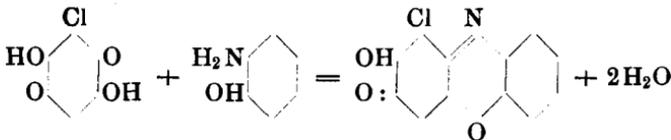


76. F. Kehrman: Ueber einige Oxazinderivate der Naphtalinreihe.

[Nach gemeinschaftlich mit J. Markusfeld und B. Mascioni ausgeführten Versuchen.]

(Eingegangen am 21. Februar.)

Vor längerer Zeit wurde mitgeteilt, dass sich *o*-Aminophenol mit Chlordioxychinon nach der folgenden Gleichung



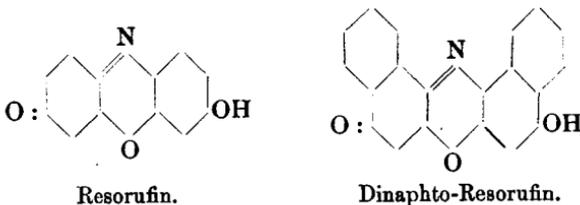
zu Chloroxyphenoxazon¹⁾ condensirt.

Hr. J. Markusfeld hat diese Reaction auf Oxynaphtochinon, Chlornaphtalinsäure und Oxynaphtochinonimid übertragen. Derselbe hat ferner die Einwirkung von Benzoyl-*o*-phenylendiamin auf Oxychinone studirt.

In der Absicht, zum dritten Isomeren des Oxynaphtochinonimids zu gelangen, hat Hr. B. Mascioni das Oxynaphtochinonoxim, dessen Formel in der vorhergehenden Arbeit bewiesen ist, mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt. Die so erhaltene Base (Formel I) sollte durch Oxydation in das genannte Isomere (Formel II) überführbar sein:

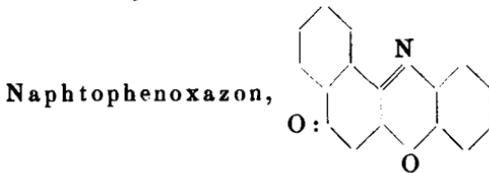


Gegen Erwarten gelingt diese Oxydation nicht, weil das vorübergehend gebildete Imid eine ausserordentliche Neigung zeigt, sich mit einem Molekül unoxydirter Base zu einem Oxazinderivat zu condensiren, welches durch die weitere Untersuchung als das Naphtalin-analoge des Resorufins, als Dinaphto-Resorufin erkannt wurde.



¹⁾ Diese Berichte 26, 2375.

Experimenteller Theil.



5 g Oxynaphtochinon und 7 g *o*-Aminophenol werden mit 50 ccm 80procentiger Essigsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich rasch dunkel-gelbbraun und scheidet dunkelgrüne Krystallschuppen ab. Dieselben werden nach einer Stunde abgesaugt und unter Anwendung von Thierkohle aus Benzol umkrystallisirt. Die goldgelbe Benzollösung scheidet während des Abkühlens zuerst gelbrothe glänzende Prismen ab, welche kein Krystallbenzol enthalten; lässt man die Flüssigkeit einige Zeit über den Krystallen stehen, so verschwinden dieselben, um benzolhaltigen gelben Nadeln Platz zu machen. Die Ausbeute beträgt etwa 50 pCt. der Theorie. Zur Analyse wurde der Körper bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_9NO_2$.

Procente: C 77.74, H 3.64, N 5.66.
Gef. » » 77.80, 77.82, » 3.88, 3.94, » 5.63.

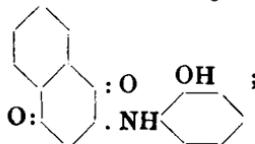
Der Körper schmilzt scharf bei 191—192°, ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, ziemlich löslich in Alkohol, gut löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform. Aus der rothvioletten Lösung in englischer Schwefelsäure fällt Wasser die Substanz unverändert in gelben Flocken. Kalte concentrirte Salpetersäure löst mit rother Farbe, die durch Erhitzen gelb wird. Wasser fällt nun ein in Alkohol fast unlösliches Nitroderivat, das aus Eisessig in gelbbraunen Nadelchen krystallisirt und bei 232° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_8N_2O_4$.

Procente: N 9.52.
Gef. » » 9.78.

Es liegt demnach ein Mononitroderivat des Naphtphenoxazons vor.

