

**29. R. Zaertling: Ueber einige Derivate des
Nitro- β -Naphtochinons.**

(Eingegangen am 22. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die grosse Reactionsfähigkeit, welche das β -Naphtochinon gegen Orthodiamine, Phenylhydrazin und Hydroxylamin zeigt, liessen es wünschenswerth erscheinen, einmal ein Substitutionsproduct desselben in dieser Richtung zu untersuchen. Hr. Dr. O. N. Witt, auf dessen Veranlassung diese Arbeit unternommen wurde, schlug mir als solches das von Stenhouse und Groves¹⁾ entdeckte Nitro- β -Naphtochinon vor. Die Resultate, welche ich bei der Einwirkung von Orthophenylendiamin, Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf Nitro- β -Naphtochinon erhalten habe, weichen zum Theil von den am β -Naphtochinon erhaltenen ab und sind im folgenden zusammengestellt.

Für die Darstellung des Nitro- β -Naphtochinons habe ich es, gerade so, wie dies auch M. Latten²⁾ neuerdings angegeben hat, zweckmässig gefunden, die Vorschrift von Stenhouse und Groves durch Verwendung einer stärkeren Salpetersäure (spez. Gew. 1.38 statt 1,2) zu modificiren. Das Nitro- β -Naphtochinon wird selbst von der stärksten Salpetersäure nicht weiter verändert, man kann es z. B. aus Salpetersäure von 1.52 spec. Gewicht, in welcher es sehr löslich ist, umkrystallisiren, wobei sehr schöne Krystalle erhalten werden.

Bei der Condensation zwischen Nitro- β -Naphtochinon und Orthophenylendiamin entsteht das

Nitronaphtophenazin.

2 g Nitro- β -Naphtochinon (1 Mol.) wurden in 40 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 1.8 g salzsaurem Orthophenylendiamin (1 Mol.) und 2.7 g Natriumacetat (2 Mol.) in 5 ccm Wasser, zu der 5 ccm Eisessig gesetzt wurden, vermischt. Beim Zusammentreffen der Lösungen wurde die Farbe des Gemisches orange und es schied sich ein pulveriger Körper aus. Zur Vollendung der Reaction wurde das Gemisch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Der schmutzig gelbe Körper wurde abgesogen und mit Eisessig nachgewaschen.

Da sich das Nitronaphtophenazin beim Erhitzen zersetzt, konnte die für die meisten Azine anwendbare Reinigungsmethode der Destillation hier nicht angewandt werden. Zur Bereitung von Analysesubstanz wurde 1 Gewichtstheil des Azins aus einem Gemisch von 4 Volumtheilen Phenol und 20 Theilen Eisessig wiederholt umkrystallisirt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 203.

²⁾ Inaug.-Diss., Marburg 1889.

Daraus schied es sich in schön ausgebildeten Prismen von grünlich gelber Farbe ab. Das mit Eisessig nachgewaschene und bei 120° getrocknete Azin gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{10}H_5 \cdot NO_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_4$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	69.82	69.94	—	»
H	3.27	3.70	—	»
N	15.27	—	15.34	»

Das Nitronaphtphenazin schmilzt bei 221—222°. Es ist schwer löslich in Alkohol, Benzol und Aether, unlöslich in Ligroin. 1 Gewichtstheil des Azins wird von 50 Theilen Eisessig bei Siedhitze gelöst, kalter Eisessig nimmt davon nur geringe Mengen auf. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich leicht mit carminrother Farbe; die Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser gelb und scheidet das Azin unverändert in gelben Flocken ab. Wird die Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit nur so viel Wasser versetzt, dass die Farbe der Lösung braun ist, so scheidet sich nach einiger Zeit das zweifachsaure Salz des Nitronaphtphenazins in schimmernden braunen Blättchen aus, die auf Zusatz weniger Tropfen Wasser wieder in Lösung gehen.

Amidonaphtphenazin.

