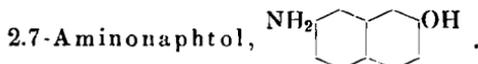


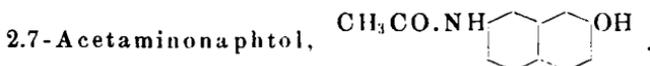
246. F. Kehrmann und H. Wolff: Ueber 7-Acetamino- $\beta$ -naphthochinon.

(Eingegangen am 9. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Wir haben diesen Körper, welcher zu synthetischen Versuchen in der Gruppe der Iso-Rosinduline dienen sollte, ausgehend vom 2.7-Aminonaphthol, mittelst nachstehend beschriebener Umwandlungen erhalten und durch Darstellung einiger Derivate näher charakterisirt.

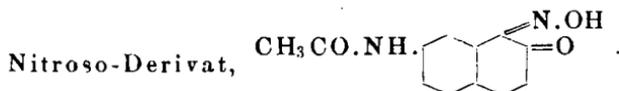


Dieses als Ausgangsmaterial dienende Amino- $\beta$ -naphthol haben wir theils selbst aus 2.7-Dioxy-naphthalin durch Behandeln mit Ammoniak unter Druck dargestellt, theils verdanken wir dasselbe der Liberalität der Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin und der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Wir möchten an dieser Stelle nicht verfehlen, beiden Fabriken für ihr freundliches Entgegenkommen unseren besten Dank zu sagen.



Circa 10 g Aminonaphthol wurden als feines Pulver mit etwas entwässertem Natriumacetat in einen trocknen Kolben gebracht und unter Schütteln mit soviel Essigsäureanhydrid auf einmal vermischt, dass ein dünner Brei resultirt. Unter spontaner, durch Kühlen zu mässiger Reaction geht zunächst Alles in Lösung; jedoch gleich darauf erstarrt die Flüssigkeit zu einem steifen Krystallbrei des Monoacetyl-derivates, welches nach dem Erkalten abgesaugt und durch Waschen mit kaltem Aether von der Mutterlauge befreit wird. Das so erhaltene Product war zu weiterer Verarbeitung genügend rein. Aus Alkohol krystallisirt es in farblosen, glänzenden Blättchen, welche bei 220° schmelzen. Auch aus siedendem Wasser kann man es umkrystallisiren. Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

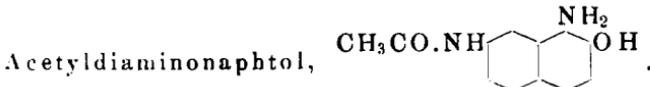
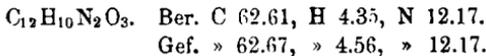
$C_{13}H_{11}NO_2$ . Ber. N 6.96. Gef. N 6.77.



In einem geräumigen Kolben wurden 5 g Acetaminonaphthol mit 600 ccm Wasser und der zur Auflösung nöthigen Quantität Natronlauge vermischt. Sobald Alles in Lösung gegangen ist, setzt man  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Natriumnitrit hinzu und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an.

Nach  $\frac{1}{4}$  Stunde macht man von Neuem alkalisch, schüttelt, bis Alles in Lösung gegangen ist und säuert wiederum an. Nach einigen Minuten wiederholt man das Verfahren noch ein drittes Mal. Man erhält so schliesslich einen gelbbraunen, sandig krystallinischen Niederschlag des Nitrosokörpers, welcher nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser direct weiter verarbeitet wird. Zum Zweck der Analyse wurde ein Theil aus siedendem Benzol umkrystallisirt, aus welchem Lösungsmittel das reine Oxim in Gestalt gelbrother, glänzender Blätter erhalten wird. In siedendem Wasser, in Alkohol und Essigsäure ist es ziemlich leicht löslich. Englische Schwefelsäure löst mit orangeroth, verdünnte Lauge mit grünlich-gelber Farbe. Aus letzterer Lösung fällen verdünnte Säuren eine dunkelrothe krystallinische Modification des Oxims, welche langsam schon beim Stehen in der Kälte, rasch beim 'Aufkochen in ein hellgelbes, krystallinisches Pulver übergeht. Wahrsct einlich handelt es sich hier um einen neuen Fall der bei Nitrosophenolen bereits wiederholt beobachteten Desmotropie<sup>1)</sup>. Bei ca.  $220^{\circ}$  zersetzt sich das Oxim, ohne zu schmelzen.

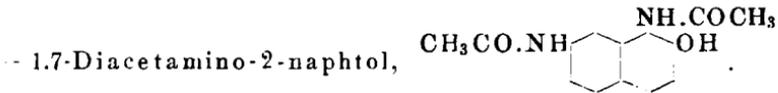
Es wurde zur Analyse bei  $100^{\circ}$  getrocknet.



