

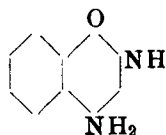
614. F. Kehrman: Ueber Chinonimide und Aminoquinone.

(III. Mittheilung ¹⁾.)

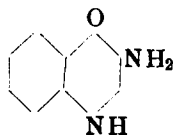
(Eingegangen am 24. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Zur Kenntniss des 2-Amino-1.4-Naphtochinonimids, nach gemeinschaftlich mit I. Markusfeld ausgeführten Versuchen.

Durch Arbeiten von Martius und Griess ²⁾, sowie von Graebe und Ludwig ³⁾ über verschiedene Derivate des 2.4-Diamino-1-naphtols ist unter Anderem die Thatsache festgestellt worden, dass das aus genannter Base durch Oxydation erhaltene Chinonimidderivat, für welches jetzt nur noch die folgenden beiden Formeln in Betracht kommen:

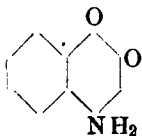


Orthochinonimid

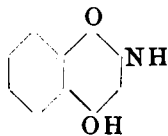


Parachinonimid,

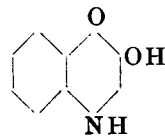
beim Kochen mit Wasser unter Ammoniakbildung in eine neue Substanz übergeht, deren Entstehung durch die Annahme zu deuten ist, dass in einer der beiden vorstehenden Formeln entweder die Aminogruppe durch Hydroxyl oder die Imidogruppe durch Sauerstoff ersetzt wird. Diese Voraussetzung führt für das damals »Oximidonaphtol«, heute »Oxynaphtochinonimid« genannte Umwandlungsproduct des Aminonaphtochinonimids zu den folgenden 4 Formeln:



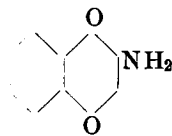
I.



II.



III.



IV.

Die Beobachtung ⁴⁾, dass sich Oximidonaphtol gegenüber Orthodiaminen wie ein Orthodiketon, resp. wie ein α -Oxychinon verhält, indem es mit Phenyldiamin ein Eurhodin, mit Phenylphenyldiamin das Rosindulin ⁵⁾ liefert, schliesst nun die Formeln II und IV aus. Die übrig bleibenden Formeln I und III, welche dem Verhalten des Oximidonaphtols einstweilen gleich gut Rechnung tragen, stehen zu einander im Verhältniss der Tautomerie. Wahrscheinlich leiten sich die Alkalisalze von der Oxychinonimidformel III ab, während die Salze mit starken Säuren der Aminoquinonformel I ihre Entstehung zu verdanken haben. Sicher bewiesen ist nur, dass Oximidonaphtol

¹⁾ Mittheilung I und II siehe diese Berichte 23, 897 und 2446.

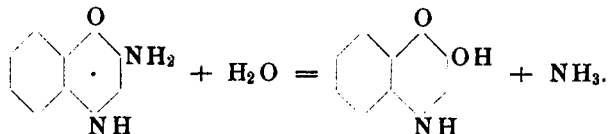
²⁾ Ann. d. Chem. 134, 377.

³⁾ Ann. d. Chem. 154, 318.

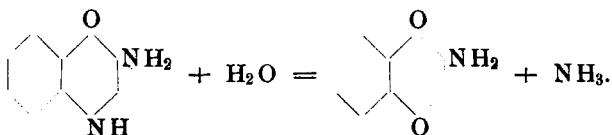
⁴⁾ Diese Berichte 23, 2452.

⁵⁾ Diese Berichte 24, 587.

aus Diimidonaphtol durch Austausch des β -ständigen Ammoniakrestes entsteht, entsprechend der Gleichung:



Das schon lange bekannte Oxynaphtochinonimid ist nun nicht das einzige Product der Einwirkung des Wassers auf »Diimidonaphtol«, vielmehr verläuft in untergeordnetem Maasse gleichzeitig diejenige Umsetzung, welche den Austausch des α -ständigen Ammoniakrestes zur Folge hat und zur Bildung einer Substanz führt, die, mit Oxynaphtochinonimid isomer und mit Sicherheit als β -Amino- α -naphtochinon (Formel IV) charakterisirt worden ist.