Stellt man Naphtphenoxazon in alkoholischer Lösung dar, so bildet sich daneben in beträchtlicher Menge eine in Benzol unlösliche, in rothen Nadeln aus Alkohol krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt 187—188°, die in Natronlauge mit grünlich-gelber, beim Erhitzen blaugrüner Farbe löslich ist, durch Essigsäure aus dieser Lösung in dunkelrothen Flocken gefällt wird, und nach diesen Eigenschaften zu urtheilen, das dem Naphtochinonanilid entsprechende Anilid aus Oxynaphtochinon und *o*-Aminophenol ist:



dasselbe sollte durch Reduction und Wasserabspaltung in ein Oxynaphtophenoxazin verwandelt werden können.

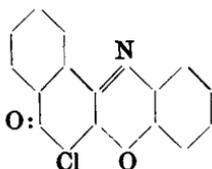
Chlornaphtophenoxazon erhält man genau wie Naphtophenoxazon aus *o*-Aminophenol und dem gewöhnlichen Chloroxynaphtochinon. Es krystallisirt aus Benzol in gelbrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 194 bis 195^o und ist in diesem Lösungsmittel sehr leicht löslich. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig-violetter Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_9ClNO_2$.

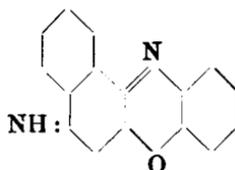
Procente: C 68.20, H 2.84.

Gef. » » 68.63, » 3.34.

Entsprechend der Bildungsweise besitzt die Substanz die folgende Formel:



Naphtophenoxazin,



5 g Oxynaphtochinonimid und 10 g *o*-Aminophenol wurden während einer Stunde mit 50ccm 80procentiger Essigsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung dunkelbrauner Blättchen, welche die Flüssigkeit breiartig erstarren machen. Dieselben werden abgesaugt, mit Eisessig und Alkohol gewaschen, getrocknet und aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt. Zur Analyse wurden diese Krystalle mit Alkohol ausgekocht und bei 120^o getrocknet. Schmelzpunkt 242—243^o.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O$.

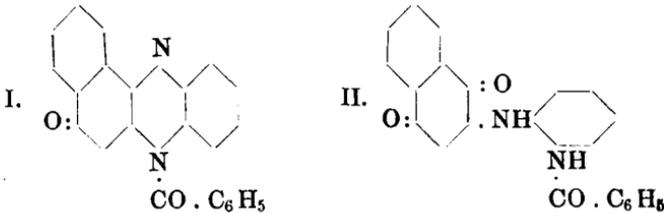
Procente: C 78.04, H 4.06, N 11.33.

Gef. » » 78.06, » 4.38, » 10.56.

Die Substanz bildet rothbraune, metallisch glänzende Blättchen aus Nitrobenzol, ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, ziemlich löslich in siedendem Eisessig, leicht in Nitrobenzol, Anilin und Phenol. Kocht man die Lösung in Eisessig einige Zeit, so wird dieselbe gelbbraun und enthält dann Naphtophenoxazon, welches durch Wasser gefällt und durch den Schmelzpunkt erkannt wurde. Daher findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des Azims regelmässig das Azon und zwar umso mehr, je länger nach beendeter Azimbildung erhitzt wird.

Oxynaphtochinon und Benzoyl-*o*-phenylendiamin.

Benzoyl-*o*-phenylendiamin wurde nach dem Vorgang von Mixer¹⁾ durch Reduction von Benzoyl-*o*-nitranilin mit alkoholischem Schwefelammonium dargestellt. Wir hofften, durch Condensation dieser Base mit dem genannten Oxychinon ein dem Rosindon entsprechendes Benzoylrosindon I zu erhalten und wollten sehen, was aus diesem werde, wenn die Benzoylgruppe durch Wasserstoff ersetzt würde. Ein derart gebildetes Product konnte entweder isomer oder auch, in Folge desmotropen Platzwechsels des am Stickstoff befindlichen Wasserstoffs, identisch mit dem aus Oxynaphtochinon und *o*-Phenylendiamin erhaltenen Eurhodol²⁾ sein:



Man erhält nun leicht ein Product, welches nach seinen Eigenschaften das vorausgesetzte Benzoylrosindon sein könnte, allein die Analyse hat ergeben, dass demselben eher die Formel eines Anilids der Formel II zukommt. Benzoyl-*o*-phenylendiamin verhält sich im letzteren Falle gegen Oxychinone als Monamin, wie z. B. Anilin.