Das noch feuchte Rohproduct des Oxims wird mit wenig Wasser verrieben und mit einer kalten concentrirten Auflösung der  $1\frac{1}{2}$ -fachen theoretischen Menge Zinnchlorür in 20-procentiger Salzsäure unter Köhlen vermischt. Unter deutlicher Wärmeentwicklung verwandelt sich das Oxim in einen Brei mikroskopischer Nadelchen eines Zinn-doppelsalzes des Reductionsproductes. Sobald die Masse eine gleichbleibende, weissgraue Farbe angenommen hat, setzt man unter Abkühlung etwa die Hälfte des vorhandenen Volumens an concentrirter Salzsäure hinzu, saugt ab, wäscht etwas mit 20-procentiger Salzsäure und löst den Rückstand sofort in der gerade ausreichenden Menge heissen Wassers, wobei geringe Mengen dunkler Verunreinigungen zurückbleiben. Ohne diese abzufiltriren, fällt man mit Schwefelwasserstoff das in der Lösung befindliche Zinn, filtrirt vom Schwefelzinn und entfernt durch Hindurchsaugen von Luft den gelösten Schwefelwasserstoff aus dem Filtrat. Dasselbe enthält nun das allerdings noch nicht ganz vom Zinn befreite Chlorhydrat des obigen Monoacetyldiaminonaphthols und wird in dieser Form weiter verarbeitet, ohne dass es nöthig ist, das Salz zu isoliren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29. 1415; 31, 2417.

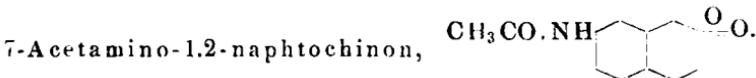
Die von dem Reductionsproduct des rohen Oxims abgesaugte, zinnhaltige Mutterlauge enthält ziemlich viel durch Verseifung entstandenes Diaminonaphtol in Form seines Chlorhydrats. Dasselbe krystallisirt nach entsprechender Concentration in Gestalt concentrisch gruppirter, farbloser Nadeln, welche nach dem Absaugen, Waschen mit Salzsäure und Trocknen zwecks Analyse in das Diacetylderivat übergeführt wurden.



Durch Erwärmen des Chlorhydrats mit der nöthigen Menge Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid und Zersetzen der Reactionsmasse mit Wasser erhält man einen nadelig krystallinischen Niederschlag des Triacetyl-Derivates, welches durch Auflösen in kalter, verdünnter Natronlauge und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in das Diacetaminonaphtol übergeht. Dieses ist in kaltem Wasser wenig, ziemlich gut dagegen in siedendem und ferner in Alkohol und Essigsäure löslich und krystallisirt in bei 226° schmelzenden, farblosen, kurzen Nadelchen, welche zur Analyse bei 120° getrocknet wurden.

$C_{14}H_{14}N_2O_3$ . Ber. C 65.12, H 5.43, N 10.85.

Gef. » 65.26, » 5.45, » 10.92.



Die in dem vorhergehenden Abschnitt erwähnte, vom Schwefelwasserstoff befreite, wässrige Lösung des Monoacetyldiaminonaphtols wird mit etwas verdünnter Schwefelsäure und dann sofort auf einmal mit schwach überschüssiger, kalter, wässriger Bichromat-Lösung versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich momentan blutroth und scheidet gleich darauf einen sehr feinkrystallinischen, dunkelchocoladefarbenen Niederschlag des Chinons ab, welcher das sämmtliche, noch in der Lösung befindliche, durch Schwefelwasserstoff nicht fällbare Zinn mit niederreisst. Zur Entfernung des Letzteren erwärmt man den abgesaugten und mit Wasser gewaschenen, noch feuchten Niederschlag mit der zur Lösung des Chinons gerade ausreichenden Menge Alkohol zum Sieden und filtrirt heiss vom zurückbleibenden Zinnhydrat ab. Aus dem Filtrat krystallisirt das Chinon in glänzenden, centimeterlangen, fast schwarzen Nadeln, welche durch Zerreiben ein dunkelrothes Pulver geben und sich in heissem Wasser etwas, leichter in Alkohol und Eisessig mit blutrother Farbe auflösen. Die Krystalle schmelzen unscharf unter Zersetzung bei ca. 224°; sie wurden zur Analyse fein gepulvert und bei 100° getrocknet.

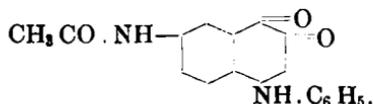
$C_{12}H_8NO_3$ . Ber. C 66.97, H 4.18, N 6.51.

Gef. » 66.91, » 4.58, » 6.59.

Englische Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, welche auf Wasserzusatz in Gelbbraun übergeht. Hierbei erleidet das Chinon eine noch nicht studirte Veränderung.