Dieses zeigte sich mit einem von Meerson¹⁾ erhaltenen Aminonaphtochinon unbekannter Constitution identisch.

Gelegentlich der zum Zwecke des Identitätsnachweises unternommenen Wiederholung eines Theiles der Meerson'schen Arbeit ergaben sich Widersprüche, die wir indessen auf irrthümliche Beobachtungen genannten Forschers zurückgeführt haben.

Experimenteller Theil.

Als aus 100 g Aminonaphtochinonimid durch Kochen mit Wasser und etwas Ammoniak erhaltenes rohes Oximidonaphtol mit kalter verdünnter Natronlauge behandelt wurde, blieb ein Theil ungelöst. Dieser wurde so lange mit derselben Lauge digerirt, bis das Filtrat farblos abließ und darauf nach vollständigem Auswaschen mit Wasser wiederholt aus siedendem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug etwa 5 g aus 100 g Aminoimid. Die neue Substanz krystallisirte aus Alkohol in granatrothen, concentrisch angeordneten flachen Nadeln vom Schmp. 202—203°. Die Analyse der bei 120° getrockneten Krystalle ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$.

Procente: C 69.36, H 4.05, N 8.09.

Gef. » » 69.40, » 4.07, » 8.29.

Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in verdünnten Alkalien. Die nächstliegende Annahme war, dass man es mit einem

¹⁾ Diese Berichte 21, 1195 und 2516.

Isomeren des Oxynaphtochinonimids und zwar wegen der Alkaliunlöslichkeit mit einem Aminonaphtochinon zu thun habe. Die Eigenschaften stimmten recht gut zu denjenigen, die S. Meerson einem von ihm auf anderem Wege, aber ebenfalls aus Diaminonaphtol erhaltenen Aminonaphtochinon zugeschrieben hat, und in der That zeigte sich ein nach den Angaben des Genannten dargestelltes Präparat mit dem unserigen identisch.

Meerson hat Diaminonaphtol aus Martiusgelb durch Kochen mit Essiganhydrid acetylirt, das erhaltene Triacetylderivat durch kalte, resp. schwach erwärmte Natronlauge verseift, wodurch nur das an Sauerstoff gebundene Acyl entfernt wird, und die erhaltene Lösung nach dem Ansäuern mit Eisenchlorid oxydirt, wodurch ein Niederschlag von Acetaminochinon erzeugt wird, welches durch Behandeln mit alkoholischer Schwefelsäure in das Aminochinon übergeht. Es ist dem Genannten indessen nicht gelungen, die Constitution seines Chinons und die Ursache von dessen Isomerie mit dem Oxynaphtochinonimid aufzuklären, weil er sich durch einige ungenaue Beobachtungen zu der Meinung verleiten liess, Oxynaphtochinonimid in das neue Isomere übergeführt zu haben, was nicht der Fall gewesen ist.

Durch Kochen des Aminonaphtochinonimids mit Wasser und Ammoniak erhielten wir in mehreren Versuchen circa 5—6 pCt. des alkaliunlöslichen Chinons. Da wir zu den Versuchen der Constitutions-Bestimmung ziemlich viel Material nöthig hatten, bedienten wir uns zur Darstellung grösserer Quantitäten schliesslich des in einigen Punkten etwas abgeänderten Meerson'schen Verfahrens, welches uns genügende Mengen lieferte, um die Untersuchung zu Ende zu führen.

100 g Martiusgelb wurden nach Graebe und Ludwig reducirt und in die mit Zink entzinnte Lösung Salzsäure-Gas eingeleitet. Das Chlorhydrat wird gut abgesaugt, mit Salzsäure gewaschen, über Aetzkalk getrocknet, mit der theoretischen Menge gepulvertem Natriumacetat in einem grossen Kolben gut durcheinandergeschüttelt und mit soviel Essiganhydrid übergossen, dass ein dicker Brei entsteht. Die Mischung erwärmt sich schnell von selbst und geseht zu einer festen Masse, welche zur Vollendung der Acetylirung noch 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Hierauf wird mit Wasser verrieben, mit soviel Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, dass eben alles in Lösung geht, sofort mit verdünnter Salzsäure angesäuert und Eisenchlorid in geringem Ueberschuss unter Umschütteln hinzugefügt. Der hellgelbe krystallinische Niederschlag des Acetaminochinons wird aus Alkohol einmal umkrystallisirt und mit alkoholischer Schwefelsäure nach Meerson's Angaben verseift.

Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten, einerseits mit Oxynaphtochinonimid, andererseits mit dessen Isomeren ausgeführten

parallellaufenden Versuchsreihen sind für die Constitution beider Körper beweisend.

	Oxynaphtochinonimid	Aminonaphtochinon
	I	VII
Reduction	↓	↓
	II	VIII
Acetylierung	↓	↓
	III	IX
part. Verseifung	↓	↓
	IV	X
Oxydation	↓	↓
	V	XI
Verseifung	↓	↓
	VI	VII
Umlagerung	↓	
	I	

Umwandlungen des Oxynaphtochinonimids.

4-Amino-1.2-naphtohydrochinon (Tabelle Formel II).

50 g gepulvertes Imid¹⁾ wurden in wenig Alkohol suspendirt auf dem Wasserbade erwärmt und eine Lösung von Zinnchlorür in

¹⁾ Reines, von dem Isomeren befreites Oxynaphtochinonimid erhält man am besten durch Behandeln des Rohproductes mit verdünnter kalter Natronlauge. Man filtrirt direct in verdünnte Essigsäure hinein, saugt den hellrothen

conc. Salzsäure in geringem Ueberschusse hinzugefügt. Nach Verjagen des Alkohols durch Eindampfen wurde die fast ungefärbte Flüssigkeit unter Köhlen mit Salzsäuregas gesättigt und das nach 12stündigem Stehen abgeschiedene Chlorhydrat abgesaugt. Dasselbe wird zur Befreiung von Zinn nochmals in ganz wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure-Gas gefällt. Das Salz bildet in Wasser sehr lösliche, farblose Nadeln, die sich an der Luft schnell oxydiren; versetzt man die wässrige Lösung mit Ammoniak und schüttelt mit Luft, so wird in einigen Augenblicken Oxynaphtochinonimid zurückgebildet, ein sicherer Beweis, dass das Chlorhydrat des entsprechenden Hydrokörpers vorliegt. Da die Substanz ferner noch durch die folgenden Umwandlungen genügend charakterisirt ist, konnte auf eine Analyse derselben verzichtet werden.

4-Acetamino-1.2-naphtohydrochinon-diacetat (F. III).

Das durch Trocknen über Aetzkalk von Wasser und Salzsäure befreite Chlorhydrat wird mit der berechneten Menge Natriumacetat gemischt nach der beschriebenen Methode acetylirt und das mit Wasser gewaschene und abgesaugte Acetylderivat aus Alkohol umkrystallisirt.

Farblose Prismen vom Schmp. 193° unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, ziemlich gut in siedendem Alkohol, leicht in Eisessig löslich. Wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}NO_5$.

Procente: C 63.78, H 4.98, N 4.65.

Gef. » » 63.67, » 4.94, » 4.94.

4-Acetamino-1.2-naphtohydrochinon (F. IV).

Die Triacetylverbindung wurde mit Wasser nahezu zum Sieden erhitzt, starke Natronlauge hinzugefügt, aufgeköcht, mit Essigsäure neutralisirt und mit verdünnter Salzsäure nach dem Abkühlen stark angesäuert. Die ausgeschiedenen hellgrauen Nadeln wurden abgesaugt und aus siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle und Schwefligsäure umkrystallisirt.

Zolllange, glänzende, fast farblose Nadeln, schwer löslich in kaltem, gut löslich in kochendem Wasser, Alkohol und Eisessig. Oxydirt sich beim Versuch der Schmelzpunktbestimmung selbst im zuge-schmolzenen Röhrchen zum Chinon und zersetzt sich dann wie dieses. Wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}NO_3$.

Procente: C 66.36, H 5.06, N 6.45.

Gef. » » 66.62, 66.28, » 5.27, 5.03, » 6.62.