Zur Darstellung desselben wurden 2 g des eben beschriebenen Nitronaphtphenazins mit 25 ccm alkoholischem Schwefelammonium 2 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Der gelbe Körper war dann in einem orangefarbenen übergegangen. Derselbe wurde nach dem Trocknen dreimal aus dem Vierfachen seines Gewichts Anilin umkrystallisirt. Er schied sich daraus in tief braunrothen, winzigen Kryställchen ab, die beim Zerreiben ein kirschrothes Pulver lieferten. Er wurde abgesogen und das Anilin mit Alkohol fortgewaschen. Die bei 100° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{10}H_5 \cdot NH_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_4$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	78.37	78.12	—	»
H	4.49	5.04	—	»
N	17.14	—	17.32	»

Demnach ist der vorliegende Körper Amidonaphtphenazin eine zur Classe der Eurhodine gehörende Verbindung. Sein Schmelzpunkt liegt bei 191°. In Alkohol und Aether ist er schwer löslich, etwas leichter löslich in Benzol. Diese Lösungen fluoresciren nicht, wie die der meisten bisher dargestellten Eurhodine. Sehr leicht löslich ist das Amidonaphtphenazin in siedendem Anilin und ebenso in Phenol; aus diesen Lösungen wird es durch Aether und Alkohol in undeutlichen Krystallen abgeschieden.

Schüttelt man die tiefrothe ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure, so wird sie sofort entfärbt, und aus der salzsauren Flüssigkeit scheidet sich ein flockiger gelber Körper ab, das salzsaure Salz des vorliegenden Eurhodins. Dasselbe ist ein wenig in siedendem Wasser löslich; wird diese Lösung mit etwas Ammoniakwasser versetzt, so wird dadurch das Eurhodin in tiefrothen Flocken niederschlagen. Während bei den meisten bislang bekannten Eurhodinen die freie Base gelb, ihre Salze dagegen roth gefärbt sind, verhält es sich demnach bei dem hier in Frage kommenden gerade umgekehrt, hier sind die Salze gelb, die freie Base dagegen roth. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Amidonaphtophenazin mit brauner Farbe, die beim Verdünnen der Lösung mit Wasser in gelb umschlägt. Es sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen in wolligen karminrothen Flocken, die sich unter dem Mikroskop als Haufwerk haarfeiner Krystallnadeln ausweisen.

Versuche, aus dem Nitro- β -Naphtochinon und Orthophenylnaphtylendiamin eine Azoniumbase darzustellen, führten zu keinem Resultate. Während sich also das Nitro- β -Naphtochinon Orthophenylendiamin gegenüber wie jedes andere Orthodiketon verhält, stimmt es mit diesem in Bezug auf substituirte Orthodiamine nicht überein.

Nitro- β -Naphtohydrochinon.

Da ich bei den nachstehenden Untersuchungen als Reactionsproduct mehrfach das Nitro- β -Naphtohydrochinon erhielt, habe ich mir zum Vergleich eine grössere Menge dieses bereits von Groves¹⁾ dargestellten Körpers bereitet und daran einige Beobachtungen gemacht, die ich anführen möchte, ehe ich die betreffenden Reactionen beschreibe. In der angezogenen Abhandlung giebt Groves an, dass das Nitro- β -Naphtohydrochinon unlöslich in Wasser sei. Da das β -Naphtohydrochinon leicht durch Reduction mit einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure aus dem β -Naphtochinon dargestellt werden kann, glaubte ich auf analoge Weise zu dem Hydrochinon des Nitro- β -Naphtochinons kommen zu können. Zu dem Ende schlemmte ich fein gepulvertes Nitro- β -Naphtochinon mit wenig Wasser an und fügte so lange eine gesättigte wässrige Lösung von schwefliger Säure hinzu, bis alles gelöst war. Aus der orangegelben Lösung schied sich, auch wenn sie Tage lang sich selbst überlassen wurde, nichts ab. Da nach Groves das Nitro- β -Naphtohydrochinon sich leicht in Aether lösen soll, versuchte ich, es mit Aether aus der Reductionsflüssigkeit auszuschütteln; der Aether nahm aber nichts aus ihr auf. Nun dampfte ich die Lösung auf dem Wasserbade ein; dabei schlug

