

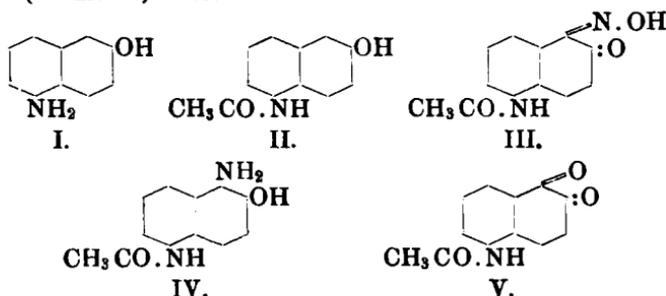
Elimination der Aminogruppe und darauf folgende Behandlung mit Aminbasen von dem Anderen von uns<sup>1)</sup> bereits in Angriff genommen worden ist.

Genf, Universitätslaboratorium, und St. Petersburg, Technologisches Institut, 15. October 1900.

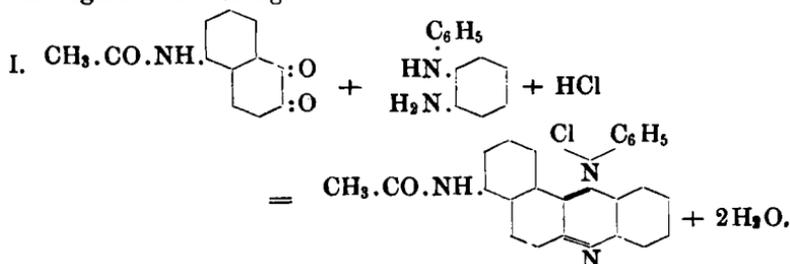
**546. F. Kehrman und A. Denk: Ueber 5-Acetamino- $\beta$ -naphtochinon und die daraus erhaltenen Iso-Rosinduline.**

(Eingegangen am 9. November.)

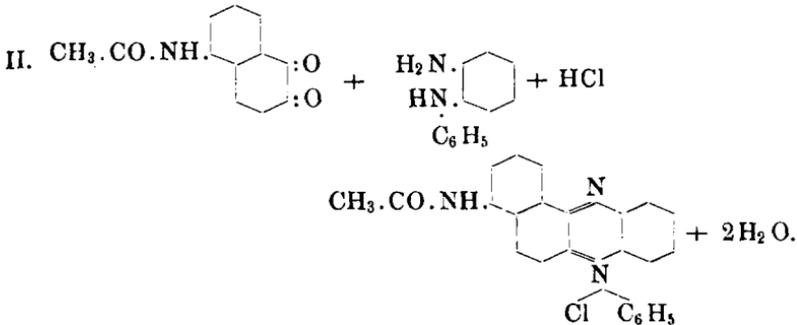
5-Amino-2-naphtol, Formel I, von welchem wir eine Probe dem liebenswürdigen Entgegenkommen der Firma Cassella & Co. in Frankfurt a. M. verdanken, verwandelt sich unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur in das Monoacetyl-derivat, Formel II. Das daraus durch Salpetrigsäure erhaltene Chinonoxim (Formel III) geht durch Reduction in das entsprechende Aminonaphtol (Formel IV) und dieses durch Oxydation in 5-Acetamino- $\beta$ -naphtochinon (Formel V) über.



Letzteres ist das fünfte, nunmehr dargestellte der sechs theoretisch möglichen Acetaminoderivate des  $\beta$ -Naphtochinons. Es condensirt sich sehr glatt mit dem Chlorhydrat des Orthoaminodiphenylamins unter Bildung der beiden möglichen Acetyl-Iso-rosinduline, entsprechend den folgenden Gleichungen:



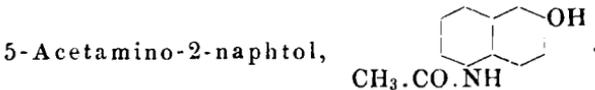
<sup>1)</sup> F. Kehrman.



Von diesen ist das nach Gleichung I gebildete das Hauptproduct der Reaction und identisch mit dem Acetylderivat des Isorosindulins No. 12, welches von Kehrman und Steiner<sup>1)</sup> durch Nitriren und Reduciren des Phenylisonaphtphenazoniums erhalten und in einer der vorangehenden Arbeiten beschrieben ist.