Niederschlag ab, wäscht mit Wasser aus und trocknet auf porösem Thon. War das angewandte Aminonaphtochinonimid-chlorhydrat nicht zinnfrei, ●● enthält ein so dargestelltes Präparat etwas Zinnsäure beigemengt.

4-Acetamino-1.2-naphtochinon (F. V).

Das Hydrochinon wird in verdünnter Essigsäure gelöst und mit schwefelsaurer Lösung von Natriumbichromat in geringem Ueberschuss unter Umrühren versetzt. Sofort fällt das Chinon als hellrother Krystallbrei, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus viel siedendem Alkohol umkrystallisirt wird.

Zolllange, hell granatrothe Prismen, unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol und kaltem Alkohol, ziemlich gut löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in Eisessig. Letztere Lösung zersetzt sich beim Kochen. Beginnt sich bei 220° dunkler zu färben und ist gegen 260° zersetzt. Zur Analyse bei 120° getrocknet.

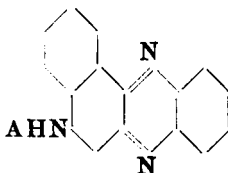
Analyse: Ber. für $C_{12}H_9NO_3$.

Procente: C 66.98, H 4.18, N 6.51.

Gef. » » 66.81, » 4.12, » 6.28.

Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist roth und wird bei gelindem Erwärmen olivengrün. Auf Zusatz von Wasser und dann von Natriumcarbonat fällt Oxynaphtochinonimid in rothen Nadelchen aus. Durch seine Fähigkeit, mit Orthodiaminen quantitativ unter Azinbildung zu reagiren, sowie durch seine rothgelbe, derjenigen des Phenanthrenchinons ähnliche Farbe ist die Substanz als unzweifelhaftes Orthochinon charakterisirt.

4-Acetamino-1.2-naphtophenazin,



bildet sich in der theoretischen Ausbeute aus gleichen Molekeln Chinon und Orthophenylendiamin in alkoholischer, mit Essigsäure angesäuerter Lösung. Die Flüssigkeit färbt sich hellgelb und scheidet schwefelgelbe Nadeln ab, welche aus Eisessig umkrystallisirt wurden. Schmelzpunkt liegt oberhalb 370°. Zur Analyse bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}N_3O$.

Procente: C 75.26, H 4.53, N 14.63.

Gef. » » 74.86, » 4.54, » 14.73.

Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, ziemlich löslich in siedendem Eisessig. Versetzt man letztere Lösung mit einigen Tropfen starker Salzsäure, so krystallisirt ein Chlorhydrat in rothen, metallisch goldgrün reflectirenden Blättern vom Aussehen des krystallisirten Rosindons. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist blutroth und wird durch gelindes Erwärmen grün unter Abspaltung der Acetylgruppe. Das gebildete Aminonaphtophenazin fällt nach dem

Uebersättigen mit Ammoniak in Gestalt goldgelber Flocken, welche aus Alkohol in rothgelben Nadeln krystallisiren und mit dem früher¹⁾ beschriebenen Derivat aus Oxynaphtochinonimid und *o*-Phenylendiamin übereinstimmen. Der Schmelzpunkt wurde jedoch bei 294° und nicht, wie früher wohl in Folge Druckfehlers angegeben, bei 264° gefunden. Kocht man das Azin kurze Zeit mit Essiganhydrid und Natriumacetat, so entsteht das oben beschriebene Acetylderivat.

Mit alkylirten *o*-Diaminen liefert das beschriebene Chinon wohlcharakterisirte Azoniumbasen, deren Untersuchung wegen der interessanten Beziehungen zur Gruppe des Rosindulins vielversprechend ist. Die Resultate dieser Untersuchung werden indessen später mitgetheilt werden²⁾.

Oxim? aus 4-Acetamino-1.2-naphtochinon.

Bisher wurde durch längeres Stehenlassen einer mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat versetzten alkoholischen Suspension des Chinons nur ein in schwefelgelben, beim Trocknen roth werden den Nadeln krystallisirendes Product erhalten, welches sich zwischen 195 und 200° zersetzt und dessen Stickstoffbestimmung auf ein Monoxim stimmt. Zur Analyse wurde bei 120° getrocknete Substanz angewandt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_3$.

