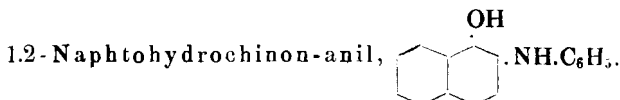


152. Astrid und Hans Euler:
 Naphtochinon-anile und Derivate derselben.

(Eingegangen am 8. März 1906.)

In der vorhergehenden Arbeit hat der Eine von uns die Bildung von Naphtochinonanilen aus Nitrosoarylen und Naphtolen beschrieben. Die Kenntniss dieser Körper und der genannten Reaction wird durch diese Mittheilung vervollständigt.

Es folgt die Beschreibung 1. einer Leukoverbindung $C_{10}H_{13}NO$, die dem 1.2-Naphtochinonanil entspricht und aus diesem leicht entsteht; 2. eines Körpers $C_{22}H_{16}N_2O$, der, wie kurz angedeutet, oft zugleich mit dem einfachen 1.4-Naphtochinonanil gebildet wird und mit diesem verwandt, und zwar als Anilinoderivat desselben Anils aufzufassen ist; 3. einiger Umsetzungsproducte von 1.4-Naphtochinonanil mit salzsaurem Hydroxylamin, nämlich ausser 1.4-Naphtochinonoxim zwei früher unbekannte Binaphtalinverbindungen, Bi-1.4-naphtochinon-anil und Bi-1.4-naphtochinon-oxim. 4. Fügen wir einige Bemerkungen über das Verhalten von Nitrosophenol zu α -Naphtol hinzu.



5 g Nitrosobenzol, in 20 g Aceton gelöst, wurden auf 0° abgekühlt und mit einer eiskalten Mischung von 7 g α -Naphtol, in 10 g Aceton gelöst, und 4 g Natron + 4 g Salmiak, in 30 g Wasser gelöst, langsam versetzt. Da nach zwei Stunden nichts auskrystallisirt war, wurden 0.5 L Eiswasser zugegeben und der so gewonnene, dunkel gefärbte und schmierige Niederschlag mit wenig kaltem Alkohol behandelt, abgepresst und aus wenig Benzol umkrystallisirt. Farblose, in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht lösliche Schuppen vom Schmp. 156° . Ausbente 6.5 g Rohproduct, 3 g der reinen Verbindung. Löst sich, im Gegensatz zum entsprechenden Farbstoff, nicht in Säuren, sondern in Alkalien, und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt.

0.1134 g Sbst.: 0.3403 g CO_2 , 0.0562 g H_2O . — 0.2309 g Sbst.: 0.6901 g CO_2 , 0.1133 g H_2O . — 0.1458 g Sbst.: 7.6 ccm N (12° , 750 mm).

$C_{16}H_{13}NO$. Ber. C 81.64, H 5.58, N 5.97.
 Gef. » 81.85, 81.51, » 5.56, 5.50, » 6.16.

Die Analysen bestätigen, dass der Körper eine um 2 Atome Wasserstoff reichere Leukoverbindung des 1.2-Naphtochinonanils ist. Die nahe Beziehung zum letzteren und damit die Constitution geht aus der

früher erwähnten Thatsache der leichten Umwandlung jenes Farbstoffes in die betreffende Leukoverbindung hervor.

Anilido-1.4-Naphtochinon-anil, $C_{22}H_{16}N_2O$. Der Körper entsteht häufig als Nebenproduct bei der Gewinnung von 1.4-Naphtochinonanil (s. voranstehende Mittheilung) und kann durch seine geringere Löslichkeit in Alkohol, besonders in Aether, von diesem leicht getrennt werden. Beim Eintropfen einer alkalischen oder Soda-Lösung von α -Naphtol in Nitrosobenzollösungen wird er überwiegend bis ausschliesslich gebildet, z. B. durch folgendes Verfahren. Zu einer eiskalten Lösung von 5 g Nitrosobenzol in 50 g Aceton giebt man langsam eine Mischung von 7 g α -Naphtol in 10 g Aceton und 2 g Natronlauge in 30 g Wasser. Nach einer halben Stunde wird das Rohproduct (Gewicht 3.5 g) abgesaugt und durch Auskochen mit Alkohol gereinigt. Rothviolette Schuppen oder Nadeln mit gelbgrünem Reflex, vom Schmp. 178—179° (uncorr.). Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in Alkohol. Löst sich leicht in Säuren mit tief violetter Farbe.

0.1825 g Sbst.: 0.5436 g CO_2 , 0.0833 g H_2O . — 0.1266 g Sbst.: 9.1 ccm N (13°, 770 mm).