Das nach Gleichung II zu etwa 5 pCt. der Gesamtausbeute entstehende Acetyl-isorosindulin ist dagegen identisch mit dem Acetylderivat des früher beschriebenen, violettblauen Isorosindulins No. 9<sup>2)</sup>, erhalten durch Nitriren und Reduction des Phenylaphtphenazoniums.

#### Experimentelles.

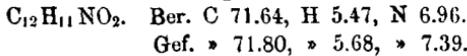


Das dunkelgrau gefärbte, technische Product wurde zum Zweck der Reinigung in der gerade ausreichenden Menge kochender, verdünnter Salzsäure gelöst und zu der heissen Flüssigkeit tropfenweise verdünnte, wässrige Ammoniumcarbonat-Lösung hinzugefügt, wodurch zunächst die Verunreinigungen in Gestalt eines schwarzgrauen Schlammes ausfielen und die Lösung sich mehr und mehr aufhellte. Sobald kein Schmutz mehr ausfiel, wurde siedendheiss filtrirt und das nur schwach gefärbte Filtrat mit Ammoniak neutralisirt, wodurch das Aminonaphtol in Gestalt glänzender, fast farbloser, langer Nadeln fast vollkommen ausfiel. Dieselben wurden nach vollständigem Erkalten abgesaugt, getrocknet und in einem Kochkolben mit der fünffachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid auf einmal unter gutem Umschwenken übergossen. Die Masse erwärmt sich stark und wird zunächst klar, indem fast alles in Lösung geht, um kurz darauf zu einem dicken Brei des Monoacetylderivates zu erstarren. Man kühlt nun sofort ab,

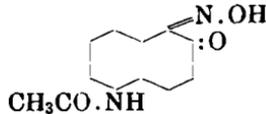
<sup>1)</sup> Siehe die Mittheilung über das 12. Isomere des Rosindulins, S. 3276.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 2631.

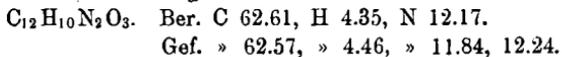
um die Umwandlung in das Diacetylderivat zu verhindern, saugt ab, wäscht mit Aether und krystallisirt aus verdünntem Alkohol. Man erhält grauweiße Nadeln vom Schmp. 213–214°, welche in Alkohol, Eisessig und siedendem Wasser gut löslich sind.



Nitrosoderivat,

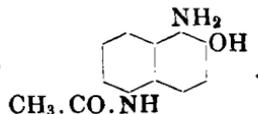


Je 5 g Acetaminonaphtol werden in einem Kolben mit soviel verdünnter Natronlauge versetzt, dass eben alles in Lösung geht, 200 ccm Wasser und  $1\frac{1}{4}$  Mol.-Gew. Natriumnitrit hinzugefügt und auf einmal mit verdünnter Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaction vermischt. Das nach einigem Stehen ausgeschiedene und krystallinisch gewordene Gemisch von Nitrosokörper und nicht angegriffenem Product wird durch tropfenweises Hinzufügen von Natronlauge neuerdings in Lösung gebracht, wieder mit Schwefelsäure angesäuert und einige Zeit stehen gelassen. Dann wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das so erhaltene Product ist zur Weiterverarbeitung genügend rein. Die von demselben abgesaugte Mutterlauge ist stark gelb gefärbt und enthält noch ziemlich viel davon. Durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether kann dasselbe gewonnen werden. Der ätherische Extract wird mit etwas Lauge geschüttelt, welche das Oxim löst. Aus dieser Lösung fällt dasselbe nach dem Ansäuern in Gestalt gelber Nadeln aus. Das Natriumsalz ist, ähnlich wie Nitroso- $\beta$ -naphtolnatrium, hellgrün gefärbt, und das freie Oxim in siedendem Wasser beträchtlich löslich, aus welchem man es zur Reinigung umkrystallisiren kann. Zur Analyse wurde das offenbar recht reine Rohproduct bei 110–120° getrocknet.



Unter noch nicht näher festgestellten Bedingungen erhält man den Körper ganz wie seine bisher bekannten Isomeren<sup>1)</sup> in einer rothen Form.

