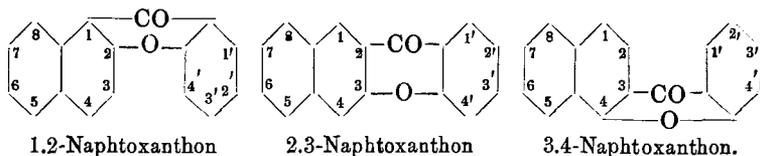


Es ist noch die Frage der Stellungenbezeichnung der ins Naphtalin eingetretenen Elemente zu entscheiden und wähle ich als Beispiel das Naphtoxanthon als einen der Repräsentanten des allgemeineren Falls, dass das Naphtalen und Phenylen durch zwei verschiedene Elemente verbunden sind. Mir scheint die durch folgende Formeln ausgedrückte Ortsbestimmung geeignet. Sie beruht auf dem Beschluss des Genfer Congresses, dass der complicirtere Ring dem einfacheren voransteht und ferner auf den bei Anthracen, Acridin etc. jetzt meist benutzten Ziffern für die Phenylene. Es würden für die Wasserstoffe des Phenylens die Ziffern 1—4, die accentuirt werden müssen, in Anwendung kommen.



Da der Kohlenstoff wegen des kleineren Atomgewichtes dem Sauerstoff vorangeht, so scheint es mir am besten, die erste und dritte Verbindung durch 1.2 und 3.4 und nicht durch 1.2 und 2.1 zu bezeichnen. Es werden weniger leicht Verwechslungen entstehen.

Bei den Derivaten mit zwei gleichen Elementen im mittleren Ring, wie beim Naphtoanthracen, fällt das 3.4-Derivat als identisch mit dem 1.2-Derivat fort. Die Ziffern 9 und 10 könnten in der gleichen Weise benutzt werden, wie ich es für das Acridin und Acridon in Gemeinschaft mit Hrn. Lagodzinski vorgeschlagen hatte.

**560. K. Lagodzinski und D. Hardine: Ueber
1-2-Dioxynapht-3-4-acridon.**

(Eingegangen am 12. November.)

Die Aehnlichkeit der Atomgruppierung in dem Acridon einerseits und dem Anthrachinon andererseits liess es als möglich erscheinen, dass die Oxyderivate des ersteren sich durch analoge Eigenschaften auszeichnen würden, wie die Oxyanthrachinone. Vor Allem haben wir unser Augenmerk darauf gerichtet, zu einem Orthodioxyderivat des Acridons, von einer ähnlichen Constitution wie die des Alizarins, zu gelangen.

Aehnlich, wie man aus Anilin und 1-3-6-Chlornitrobenzoesäure durch eine Reihe von Reactionen zum Acridon gelangen kann, liess es sich vermuthen, dass die Ersetzung des Anilins in dieser Synthese durch Amidobrenzcatechin oder seiner Aether zu einem Orthodioxy-

acridon führen würde. Allein wegen der Unbeständigkeit dieser Substanzen haben wir unsere Aufmerksamkeit auf ein analoges Derivat des Naphtalins, das 3-Amido-1-2-dioxynaphtalin, gerichtet. Wir erhitzen dasselbe mit 1-3-6-Chlornitrobenzoesäure unter verschiedenen Bedingungen, ohne jedoch die gewünschte Condensation herbeiführen zu können. Das Amidodioxynaphtalin blieb bei dieser Reaction entweder ganz unangegriffen, oder es trat eine weitergehende Zersetzung der Base ein. Es musste daher, um das gewünschte Ziel zu erreichen, ein anderer Weg eingeschlagen werden, und einen solchen haben wir in der That beim Studium der Einwirkung von Anthranilsäure auf das 1-2-Naphtochinon gefunden.

Die Anthranilsäure verbindet sich mit Leichtigkeit mit dem 1-2-Naphtochinon unter Bildung einer Oxynaphtochinonanilidomethylsäure, von der Zusammensetzung, $C_{17}H_{11}NO_4$, welche in schönen, braunrothen, metallglänzenden Blättchen krystallisirt und in reinem Zustande bei 270—271° schmilzt. Dieser letzte Körper hat einen ausgesprochen sauren Charakter und ist dementsprechend in Alkalien, sowie Carbonaten löslich. Beim längeren Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird derselbe in 2-Oxy-1-4-naphtochinon und Anthranilsäure gespalten. Diese letztere Reaction entspricht vollkommen der Spaltung des 1-2-Naphtochinonanilids von Zincke¹⁾, welches in Anilin und Oxynaphtochinon zerlegt wird.