Procente: N 12.17.

Gef. » » 12.10.

Umwandlungen des 2-Amino-1.4-naphtochinons.

2-Amino-1.4-naphtohydrochinon (F. VIII).

Die Reduction des Aminonaphtochinons mit Zinnchlorür und Salzsäure wurde genau so ausgeführt und verläuft ebenso, wie diejenige des Oxynaphtochinonimids. Das erhaltene Chlorhydrat gleicht durchaus dem Isomeren, unterscheidet sich aber von demselben leicht dadurch, dass seine ammoniakalische Lösung beim Schütteln mit Luft Aminonaphtochinon zurückliefert. Auf die Analyse dieses Salzes wurde aus dem bei Oxynaphtochinonimid angegebenen Grunde verzichtet.

¹⁾ Diese Berichte 23, 2453.

²⁾ Diese Untersuchung hat inzwischen zu einer Synthese des Rosindulins geführt, welche die wasserfreie Rosindulin-Base als Anhydrid-Form eines Saffranins erscheinen lässt und für die von dem Einen von uns vor längerer Zeit ausgesprochene Ansicht über die Beziehungen der Induline zu den Saffraninen*) den endgiltigen Beweis liefert.

*) Diese Berichte 24, 588 unten, sowie »Verhandl. d. Gesellsch. deutsch. Naturforscher u. Aerzte«, Bremen 1890, Th. II. S. 96.

2-Acetamino-1.4-naphtohydrochinondiacetat (F. IX).

Auch die Acetylierung dieses Chlorhydrats wurde in der öfter beschriebenen Weise ausgeführt. Das Acetylderivat bildet farblose Nadeln vom Schmp. 259—260° und ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich, ziemlich löslich in siedender Essigsäure; es wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}NO_5$.

Procente: C 63.78, H 4.98, N 4.65.

Gef. » » 63.95, » 5.13, » 5.09.

2-Acetamino-1.4-naphtohydrochinon (F. X)

entsteht genau wie das Isomere durch partielle Verseifung des Triacetylderivates mittels Alkali. Dasselbe wurde jedoch in diesem Falle nicht isolirt, sondern direct nach dem Ansäuern der erhaltenen alkalischen Lösung mit Eisenchlorid zum

2-Acetamino-1.4-naphtochinon (F. XI)

oxydirt. Dasselbe scheidet sich sofort in Gestalt eines hellgelben Krystallbreies aus und wird nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt. Breite gelbe Blätter aus Alkohol, warzenförmige Aggregate aus Benzol vom scharfen Schmp. 202°, unlöslich in Wasser, gut löslich in siedendem Alkohol und Benzol. Wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_9NO_3$.

Procente: C 66.98, H 4.18, N 6.51.

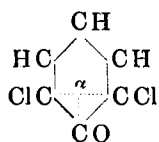
Gef. » » 67.07, » 4.25, » 6.55.

Dieses Chinon ist identisch mit dem von Meerson¹⁾ beschriebenen Acetaminochinon und als Parachinon charakterisirt durch die Unfähigkeit Azine zu bilden, durch seine gelbe Farbe, und durch sein Oxim, dessen Bildungsweise und Constitution den für die Bildung von Parachinonoximen geltenden Regeln²⁾ entspricht.

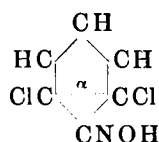
In Bezug auf diese Regeln mag hier eingeschaltet werden, dass von V. Meyer und J. J. Sudborough vor Kurzem ein »Gesetz für die Esterbildung aromatischer Säuren« aufgefunden wurde, welches weitgehende Analogie mit denselben zeigt. In beiden Fällen zeigt sich der Einfluss der Ortho-Stellung auf das Zustandekommen einer durch Substitution bewirkten Veränderung eines Radicals bezw. Atoms in ausgeprägtester Weise. Ein vielleicht nur scheinbarer Unterschied liegt indessen darin, dass es sich im Falle der Chinonoxime um directe Ortho-Stellung handelt.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 40, 257. Verhandl. der 62 Naturf. Versamml. Heidelberg. Seite 241.

