtols gelang es Martius und Griess keins darzustellen, da dieselben sich äusserst leicht schon durch den Sauerstoff der Luft zu Biimidonaphtol oxydiren. Auf einem etwas umständlichen Wege erhielten Graebe und Ludwig das schwefelsaure Salz. In folgender Weise glückte es mir das salzsaure Salz des Biamidonaphtols ohne besondere Schwierigkeiten darzustellen. Das aus Martinsgelb mittelst Zinn und Salzsäure bereitete Zinndoppelsalz wird auf Porzellan abgesaugt, in der 5—6fachen Menge Wasser gelöst und das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die Flüssigkeit wird im Schwefelwasserstoffstrom von Schwefelzinn abfiltrirt und das Filtrat an der Wasserstrahlpumpe fast bis zur Trockene abdestillirt. Auf Zusatz von concentrirter Salzsäure erhält man dann das salzsaure Biamidonaphtol in fast farblosen, mikroskopischen Blättchen, die in trockenem Zustande ziemlich haltbar sind.

Bei 100^o getrocknet ergaben sie:

	Gefunden	Berechnet
C	47.99	48.58 pCt.
H	5.37	4.85 >
Cl	28.74	28.74 >

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 154, 314.

²⁾ Diese Berichte IX, 1779.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 189, 153.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 211, 49.

Triacetyldiamido- α -Naphthol, $C_6H_4 \cdot C_4H \left\langle \begin{array}{l} OC_2H_3O (\alpha) \\ (NHC_2H_3O) (\alpha, \beta) \end{array} \right.$

Ein Theil Diamidonaphtholchlorhydrat wird mit einem Theil entwässertem Natriumacetat und 3 Theilen Essigsäureanhydrid zusammengebracht. Dabei findet starke Erwärmung statt und die ganze Masse wird fest. Man lässt erkalten, verdünnt mit Wasser und krystallisirt das ausgeschiedene Acetylproduct aus Eisessig um.

	Gefunden	Berechnet
C	64.71	64.21 pCt.
H	5.20	5.01 »
N	14.37	14.04 »

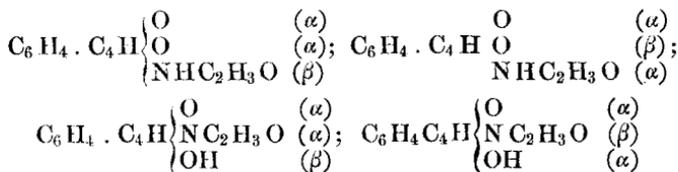
Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich selbst in siedendem Alkohol, leichter in Eisessig löslich, aus dem sie in weissen, mikroskopischen Nadelchen krystallisirt, die bei 280° unter Zersetzung schmelzen.

In verdünnter Kalilauge löst sich das Acetylproduct mit röthlicher Farbe langsam auf. In der Lösung erzeugt Salzsäure keine Fällung, nur wird die Farbe heller. Versetzt man jedoch die saure Lösung mit einem Oxydationsmittel wie Eisenchlorid, so entsteht sofort ein blassgelber, krystallinischer Niederschlag, welcher der Analyse zufolge ein Acetamidonaphtochinon ist.

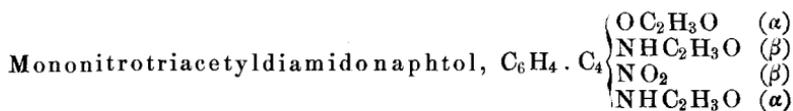
	Gefunden	Berechnet
C	66.99	66.95 pCt.
H	4.48	4.18 »
N	6.22	6.51 »

Aus heissem Alkohol krystallisirt dasselbe in goldgelben, glänzenden Blättchen, die bei 198° unter Zersetzung schmelzen.

Die Vorgänge bei der Bildungsreaction kann man sich auf folgende Weise erklären. Durch Kali spalten sich zunächst zwei Acetyle, jenes der Hydroxylgruppe und der einen Amidogruppe unter Bildung des Kaliumsalzes des Amidoacetamidonaphthols ab. Bei Salzsäurezusatz entsteht das gleichfalls wasserlösliche Salz der letzteren Verbindung. Endlich geht letzteres beim Hinzufügen des oxydirenden Eisenchlorids in das Acetamidonaphtochinon über. Ob die obige Formel dem α - oder β -Naphtochinon angehört, also welche der speciellen Formeln:



für die Verbindung anzunehmen ist, bleibt vorläufig unentschieden.



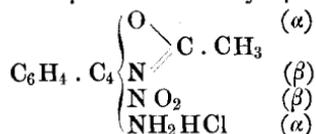
Je 2 g des Triacyldiamidonaphtols werden in Eisessig suspendirt und mit abgeblasener Salpetersäure von 1,48 spec. Gewicht langsam und unter starker Abkühlung bis zur vollständigen Lösung versetzt. Man lässt die erhaltene gelbrothe Lösung einige Zeit stehen, verdünnt mit Wasser und krystallisirt das in blassgelben Flocken ausgefallene Nitroproduct aus Eisessig um.

	Gefunden	Berechnet
C	55.54	55.65 pCt.
H	4.75	4.30 »
N	12.54	12.17 »

Aus kochendem Eisessig erhält man die Verbindung als gelbes, körniges Pulver, das bei 235° unter Zersetzung schmilzt. In verdünnter kalter Kalilauge löst es sich sehr leicht unverändert auf.