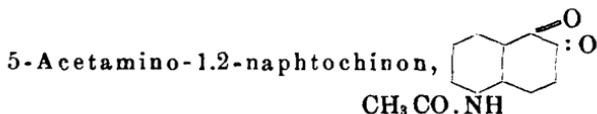
5-Acetyl-1.5-diamino-2-naphtol,



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

<sup>1)</sup> Vgl. diese Berichte 33, 1539.

vermischt. Unter deutlicher, durch Kühlen zu mässiger Wärmenentwicklung verwandelt sich das Oxim in einen hellgrauen Brei von Nadeln des Zinndoppelsalzes des Reductionsproductes. Derselbe wird nach beendeter Reduction abgesaugt, mit etwas 20-procentiger Salzsäure gewaschen, in ungefähr 200 ccm siedendem Wasser gelöst und durch andauerndes Einleiten von Schwefelwasserstoff entzinnt. Aus dem farblosen Filtrat, welches nunmehr das Monacetyldiaminonaphtol in Form seines Chlorhydrates enthält, verjagt man den gelösten Schwefelwasserstoff durch einen Luftstrom.



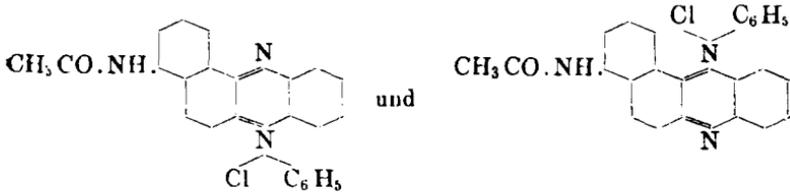
Auf Zusatz eines geringen Ueberschusses von schwefelsaurer Bichromat-Lösung zur wässrigen, verdünnten Lösung des Acetyldiaminonaphtols färbt sich die Flüssigkeit intensiv orange gelb, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Das gebildete Chinon ist in Wasser ziemlich löslich und wird am besten durch wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform und Abdestilliren der orangeröthen Lösung bis zu beginnender Ausscheidung von Krystallen in Gestalt lebhaft ziegelrother Nadelchen und in sehr befriedigender Ausbeute erhalten. Zur Analyse wurde es bei  $110^\circ$  getrocknet.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_3$ . Ber. C 66.97, H 4.18, N 6.51.  
 Gef. » 67.17, » 4.46, » 6.68.

Die Krystalle schmelzen unter Zersetzung zwischen  $150^\circ$  und  $160^\circ$  und lösen sich leicht in Wasser, besonders in der Hitze, ferner leicht in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol mit orangeröther Farbe. Englische Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe, welche auf Wasserzusatz in hellgelb umschlägt. Hierbei scheint unter Abspaltung des Acetyls das entsprechende Amino- $\beta$ -naphtochinon zu entstehen, was weiter untersucht werden soll. Dieses bemerkenswerthe Verhalten des 5-Acetamino- $\beta$ -naphtochinons ist wahrscheinlich dem Umstand zuzuschreiben, dass sich die Acetamino-Gruppe in Peristellung zu der sonst so reactionsfähigen Stelle 4 des  $\beta$ -Naphtochinons befindet und so einen schützenden Einfluss auf diese Stelle ausübt. Es liegt jedoch auch die Möglichkeit einer Peri-Condensation vor. Jedenfalls wird diese Frage einem eingehenden Studium unterworfen werden.

Mit *o*-Phenylendiamin entsteht in glatter Reaction ein hellgelbe Nadelchen bildendes Azin; mit Phenyl-*o*-phenylendiamin bilden sich, wie bereits in der Einleitung ausgeführt ist, zwei verschiedene Acetylisorosinduline, welche mit bereits dargestellten Vertretern dieser Körperklasse identificirt werden konnten.

7-Acetamino-phenylnaphtophenazonium-chlorür und  
8-Acetamino-phenylisonaphtophenazonium-chlorür,