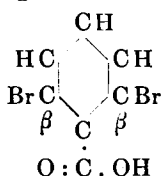
²⁾ Diese Berichte 23, 130. Vergl. besonders Seite 134 unten und folgende.



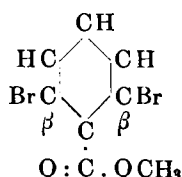
gibt nicht



während im Falle der Säureester genau genommen β -Stellung des die Veränderung erleidenden Hydroxyls vorliegt.



gibt nicht



Die Analogie tritt indessen zu Tage, sobald man sich klar macht, dass es in beiden Fällen die mit dem α -Kohlenstoff verbundene Gruppe ist, die die Veränderung durch Substitution¹⁾ erleidet, mit dem Unterschiede, dass im Falle der Oximierung Chinon-Sauerstoff durch NOH, dagegen im Falle der Esterificierung Carboxyl durch Carbäthoxyl ersetzt wird, was allerdings darauf hinausläuft, dass im Carboxyl nur der Hydroxyl-Wasserstoff ersetzt wird.

Es mag kurz hier darauf noch hingewiesen sein, dass ein ähnlicher oder im Grunde genommen derselbe Einfluss der Ortho-Substituenten auf die Esterificirbarkeit von Carbonsäuren bereits vorausgesagt worden ist, nämlich für den Fall der Benzolpolycarbonsäuren²⁾. Der gleichen Ursachen zuzuschreibende Einfluss der Ortho-Substituenten auf die Esterificirbarkeit von Mono-Säuren ist dagegen damals als specieller Fall nicht ins Auge gefasst worden.

2-Acetamino-1.4-naphtochinonoxim.

Eine alkoholische Suspension des vorstehend beschriebenen Chinons wird mit der dreifachen theoretischen Menge Hydroxylaminchlorhydrat 2–3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird mit Wasser gefällt, der abgesaugte Niederschlag mit kalter verdünnter Natronlauge ausgezogen, welche unangegriffenes Chinon zurücklässt, und das Filtrat mit Essigsäure gefällt. Der Niederschlag des Oxims wird aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Hellgelbe Nadeln, fast unlöslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und in Sodalösung, leicht in heissem Alkohol, in Eisessig und in Natronlauge löslich. Zersetzt sich zwischen 195^o und 200^o ohne zu schmelzen. Wurde zur Analyse bei 100^o getrocknet.

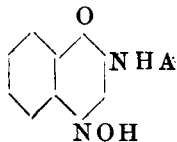
¹⁾ Diese Berichte 23, 130. Vergl. besonders Seite 134 unten und folgende. ²⁾ loc. cit.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_3$.

Procente: C 62.61, H 4.34, N 12.17.

Gef. » » 62.81, » 4.60, » 11.74.

Das vorliegende Monoxim entspricht der Constitutionsformel



da es durch Reduction mit Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure unter gleichzeitiger Abspaltung des Acetyl-Restes in das Diaminonaphtol aus Martiusgelb verwandelt wird, welches durch sein Oxydationsproduct und durch dessen Verhalten bei der Acetylierung (siehe weiter unten) identificirt wurde. Es wird mithin, wie vorauszusehen war, nur das dem Acetamino nicht benachbarte Sauerstoffatom durch NOH substituiert. Die Acetaminogruppe besitzt demnach den gleichen Einfluss, wie dieser früher besonders für Halogene und Alkyl-Reste nachgewiesen worden ist.

Die Ueberführung des Oxims in Aminonaphtochinonimid geschah in der Weise, dass es mit alkoholischer Salzsäure und einem kleinen Ueberschuss von Zinnchlorür bis zur Lösung erwärmt, darauf der Alkohol weggekocht und das Zinn entfernt wurde. Die von dem Metall abgossene klare Lösung gab auf Zusatz von Eisenchlorid die bekannten rothen Krystalle des Aminonaphtochinonimid-chlorhydrats.

Acetylierung des Aminonaphtochinonimids.