Seiner Zeit, als wir mit der Darstellung einer grösseren Menge der Oxynaphtochinonanilidomethylsäure beschäftigt waren, erschien die interessante Untersuchung von Böniger²⁾ über die 1-2-Naphtochinon-4-sulfosäure, welche mit der grössten Leichtigkeit mit aromatischen Basen Verbindungen eingeht. Da die Darstellung der reinen Oxynaphtochinonanilidomethylsäure aus Anthranilsäure und 1-2-Naphtochinon, in Folge der bei dieser Reaction auftretenden Nebenproducte, ziemlich grosse Schwierigkeiten bietet, erschien es uns zweckmässiger, die neue Säure nach der Methode von Böniger darzustellen.

Vermischt man äquimoleculare Mengen des 1-2-naphtochinon-4-sulfosauren Kalis³⁾ in wässriger Lösung mit einer schwach alkoholischen Lösung von Anthranilsäure, so findet schon in der Kälte die Ausscheidung eines rothen Körpers statt; dieselbe wird erst nach kurzem Erhitzen auf 70—80°, wobei der Schwefligsäuregeruch deutlich wahrgenommen wird, vollständig. Zu unserem Erstaunen ersahen wir alsbald, dass hierbei eine mit unserer Oxynaphtochinonanilidomethylsäure nicht identische, sondern eine isomere Säure von der Zusam-

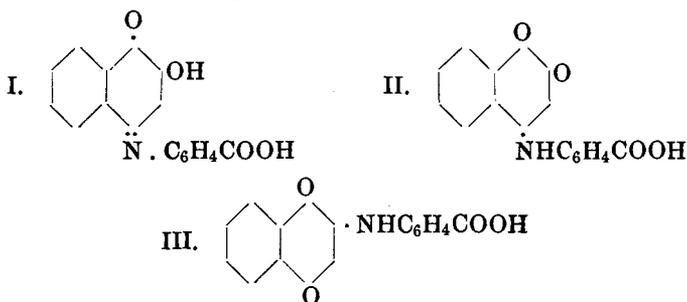
1) Diese Berichte 14, 1496.

2) Diese Berichte 27, 23.

3) Es ist uns eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Hrn. Dr. Böniger für die freundliche Uebersendung einer grösseren Probe des 1-2-naphtochinonsulfosauren Kalis unseren wärmsten Dank auszusprechen.

mensetzung, $C_{17}H_{11}NO_4$, entstanden war. Die aus 1-2-naphtochinon-4-sulfosaurem Kali und Anthranilsäure entstandene Säure, die wir als 1-2-Naphtylchinonanthranilsäure bezeichnen möchten, zeigt ein bei weitem grösseres Krystallisationsvermögen. Aus Alkohol krystallisirt dieselbe in schönen dunkelrothen Nadeln, die bei 252° schmelzen. Auch nach fünfmaligem Umkrystallisiren konnte keine Erhöhung des Schmelzpunktes erreicht werden. In Aetzkalken und Carbonaten löst sich die 1-2-Naphtylchinonanthranilsäure leicht auf. Durch verdünnte Mineralsäuren wird sie viel leichter, wie ihr Isomeres, in Oxynaphtochinon und Anthranilsäure gespalten.

Die glatt verlaufende Spaltung in Oxynaphtochinon und Anthranilsäure, welche die beiden oben beschriebenen Säuren durch verdünnte Mineralsäuren erleiden, deutet mit Bestimmtheit darauf hin, dass dieselben als directe Abkömmlinge des 2-Oxy-1-4-naphtochinons aufzufassen sind. Unter Zugrundelegung dieser Thatsache lassen sich vom Oxynaphtochinon, abgesehen von dem immerhin möglichen Fall einer Raumisomerie, nur die drei folgenden Strukturformeln für die Säuren von der Zusammensetzung, $C_{17}H_{11}NO_4$, ableiten:



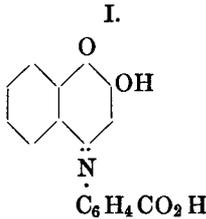
Die zwei ersten Schemata sind als die Formeln zweier selbständig existirenden tautomeren Verbindungen zu betrachten und würden sich dem Oxynaphtochinonimid oder dem Oxynaphtochinonanilid anreihen, welche bekanntlich einige tautomere Reactionen aufweisen.