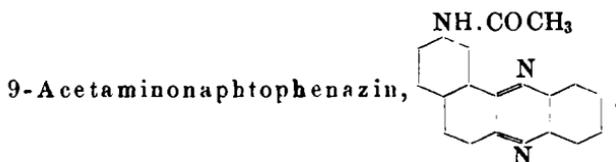
Von dem früher <sup>1)</sup> beschriebenen isomeren 6-Acetamino- $\beta$ -naphtochinon unterscheidet sich das neue besonders durch seine dunkelrothe Farbe, während jenes ziegelroth gefärbt ist. Von den beiden übrigen bekannten Isomeren ist das 4-Acetamino-Derivat <sup>2)</sup> ebenfalls ziegelroth, während das 3-Acetamino-Derivat <sup>3)</sup> dunkelroth, aber noch etwas weniger gelbstichig ist, wie das heute beschriebene. Es sind demnach von den 6 theoretisch möglichen Isomeren 4 bekannt.

7-Acetamino-4-Anilino- $\beta$ -naphtochinon,



Wie das  $\beta$ -Naphtochinon selbst, tauscht auch das vorstehend beschriebene Derivat desselben bei der Einwirkung von Amin-Basen mit grosser Leichtigkeit das in 4 befindliche Wasserstoffatom gegen Aminreste aus. Von den so in beliebiger Anzahl darstellbaren Producten ist das Anilin-Derivat etwas näher studirt und analysirt worden. Dasselbe scheidet sich auf Zusatz von Anilin zu einer heissen alkoholischen Chinon-Lösung in Gestalt bräunrother, mikroskopischer Krystalle nach einigen Augenblicken ab. Es ist in Wasser nicht, etwas in siedendem Alkohol und in Eisessig löslich. Natronlauge löst leicht mit gelbbrauner Farbe, und Kohlensäure fällt das Anilid in Gestalt chocoladenbrauner Flocken. Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet. Es schmilzt bei ca. 280° unter Zersetzung

$C_{18}H_{14}N_2O_3$ . Ber. N 9.15. Gef. N 9.22.



Zur Darstellung dieses Azins wurde fein gepulvertes Chinon in wenig Alkohol suspendirt, einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure und hierauf eine concentrirte wässrige Lösung von Orthophenylen-diaminchlorhydrat (1 Molekül auf 1 Molekül Chinon) hinzugefügt. Nach 24 Stunden hatte sich das Chinon in ein hellgelbes Krystallpulver verwandelt, welches abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und

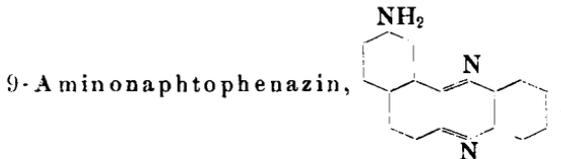
<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2414.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3342.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 2406.

dann aus siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt wurde. So wurden gelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Essigsäure und Benzol mit gelber Farbe lösliche Nadelchen erhalten, welche bei  $288^{\circ}$  schmolzen. Die alkoholische Lösung zeigt eine schwache grünliche Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit braunrother Farbe, welche auf Wasserzusatz in Orangeroth übergeht. Zur Analyse wurde das Product bei  $110^{\circ}$  getrocknet.

$C_{13}H_{13}N_3O$ . Ber. C 75.26, H 4.53, N 14.63.  
Gef. » 75.36, » 4.75, » 14.60.



Durch Verseifen geht das Acetyl-Derivat in das fünfte der 10 theoretisch möglichen Monoamino-naphtphenazine, von denen bisher 4 dargestellt waren, über. Zu dem Zweck löst man es in wenig concentrirter Schwefelsäure und fügt tropfenweise unter Umschütteln Wasser zu. Die anfangs blutrothe Lösung wird langsam gelblich-roth. Man erwärmt nun auf dem Wasserbade und fährt mit dem Wasserzusatz fort, bis die Flüssigkeit intensiv gelb geworden ist. Man verdünnt jetzt stark mit Wasser und macht mit Ammoniak alkalisch, wobei die zunächst olivengrün gewordene Lösung schliesslich das freie Azin in Gestalt ziegelrother Flocken ausscheidet. Dieselben krystallisirten nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser aus Alkohol in glänzenden, rothbraunen Nadelchen vom Schmp.  $232^{\circ}$ , welche sich nicht in Wasser, wenig in Benzol, etwas besser in Alkohol mit gelbrother Farbe lösten. Die benzolische Lösung fluorescirt schwach grünlich. Concentrirte Schwefelsäure löst mit blutrother Farbe, welche auf Wasserzusatz in Citronengelb übergeht.

Zur Analyse wurde der Körper bei  $110^{\circ}$  getrocknet.

$C_{16}H_{11}N_3$ . Ber. C 78.37, H 4.49, N 17.14.  
Gef. » 78.42, » 4.75, » 17.03.

Bemerkenswerth ist, dass die einsäurigen Salze dieses Körpers olivengrün gefärbt sind.

Genf, 7. April 1900. Universitätslaboratorium.