5 g Chinon werden in 50 ccm Alkohol suspendirt, die concentrirte alkoholische Lösung von 1.1 Mol.-Gew. Phenyl-*o*-phenylendiaminchlorhydrat und zwei Tropfen verdünnte Salzsäure hinzugefügt und das Ganze unter Kühlen mit kaltem Wasser umgeschüttelt. Unter deutlicher Wärmeentwicklung geht das Chinon mit orangerother Farbe schnell in Lösung. Nach einer Stunde wurde mit 200 ccm Wasser verdünnt, mit 2 g Natriumacetat versetzt, durch Ausschütteln mit Aether das überschüssige *o*-Diamin entfernt, aus der wässrigen Lösung der Aether und ein Theil des Alkohols durch längeres Durchsaugen von Luft verjagt und die orangerothe Lösung in einer Porzellanschale mit festem Kochsalz ausgesalzen. Nach 12-stündigem Stehen wird der chocoladenbraune, krystallinische Niederschlag der beiden Chloride abgesaugt, mit siedendem Wasser in Lösung gebracht, von etwas flockigen Verunreinigungen abfiltrirt und das klare, orangerothe Filtrat mit etwa  $\frac{1}{4}$  des Gesamtvolumens filtrirter, gesättigter Kochsalzlösung versetzt. Nach einigen Stunden hat sich das nur in geringer Menge vorhandene Derivat des Phenylnaphtophenazoniums fast vollständig in Gestalt kleiner Krystallfitter abgeschieden, wird abgesaugt und mit etwas verdünnter Kochsalzlösung gewaschen. Um dasselbe vollkommen rein zu erhalten, löst man den Niederschlag in siedendem Wasser, fällt neuerdings mit gesättigter Kochsalzlösung, filtrirt ab und wäscht mit wenig ganz verdünnter Salzsäure. Das Salz erscheint so in kupferglänzenden, dunkel chocoladenbraunen Blättchen, welche in reinem Wasser und in Alkohol mit orangegelber Farbe gut löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig fuchsinrother Farbe, welche durch Wasserzusatz in orangegelb umschlägt.

Versetzt man das von dem durch wenig Kochsalz ausgeschiedenen Derivat des Phenylnaphtophenazoniums resultirende, intensiv orangerothe Filtrat mit dem doppelten Volum gesättigter Kochsalzlösung und lässt ruhig während 24 Stunden stehen, so krystallisirt das Chlorid des 8-Acetaminophenylisonaphtophenazoniums ziemlich vollständig in derben, glasglänzenden, durchsichtigen, dunkelrothen Tafeln, welche in Wasser sehr leicht, ebenso in Alkohol mit orangerother Farbe löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig

braunrother Farbe, welche auf Wasserzusatz in orangegelb umschlägt. Letztere Nuance ist etwas rothstichiger als diejenige des Isomeren.

Die beiden so in reinem Zustande dargestellten Acetylisorosinduline wurden durch Erwärmen mit 50-procentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade verseift und die erhaltenen, nach dem Verdünnen mit dem vierfachen Volum Wasser goldgelb gefärbten Lösungen mit Ammoniumcarbonat neutralisirt, wobei die kupferglänzenden Blättchen eine violettblaue, die rothen Tafeln eine grünlich-blaue Lösung ergaben. Durch festes Bromnatrium konnten aus denselben mit Leichtigkeit die festen Bromide krystallinisch abgeschieden und durch einmaliges Krystallisiren aus heissem Wasser vollkommen rein erhalten werden.

Wie bereits betont, zeigten sich die beiden so dargestellten Isorosinduline durchaus identisch mit zwei auf anderen Wegen erhaltenen, genau bekannten Isomeren. Das blauviolette wurde in sämtlichen Eigenschaften identificirt mit dem von Kehrman und Filatoff durch Nitriren und Reduction des Phenylaphtophenazoniums erhaltenen Isorosindulin No. 9<sup>1)</sup>, während das grünlichblaue seinerseits durchaus identisch mit dem Isorosindulin No. 12 sich erwiesen hat, welches in einer der vorangehenden Mittheilungen beschrieben ist<sup>3)</sup> und durch Nitriren und Reduciren von Phenylisonaphtophenazonium dargestellt worden war.

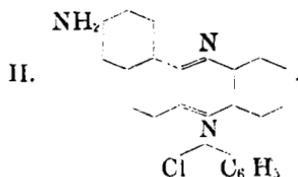
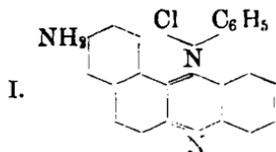
Genf, Universitätslaboratorium, 26. October 1900.

#### 547. F. Kehrman und M. Silberstein: Ueber das 13. Isomere des Rosindulins.

(Eingegangen am 9. November.)

Allgemeiner Theil.

Durch Condensation von 6-Acetamino- $\beta$ -naphthochinon mit Phenyl-orthophenylendiamin entsteht leider, wie früher<sup>2)</sup> gefunden wurde, nur das Derivat des Phenylisonaphtophenazoniums (Formel I). Zur Darstellung des analogen Derivates des Phenylaphtophenazoniums (Formel II) haben wir einen weiten Umweg einschlagen müssen, der uns jedoch schliesslich zum Ziele geführt hat.



<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 927.

<sup>3)</sup> S. 3278.