Die dritte Formel endlich leitet sich vom 1,4-Naphtochinon ab und ist in Folge der von uns gewählten Versuchsbedingungen nur wenig wahrscheinlich.

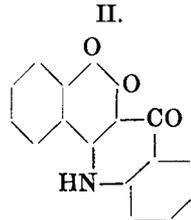
Ogleich es uns zur Zeit noch nicht gelungen ist, die eben entwickelten Ansichten über die Natur der Isomerie der beiden Säuren endgültig zu beweisen, so haben wir doch einige Beobachtungen gemacht, welche die entwickelten Formeln zu erklären im Stande sind. Der frappanteste Unterschied zeigt sich bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf die beiden Isomeren.

Behandelt man nämlich die Oxynaphtochinonanilidomethylsäure mit conc. Schwefelsäure selbst längere Zeit bei $190-200^{\circ}$, so bildet sich

kein inneres Anhydrid; bei vielfach variierten Versuchsbedingungen entsteht als Endproduct entweder die unveränderte Substanz oder es tritt Zersetzung ein. Die Naphtylechinonanthranilsäure dagegen bildet unter denselben Bedingungen sehr glatt einen anhydridartigen Körper von der Zusammensetzung $C_{17}H_9NO_3$:

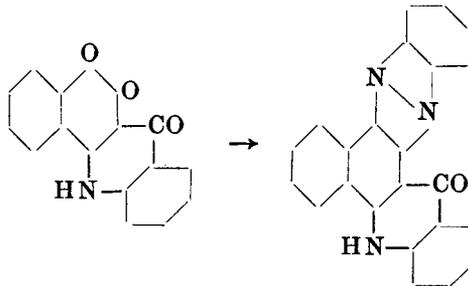


Oxynaphtochinon-4-anilidomethylsäure + H_2SO_4 kein Anhydrid.

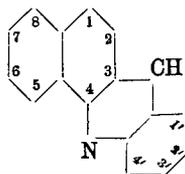


Anhydridbildung aus 1.2-Naphtylechinon-4-anthranilsäure + H_2SO_4 .

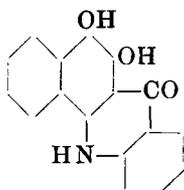
Das gebildete Anhydrid (II) möchten wir als 1.2-Naphtochinon-acridon¹⁾ bezeichnen. Der neue Körper vereinigt in sich zugleich die Eigenschaften eines Acridincomplexes und eines echten aromatischen Orthochinons. Die Imidgruppe trägt hier einen ausgesprochen sauren Charakter und dementsprechend bildet das Naphtochinon-acridon mit Alkalien beständige Salze. Andererseits verbindet sich das Naphtochinonacridon als ein Orthochinonderivat mit *o*-Phenylendiamin unter Bildung eines gelb gefärbten Azins.



¹⁾ Bezugnehmend auf die gleichzeitig eingereichte Abhandlung von Prof. Graebe benutzten wir für das Naphtacridin, die Muttersubstanz des 1.2-Naphtochinonacridons folgendes Schema:



In Eisessig suspendirt und mit schwefliger Säure behandelt, wird es unter Bildung des zugehörigen Hydroderivates, des 1.2-Dioxy-3.4-naphtacridons, reducirt:

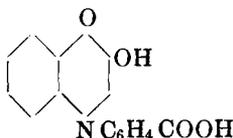


Die Gegenwart von zwei Hydroxylgruppen wurde durch Darstellung eines Diacetylderivates bewiesen.

Von einer solchen Verbindung könnte man annehmen, dass sie ähnlich wie das Alizarin sehr beständig sei und die Eigenschaften eines Beizenfarbstoffes zeige. Dies ist aber merkwürdiger Weise nicht der Fall. Der Körper zeigt vielmehr das Verhalten eines Hydrochinonderivates; die Alkalisalze desselben werden schon an der Luft momentan unter Rückbildung des Chinons oxydirt; deshalb gelingt es auch nicht, mit Beizen eine Färbung zu erzielen.

Experimentelles.