Dass die Nitrogruppe in demselben Kern sich befindet wie die Amido- und Hydroxylgruppen, wurde durch die reichliche Bildung von Phtalsäure bei der Oxydation der Verbindung mit Kaliumpermanganat erwiesen.

Salzsaures α -Amido- β -nitroäthenyl- β -amido- α -naphtol,



Das Nitroproduct löst sich beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade mit rothgelber Farbe langsam auf. Aus der heiss filtrirten Lösung krystallisirt das in der Ueberschrift erwähnte Product in langen, feinen, citronengelben, glänzenden Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
C	51.70	51.52 pCt.
H	3.84	3.57 »
Cl	12.92	12.70 »

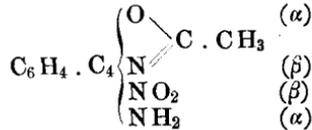
Die Reaction verläuft wahrscheinlich in der Weise, dass zunächst die beiden Acetyle der Amidogruppen abgespalten werden, während das Acetyl der Hydroxylgruppe unter dem wasserentziehenden Einfluss der rauchenden Salzsäure mit der benachbarten Amidogruppe Wasser abspaltet und zur Aethenylgruppe wird.

Auf Zusatz von Platinchlorid zur warmen Lösung des Salzes in

concentrirter Salzsäure scheidet sich das Platindoppelsalz derselben in dunkelgelben Nadeln ab.

	Gefunden	Ber. für $(C_{12}H_{10}N_3O_3Cl)_2PtCl_4$
Pt	21.84	21.76 pCt.

α -Amido- β -nitroäthenyl- β -amido- α -naphтол,

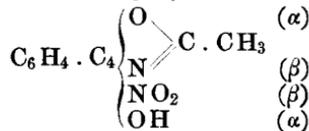


Beim Waschen des salzsauren Salzes mit Wasser wird dasselbe roth, indem sich Salzsäure abspaltet, welche beim Trocknen, indem die Verbindung prächtig scharlachroth wird, vollkommen entweicht.

	Gefunden	Berechnet
C	59.40	59.01 pCt.
H	3.90	3.68 »
N	17.04	17.21 »

Die Verbindung ist etwas löslich in kochendem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol löslich.

α -Oxy- β -nitroäthenyl- β -amido- α -naphтол,

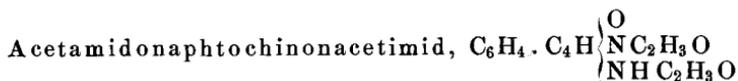


Entsteht beim Kochen der vorigen Verbindung mit stark verdünnter Kalilauge, wobei reichlich Ammoniak entweicht. Nach etwa 10 Minuten scheidet sich das in Wasser ziemlich schwer lösliche Kaliumsalz der neu entstandenen Verbindung in feinen, braungelben glänzenden Nadeln aus. Durch mehr Wasser geht das Kalisalz in Lösung, aus welcher dann Salzsäure die in der Ueberschrift genannte Verbindung als gelben, voluminösen Niederschlag fällt.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_8N_2O_4$
C	59.16	58.81 pCt.
H	3.50	3.28 »
N	11.30	11.47 »

Aus heissem Alkohol krystallisirt die Verbindung in feinen, braunen Nadelchen, die bei 163^0 unter Zersetzung schmelzen.

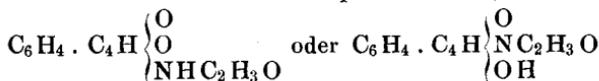
Neben den oben beschriebenen Derivaten des Biimidonaphtols mögen noch einige Producte, die ich bei der, zu gleichem Zwecke begonnenen, Untersuchung des Biimidonaphtols erhalten habe, kurz erwähnt werden.



Das salzsaure Biimidonaphtol liefert bei wie oben angeführter Acetylierung ein Diacetylproduct, welches aus Alkohol in dunkelgelben, dicken Prismen krystallisirt, die bei 178° unter Zersetzung schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$
C	68.75	65.62 pCt.
H	5.13	4.66 »
N	11.36	10.94 »

Acetamidonaphtochinon,



In rauchender Salpetersäure von 1.48 spec. Gewicht löst sich das vorige Product mit rother Farbe auf. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung fällt die neue Verbindung als blassgelber krystallinischer Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

	Gefunden	Berechnet
C	67.18	66.95 pCt.
H	4.80	4.18 »
N	6.50	6.50 »

Die Verbindung ist mit der gleichnamigen oben schon in anderer Weise dargestellten identisch.



Entsteht wenn man gleiche Moleküle des Acetylproductes und Brom in Eisessiglösung zusammenbringt.

	Gefunden	Berechnet
C	49.07	48.98 pCt.
H	2.92	2.75 »
N	4.96	4.76 »
Br	27.31	27.21 »

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Aus dem letzteren krystallisirt sie in goldgelben, glänzenden Nadeln, die bei 205° unter Zersetzung schmelzen. Es könnte mit dem von Zincke und Gerland¹⁾ erhaltenen acetylierten Bromamidonaphtochinon identisch sein, wenn letztere nicht den Schmelzpunkt beträchtlich niedriger angäben.

Organisches Laboratorium d. Technischen Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1514.