¹⁾ Journ. of the chem. Society; 45, 1884, I., 299.

schon nach kurzer Zeit die gelbe Farbe in orangeroth um und die Abscheidung tiefrother Krystalle begann. Als die Flüssigkeit ziemlich weit eingedampft war, liess ich erkalten, wobei sich die Menge der Krystalle noch vermehrte, sammelte dieselben auf einem Filter und wusch mit kaltem Wasser nach. In seinen Eigenschaften, besonders in seinem Verhalten gegen Oxydationsmittel, stimmte der so erhaltene Körper völlig mit dem von Groves durch Reduction des Nitro- β -Naphtochinons mit Zinnchlorür und Salzsäure erhaltenen überein. Die bei der Reduction des Nitro- β -Naphtochinons mit schwefliger Säure beobachteten Erscheinungen finden vielleicht in der Annahme der Bildung einer Doppelverbindung mit schwefliger Säure oder Schwefelsäure, die dann beim Eindampfen gespalten wird, ihre Erklärung.

Die Ausbeute an Nitro- β -Naphtohydrochinon betrug bei diesem Reduktionsverfahren 60 pCt.; der Rest liess sich nicht durch Eindampfen gewinnen, da die gebildete Schwefelsäure sehr bald verkohlend wirkte. Da die Ausbeute bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure auf 95 pCt. steigt, so habe ich mich später dieses Reduktionsmittels bedient. Dieses Verfahren gelingt sehr leicht, wenn man genau theoretische Mengenverhältnisse anwendet und mit verdünnten Lösungen arbeitet.

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus dem fünfzehnfachen Gewicht Benzol und zweimaligem Umkrystallisiren aus dem vierfachen Gewicht Eisessig zeigte das Nitro- β -Naphtohydrochinon den Schmelzpunkt 159.5°; in der Abhandlung von Groves ist hierüber nichts angegeben, ebenso fehlen dort analytische Belege.

Die bei 85° getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

Ber. für $C_{10}H_5 \cdot (OH)_2 \cdot NO_2$	Gefunden		pCt.
	I.	II.	
C 58.54	58.65	—	
H 3.41	3.77	—	»
N 6.83	—	6.91	»

In siedendem Wasser ist es mit gelbbrauner Farbe löslich, wenn auch nur in ziemlich geringer Menge; beim Erkalten scheiden sich aus dieser Lösung rothe Flocken ab, die aus feinen Krystallnadelchen bestehen. In verdünntem Ammoniak löst sich das Nitro- β -Naphtohydrochinon mit tiefbrauner, in verdünnter Kali- oder Natronlauge mit tiefgrüner Farbe; beim Ansäuern mit Salzsäure scheiden diese Lösungen es unverändert wieder ab. Beim Stehen oder schneller beim Schütteln mit Luft wird die Farbe der alkalischen Lösungen heller, und Salzsäure scheidet dann nichts mehr aus ihnen ab. Die wässrige Lösung macht beim Kochen mit kohlenurem Baryt aus diesem Kohlensäure frei; ebenso verhält sie sich gegen kohlenures

Alkali. In kalter concentrirter Schwefelsäure ist das Nitro- β -Naphthohydrochinon nicht löslich. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt es unzersetzt in prachtvollen langen, dem sublimirten Alizarin ungeweöhnlichen, rothen Nadeln.

Es ist ein schwacher, beizenfärbender Farbstoff; Eisenbeize wird gelbbraun, Chrombeize blass indigoblau und Thonerdebeize roth angefärbt; diese Färbungen sind nicht seifenbeständig.

Das Nitro- β -Naphthohydrochinon besitzt einen an Juglon erinnernden Geruch und ist mit Wasserdampf etwas flüchtig.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitro- β -Naphthochinon.