2-Oxynaphtochinon-4-anilido-o-methylsäure,



Man löst 1 Th. 1.2-Naphtochinon in der 10fachen Menge Eisessig unter Erwärmen auf und trägt in die heisse Lösung $1\frac{1}{2}$ Th. reine Anthranilsäure ein. Man erhält das Ganze etwa 5 Minuten lang im Sieden, wobei die Flüssigkeit eine dunkel kirschrothe Färbung annimmt.

Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen, filtrirt und sorgfältig mit heissem Wasser nachgewaschen. Dadurch lässt sich der grösste Theil des während der Reaction gebildeten 1.2-Hydronaphtochinons entfernen. Zur weiteren Reinigung wird die Oxynaphtochinonanilidomethylsäure in 5procentigem Natriumcarbonat gelöst, filtrirt, mit verdünnter Essigsäure gefällt und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute 75—80 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}NO_4$.

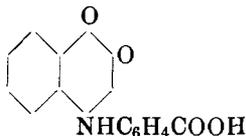
Procente: C 69.63, H 3.72, N 4.78.

Gef. » » 69.57, » 3.84, » 4.38.

Die Säure krystallisirt aus Alkohol in schönen dunkelrothen, metallglänzenden Blättchen, welche bei $270-271^{\circ}$ schmelzen. Mit Alkalien bildet sie leicht lösliche, dunkelroth gefärbte Salze. Verdünnte Mineralsäuren zerlegen sie beim längeren Erhitzen glatt in

Anthranilsäure und 2-Oxynaphtochinon. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 190° entsteht kein Naphtochinonacridon. Auf dieser letzten Reaction beruht die oben für die Oxynaphtochinonanilidomethylsäure angenommene Constitutionsformel.

1.2-Naphtylchinon-4-anthranilsäure,



Diese mit der vorhergehenden isomere Säure lässt sich leicht auf folgende Weise darstellen. 1 Th. Anthranilsäure wird in 20 pCt. Alkohol gelöst und alsdann mit einer wässrigen Auflösung von 2 Th. 1.2-naphtochinon-4-sulfosaurem Kali eine Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt. Unter Abspaltung von schwefliger Säure entsteht sofort ein roth gefärbter Niederschlag, den man filtrirt und mit heissem Wasser nachwäscht. Aus Alkohol krystallisirt die Säure in schönen dunkelrothen Nadeln, die bei 252° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}NO_4$.

Procente: C 69.63, H 3.72, N 4.78.

Gef. » » 69.91, 69.51, 69.61, » 4.06, 4.04, 4.07, » 5.10.

Verdünnte Alkalien und Mineralsäuren spalten dieselbe schon nach kurzem Aufkochen in Anthranilsäure und Oxynaphtochinon. Mit *o*-Phenylendiamin bildet sie ein Azin. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure auf 190° geht sie glatt in Naphtochinonacridon über. Die letztere Reaction macht die oben für die 1.2-Naphtylchinon-4-anthranilsäure angenommene Constitutionsformel sehr wahrscheinlich.

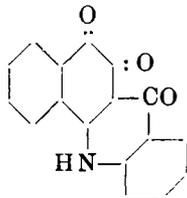
1.2-Naphtylchinon-4-anthranilsäuremethylester entsteht nach 2stündigem Erwärmen von 1.2-naphtochinon-4-anthranilsäurem Silber mit Jodmethyl. Glänzende dunkelrothe Krystalle, welche bei 188° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}NO_4$.

Procente: C 70.35, H 4.64.

Gef. » » 70.15, » 4.55.

1.2-Naphtochinon-3.4-acridon,



Erhitzt man die Naphtylchinonanthranilsäure mit dem 10fachen Gewicht conc. Schwefelsäure in einem Paraffinbade kurze Zeit auf

190—200°, so wird sie fast quantitativ in Naphtochinonacridon übergeführt. Das Reactionsproduct wird auf Eis gegossen, die ausgeschiedenen orangegelben Flocken auf dem Filter gesammelt, mit schwacher Sodalösung nachgewaschen und schliesslich durch Umkrystallisation aus Eisessig, in welchem sie sehr schwer löslich sind, gereinigt.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_9NO_3$.

Procente: C 74.14, H 3.27, N 5.09.
Gef. » » 73.89, 73.94, 73.84, » 3.32, 3.63, 3.79, » 5.43.