5 g Chinon wurden mit 10 g Base, 25—30 ccm 40procentiger Essigsäure und einigen Cubiccentimetern Alkohol im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt. Nach ½ Stunde war der Inhalt der Röhre in eine Masse rother Nadeln verwandelt, welche abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus siedendem Toluol umkrystallisirt wurden. So wurden gelblich-rothe, glänzende Nadeln erhalten, welche bei 238 bis 239° schmolzen und zur Analyse bei 120° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für C₂₅H₁₅N₂O₃.

Procente: C 75.00, H 4.34, N 7.61.

Gef. » » 74.65, 74.81, » 4.67, 4.72, » 8.13.

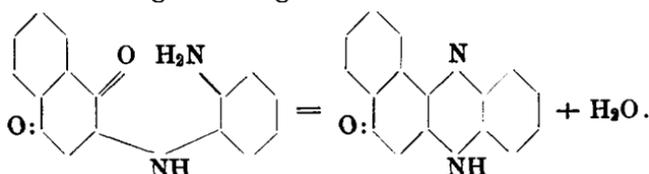
Die Substanz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge; alkoholische Natronlauge löst dagegen mit violetter Farbe, welche durch kurzes Kochen in Blutroth übergeht. Lässt man nun erkalten und setzt etwas concentrirte wässrige Lauge zu, so krystallisiren goldglänzende Blättchen von α -Naphteurhodolnatrium. Demnach wird die Benzoyl-Gruppe leicht abgespalten. Wir glaubten zunächst diese Bildung von Eurhodol als Beweis dafür ansehen zu dürfen, dass obiges Condensationsproduct eine dem Rosindon analoge Constitution besitzen müsse,

¹⁾ Am. chem. Journ. 6, 27.

²⁾ Diese Berichte 23, 2452.

obwohl die Analysen gut auf einen um 1 Molekül Wasser reicheren Körper stimmen. Eine nähere Ueberlegung zeigt aber, dass sich diese Reaction auch mit der durch die Analyse gestützten Formel eines Anilids des Oxynaphtochinons in Einklang bringen lässt.

Für die Anilid-Formel spricht ferner die Löslichkeit in alkoholischer Natronlauge. Rosindon ist darin ebenfalls zwar löslich, aber ohne Veränderung der Farbe, und nicht mehr, wie in reinem Alkohol. Auch lässt sich das vermeintliche Molekül Wasser durch blosses Erhitzen nicht aus der Substanz entfernen. Die Bildung des Eurhodols aus dem Anilid kann man durch die Annahme erklären, dass in erster Phase der Benzoyl-Rest durch Wasserstoff ersetzt wird, und das so primär gebildete offene Anilid des Orthophenylendiamins sich in alkalischer Lösung zum Ringe schliesst.



Als bewiesen kann jedoch die Anilid-Formel nicht gelten, da man auch annehmen kann, dass ein Benzoylrosindon in Folge der Gegenwart zweier CO-Gruppen die Fähigkeit besitze, ein Molekül Wasser in Form von Hydroxyl fest zu binden. Ein ganz ähnliches Product wird aus Chlordioxychinon und Benzoyl-*o*-phenylendiamin erhalten. Dasselbe scheidet sich in Gestalt violetter Nadelchen aus, wenn gleiche Moleküle Chinon und Base in mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuertem wässriger Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt werden. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man violette glänzende Täfelchen vom Schmp. 237°, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht löslich in siedendem Eisessig. Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz stimmt auf die Formel des Anilids.

Analyse: Ber. für C₁₉H₁₃ClN₂O₄.

Procente: C 61.87, H 2.98.

Gef. » » 61.92, » 3.47.

Durch Verseifung mit alkoholischer Natronlauge erhält man das früher¹⁾ beschriebene Eurhodol aus Chlordioxychinon und *o*-Phenylendiamin.

Naphtoresorufin (nach Versuchen von Hrn. B. Mascioni).

Löst man das in der vorhergehenden Arbeit²⁾ beschriebene Reductionsproduct des Oxynaphtochinonoxims, welches als Chlorhydrat des 1-Amino-2.4-dioxynaphtalins aufzufassen ist, in Wasser unter Zu-

¹⁾ Diese Berichte 23, 2452.