Während aus Phenylhydrazin und β -Naphthochinon nach den Untersuchungen von Zincke und Bindewald¹⁾ mit Leichtigkeit das β -Naphthochinonhydrazid entsteht, reducirt das Phenylhydrazin, wie auch immer die Versuchsbedingungen gewählt werden mögen, das Nitro- β -Naphthochinon zu Hydrochinon. Als Zersetzungsproducte des Phenylhydrazins wurden dabei beobachtet: Benzol, Azobenzol, Anilin und Stickstoff.

Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Nitro- β -Naphthochinon.

In das β -Naphthochinon lassen sich nach einander durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin zwei Oximgruppen einführen; in anderer Art verläuft die Reaction zwischen salzsaurem Hydroxylamin und Nitro- β -Naphthochinon.

2 g Nitro- β -Naphthochinon (1 Mol.) wurden mit 20 ccm Eisessig oder Alkohol angeschlëmmt, und eine Lösung von 0.7 g salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) in wenig Wasser hinzugegeben; nach kurzer Zeit ging das Nitro- β -Naphthochinon in einen krystallinischen gelben Körper über; die alkoholische Flüssigkeit reagirte nach beendeter Reaction sauer, es wurde also Salzsäure abgespalten. Der Verlauf der Reaction ist der gleiche, wenn man gleich anfangs Salzsäure zusetzt, oder die entstehende Salzsäure durch Zusatz von Natriumacetat abstumpft.

Da das Nitro- β -Naphthochinon bei Gegenwart alkalischer Lösungen nicht beständig ist, so konnte die Einwirkung von Hydroxylamin in alkalischer Lösung nicht untersucht werden.

Beim Kochen des neuen Körpers mit Eisessig, Phenol, Alkohol oder Wasser wurde Stickstoff abgespalten und nach und nach ging alles in Lösung; bei den drei ersten Lösungsmitteln war dieselbe tiefroth, beim letzteren orange. Die letztere schied nichts ab, ein

¹⁾ Diese Berichte XVII, 3030.

Zersetzungsproduct konnte daraus nicht isolirt werden. Aus den anderen Lösungen fällte Wasser einen tiefrothen Körper, der mit dem Nitro- β -Naphtohydrochinon identificirt wurde. Beim Kochen mit Salzsäure traten dieselben Erscheinungen auf, nur schied sich das Hydrochinon gleich ab.

Aether und Aceton nehmen, selbst bei Siedhitze nichts von dem gelben Körper auf, verändern ihn aber auch nicht. In ganz geringem Maasse lösen ihn, scheinbar unzersetzt, Benzol, Toluol und Xylol; aus den schwach gelb gefärbten Lösungen fällt Ligroin Spuren eines schmutzig gelben, flockigen Körpers.

Zur Darstellung von Analysesubstanz verrieb ich reines Nitro- β -Naphtochinon mit wenig Alkohol zu einem gleichmässigen Brei und fügte etwas mehr als die von der Theorie verlangte Menge salzsaures Hydroxylamin hinzu, das Gemisch wurde dann so lange verrieben, bis unter dem Mikroskop kein Nitro- β -Naphtochinon mehr darin zu erkennen war. Die zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschene Substanz wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Trocken ist sie ein schwach gelb gefärbtes, ungemein hygroskopisches Pulver, das bei 140—141° unter lebhafter Gasentwicklung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmilzt.

Ber. für $C_{10}H_5 \cdot O_2 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot OH$		Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	50.85	50.75	—	
H	3.39	4.31	—	»
N	11.86	—	12.02	»

Wie die Analyse ergibt, liegt hier ein Additionsproduct zwischen Nitro- β -Naphtochinon und Hydroxylamin vor, das beim Kochen mit Essigsäure oder anderen Lösungsmitteln unter Bildung von Nitro- β -Naphtohydrochinon zersetzt wird. Das zunächst addirte Hydroxylamin wirkt also lediglich als Reductionsmittel, wenn auch der Verlauf dieser Reaction kein glatter ist.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Additionsproduct mit blassgrüner Farbe, die auf Zusatz von Wasser in gelb übergeht.

Ich bin mit der Untersuchung weiterer Derivate des Nitro- β -Naphtochinons beschäftigt.

Organisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.