Das Naphtochinonacridon bildet orangegelbe Nadelchen, die in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Durch Sublimation erhält man kleine, rothgelbe, mikroskopische Nadelchen. Es schmilzt über 400°. Mit Alkalien bildet es braunrothe gefärbte Salze. Das 1.2-Naphtochinonacridon ertheilt dem Alkohol keine Fluorescenz, welche für die Acridongruppe so charakteristisch ist.

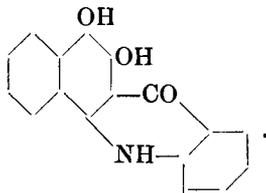
Das Azin entsteht sehr leicht nach kurzem Erhitzen der vorhergehenden Verbindung mit äquimolecularer Menge von *o*-Phenylen-diamin. Schöne, glänzende, dunkelgelbe, dicke Nadeln, welche bei 276° schmelzen. In organischen Lösungsmitteln schwer löslich.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{13}N_3O$.

Procente: C 79.53, H 3.74, N 12.10.
Gef. » » 79.41, » 3.88, » 12.31.

Die für die Azingruppe so empfindlichen Reactionen mit conc. Mineralsäuren finden bei 1.2-Naphtochinonacridonazin keine Anwendung. Eine Erklärung dafür ist in den negativen Eigenschaften der Acridongruppirung zu suchen.

1.2-Dioxy-3.4-naphtacridon,



Die Ueberführung des Naphtochinonacridons in sein Hydroderivat bereitete uns anfangs grosse Schwierigkeiten. Am besten lässt sich diese Reduction mittels gasförmiger, schwefliger Säure in heisser Eisessigsuspension bewirken. Man verfährt dabei auf folgende Weise: 1 Theil ganz reines Naphtochinonacridon wird in einem Kölbchen in der 20 fachen Menge Eisessig suspendirt und in die fast zum Sieden erwärmte Mischung gasförmige, schweflige Säure 10 Minuten lang eingeleitet. Das gebildete Dioxynaphtacridon geht dabei unter Dunkelrothfärbung in Lösung. Durch Eingiessen in Wasser erhält man es in Form mikroskopischer, hellbrauner Nadelchen, die ohne eine weitere Reinigung zu erfahren, analysirt wurden.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}NO_3$.

Procente: C 73.64, H 3.97.

Gef. » » 73.47, » 4.11.

Das Dioxynaphtacridon schmilzt über 350° . In Aetzatron, welches frisch ausgekocht war, ist es unter Braunfärbung löslich. Schüttelt man aber die so erhaltene klare Lösung nur ganz wenig mit Luft, so entsteht momentan das unlösliche braunrothe Natronsalz des Naphtochinonacridons, welches nach Ansäuern das freie Naphtochinonacridon ausscheidet.

Ueber Zinkstaub destillirt, geht das 1.2-Dioxynaphtacridon in eine neue Base, wahrscheinlich das 3.4-Naphtacridin, über. Dieselbe ertheilt dem Alkohol eine charakteristische, grüne Fluorescenz. Mit Chromsäure und Pikrinsäure entstehen charakteristische Niederschläge.

1.2-Diacetyldioxynaphtacridon entsteht nach 3 stündigem Erwärmen der vorhergehenden Verbindung mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von essigsauerm Natron; krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, strohgelben Nadeln, die bei 280° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}NO(O \cdot CH_3CO)_2$.

Procente: C 69.80, H 4.15.

Gef. » » 69.96, » 4.25.

Beim Erhitzen des Diacetylderivates mit Alkalien entstehen die charakteristischen Naphtochinonacridonsalze.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

Genf, Universitätslaboratorium.

561. K. Lagodzinski und D. Hardine: Ueber die Darstellung des 1.2-Naphtochinons.

(Eingegangen am 12. November.)

Gelegentlich der Darstellung des 1.2-Naphtochinons nach der von Stenhouse und Groves¹⁾ angegebenen Methode machten wir einige Erfahrungen, die uns nicht überflüssig erscheinen, hier kurz anzugeben. Es lässt sich in der That das 2-Naphtol vermittelt seiner Nitroverbindung und darauf folgende Reduction zu 1-Amido-2-oxy-naphtalin fast quantitativ in 1.2-Naphtochinon überführen.

1) Ann. d. Chem. 189, 153.