²⁾ Ueber Derivate der Jodnaphtalinsäure.

satz einiger Tropfen Ammoniak, oder noch besser, von überschüssigem Natriumacetat und leitet Luft durch die Flüssigkeit, so bildet sich sofort ein anfangs hellgelber, schnell chokoladefarben werdender flockiger Niederschlag. Starke Salzsäure verwandelt denselben in grün glänzende, dunkelblaue Nadelchen eines Chlorhydrats, welches durch Wasser unter Bildung der rothbraunen Base dissociirt wird. Durch Ammoniak verwandelt sich diese in indigblaue, in Wasser wenig lösliche krystallinische Salze. Während alle diese Salze zur Reinigung durch Umkrystallisiren zu wenig löslich waren, liess sich die Fähigkeit der Base, durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in ein aus Toluol in zinnoberrothen Nadeln krystallisirendes Acetylderivat verwandelt zu werden, gut zur Reindarstellung benutzen. Kalte englische Schwefelsäure verseift reines Acetylderivat schon auf Zusatz einiger Tropfen Wasser unter Bildung metallisch grüner Nadeln des Sulfats, welches durch Kochen mit viel Wasser die reine Base liefert. Zur Analyse wurde diese bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{11}NO_3$.

Procente: C 76.68, H 3.51, N 4.47.

Gef. » » 76.22, » 3.69, » 4.51.

Aus sehr viel siedendem Alkohol krystallisirt die Base in grün glänzenden, dunkelrothen Nadeln, welche sich in Alkohol, Aether und Benzol wenig, aber mit prachtvoll hell-carminrother Farbe und feuerrother Fluorescenz auflösen. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Ammoniak tiefblau mit purpurrother Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit blauer Farbe und dunkelrother Fluorescenz. Zusatz von wenig Wasser fällt das Sulfat. Erwärmt man die schwefelsaure Lösung einige Zeit auf 100°, so wird dieselbe violett und nach dem Verdünnen mit Wasser purpurroth, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Die entstandene Sulfosäure ist in Wasser leicht löslich und bildet mit Alkalien ebenfalls leicht lösliche, kornblumenblaue Salze, deren Lösungen eine sehr intensive, rothe Fluorescenz zeigen.

Das bereits erwähnte Acetylderivat, durch kurzes Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat leicht zu erhalten, krystallisirt aus siedendem Toluol in alizarinrothen Nadelchen. Die Lösungen sind gelbroth, mit deutlicher gelber Fluorescenz. Der Schmelzpunkt liegt bei 200° (unscharf). Zur Analyse wurde bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{13}NO_4$.

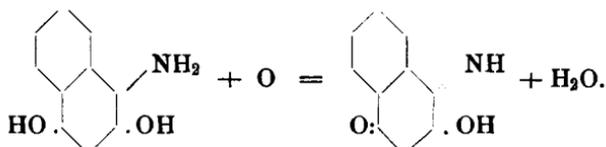
Procente: C 74.37, H 3.66, N 3.94.

Gef. » » 74.21, » 3.81, » 3.58.

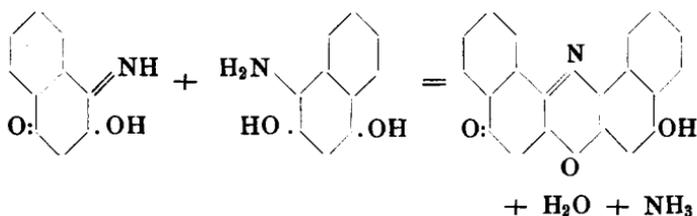
Eine Chlorbestimmung des aus reiner Base dargestellten und über Kalk getrockneten Chlorhydrates ergab 9.34 pCt. Chlor, während sich 10.16 pCt. berechnen.

Die soeben mitgetheilten Eigenschaften des Oxydationsproductes aus 1-Amino-2,4-dioxynaphtalin erinnerten sehr an diejenigen des von Weselsky¹⁾ aus Resorcin erhaltenen Resorufins, dessen Constitution als die eines Oxyphenoxazons durch die schöne Untersuchung von Nietzki, Dietze und Mäckler²⁾ aufgeklärt ist. Besonders das zuerst von Weselsky und Benedikt erhaltene Tetrabromresorufin ist dem neuen Körper fast zum Verwechseln ähnlich. In der That stimmen Eigenschaften und Zusammensetzung sowohl der Base wie ihres Acetylderivates genau auf ein Dinaphtoresorufin, dessen Bildung durch Oxydation von 1-Amino-2,4-dioxynaphtalin sich in folgender Weise leicht erklärt.

Der Luftsauerstoff verwandelt die Base zuerst in ein Isomeres des Oxynaphtochinonimids, offenbar der unbeständige gelbe Körper



Dieser condensirt sich mit noch nicht oxydirt Base in der schwach sauren Flüssigkeit nach folgender Gleichung:



und bildet Dinaphtoresorufin, rationell Oxydinaphtoxazon.

Genf, Januar 1895. Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Ann. d. Chem. 162, 273.

²⁾ Diese Berichte 22, 3020.