Nach Meerson ¹⁾ liefert dieses Imid in Form seines Chlorhydrats durch Behandlung mit Essiganhydrid und Natriumacetat ein Diacetylderivat, welches bei 178° unter Zersetzung schmelzen soll und bei der Analyse die richtigen Zahlen lieferte.

Es schien uns danach leicht, den Identitäts-Nachweis unseres aus dem Oxim erhaltenen Imids auf die Darstellung dieses Acetylderivates und dessen Vergleichung mit aus zweifellosem Imid dargestellten Acetylderivat zu gründen.

Allein gegen Erwarten erhielten wir aus Aminonaphtochinonimid kein Diacetylderivat, als wir genau nach Meerson's Angaben acetylrten, sondern bei wiederholten Versuchen stets ein Gemenge zweier Körper, einen gelben in vorwiegender und einen rothen in untergeordneter Menge, die sich durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol trennen liessen, und nichts anderes sind, als die beiden beschriebenen isomeren Acetaminochinone. Der gelbe ist 2-Acetamino-14-Chinon, der rothe 4-Acetamino-1.2-Chinon. Dieses Gemenge entstand auch dann als ausschliessliches Acetylierungsproduct, als unter Abkühlung operirt wurde.

¹⁾ Diese Berichte 23, 130. Vergl. besonders S. 135 unten und folgende.

Die Einwirkung des Essiganhydrids hat daher, gerade wie diejenige siedenden Wassers, die Abspaltung eines Stickstoffatoms als Ammoniak zu Folge, während aber durch die mit Ammoniakbildung verbundene Einwirkung siedenden Wassers überwiegend das in Stellung 2 befindliche Stickstoffatom ersetzt wird (Entstehung von 95 pCt. der Gesamtausbeute von Imid) wird hier vorzugsweise das in Stellung 4 befindliche Stickstoffatom entfernt¹⁾. Dass Meerson sein vermeintliches Diacetylderivat durch Auflösen in rauchender Salpetersäure und Fällen mit Wasser in das gelbe Acetaminochinon übergeführt hat, erklärt sich wohl dadurch, dass beigemengtes Isomeres hierbei entfernt worden ist. Wie ihm aber die Analyse dieses Gemisches auf Diacetylderivat und 2 Stickstoffatome stimmende Zahlen geben konnte, vermögen wir nicht zu erklären. Die Stickstoffbestimmungen beider Substanzen gaben uns für 1 Stickstoffatom stimmende Zahlen

Analyse: Ber. für $C_{12}H_9NO_3$.

	Procente: N 6.51,
Gef.	» » 6.75, 6.68
	β-Chinon α-Chinon.

Beide Präparate wurden zudem noch durch Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften identificirt.

Dieselben beiden Producte wurden nun auch durch Acetyliren des aus dem Oxim erhaltenen Imids dargestellt, wodurch dessen Identität mit dem Aminonaphtochinonimid aus Martiusgelb erwiesen ist.

Nach Meerson soll ferner sowohl Oxynaphtochinonimid, wie sein neues Aminonaphtochinon durch reducirende Acetylirung nach der Methode von Liebermann eine und dieselbe Triacetylverbindung liefern, welche durch Verseifung und Oxydation nur das dem neuen Aminonaphtochinon entsprechende Acetaminochinon geben soll.

Diese Angaben sind sämmtlich irrtümlich und erklären sich vielleicht dadurch, dass Meerson's zu diesem Versuche angewandtes Oxynaphtochinonimid zum grossen Theil aus dem gleichzeitig sich bildenden Isomeren bestand, und dass er durch das Umkrystallisiren das Derivat des Letzteren allein isolirte, während das dem Oxynaphtochinonimid entsprechende, weit leichter lösliche Triacetylderivat in der Mutterlauge verblieb. Ein solcher Irrthum ist um so leichter möglich, als die Analysen wegen der Isomerie der Substanzen keine Aufklärung bringen konnten.

Genf, Universitätslaboratorium.

¹⁾ In ganz entsprechender Weise liefert Bromaminonaphtochinonimid nach Zincke und Gerland, diese Berichte, 20, 1510 beim Kochen mit Säuren Bromaminochinon, mit Alkalien dagegen das isomere Bromoxynaphtochinonimid.