$C_{22}H_{16}N_2O$. Ber. C 81.41, H 4.98, N 8.66.
Gef. » 81.23, » 5.11, » 8.69.

Zur Ermittlung der Constitution wurde folgender Versuch zur Hydrolyse des Körpers angestellt. 0.5 g Substanz wurden mit 5 ccm Alkohol und 2 ccm rauchender Salzsäure im Rohr 3 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Es hatten sich hellbraune Krusten abgeschieden, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 263° schmolzen und die Zusammensetzung eines Anilido-naphtochinons zeigten.

0.1227 g Sbst.: 0.3552 g CO_2 , 0.0510 g H_2O .

$C_{16}H_{11}NO_2$. Ber. C 77.1, H 4.42.
Gef. » 77.1, » 4.66.

Die Lösung enthielt Anilinhydrochlorat. Auch ein Versuch, den Körper noch weiter zu hydrolysiren, wurde gemacht, indem der Körper in alkoholischer Salzsäurelösung im Rohr auf 130° erhitzt wurde. Die gebildete Chloräthylschicht enthielt aufgelöst einen in Benzol leicht löslichen, röthlich gefärbten Körper vom Schmp. 186° gleichfalls von der Zusammensetzung $C_{16}H_{11}NO_2$.

0.0472 g Sbst.: 0.1320 g CO_2 , 0.0212 g H_2O .

$C_{16}H_{11}NO_2$. Ber. C 77.1, H 4.4.
Gef. » 76.3, » 5.0.

Die geringe Menge des Materials gestattete nicht eine volle Reinigung, wahrscheinlich liegt aber hier das schon bekannte 2-Ani-

lino-1.4-naphtochinon vom Schmp. 190—191^o ¹⁾ vor, und die vollständige Spaltung war also noch nicht erreicht. Da diese Verbindung durch hydrolytische Spaltung bei 150^o von 2-Anilino-1.4-naphtochinonanilid vom Schmp. 187^o (corr.) entsteht¹⁾, ist wohl die Identität unseres Anilino-naphtochinonanils mit letzterem Körper nicht ausgeschlossen, obgleich die Schmelzpunkte einige Grade verschieden gefunden sind. Die Frage, ob Isomerie oder Identität vorliegt, muss aber vorläufig offen gelassen werden, bis die vollständige Hydrolyse durchgeführt worden ist.

Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf 1.4-Naphtochinon-anil.

a) Bildung von 1.4-Naphtochinon-oxim.

5 g des Anils wurden mit 3.1 g (2 Mol.) Hydroxylaminhydrochlorat in 200 g Alkohol und 0.5 L Wasser 2 Stdn. unter Rückfluss gekocht, in der Absicht, zum entsprechenden Chinonaniloxim zu gelangen. Die Umsetzung verlief jedoch anders. Beim Erkalten schied die filtrirte Lösung einige Zehntelgramme eines gelben, in Alkohol und Aether leicht löslichen Körpers aus, der durch seinen Schmelzpunkt — 194^o — und seine Zusammensetzung als 1.4-Naphtochinon-oxim identificirt wurde.

0.1129 g Sbst.: 0.2872 g CO₂, 0.0438 g H₂O. — 0.1975 g Sbst.: 13.03 cem N (15^o, 768 mm).

C₁₀H₇NO₂. Ber. C 69.4, H 4.1, N 8.1.

Gef. » 69.4, » 4.3, » 7.9.

b) Bildung von Bi-1.4-Naphtochinonoxim, $\begin{matrix} \text{O}:\text{C}_{10}\text{H}_5:\text{N}:\text{OH} \\ \text{O}:\text{C}_{10}\text{H}_5:\text{N}:\text{OH} \end{matrix}$

Das in verdünntem, heissem Alkohol unlösliche Hauptproduct der Reaction bildete ein hochrothes Pulver, dem mehrmaliges Auskochen mit Alkohol kleine Mengen einer ledergelb gefärbten, in Aether kaum, in Benzol schwer löslichen Componente entzog. Der Körper schmilzt über 300^o, löst sich nicht in Säuren, aber leicht in Alkalien und concentrirtem Ammoniak, welches zur vollständigen Extraction benutzt wurde und zur Reinigung der Verbindung gut geeignet ist. Beim Abdampfen der rothgelben Ammoniaklösung scheidet sich jene schnell wieder aus. Den Eigenschaften und der Zusammensetzung nach liegt hier ein Binaphtochinonoxim vor.

0.0990 g Sbst.: 0.2530 g CO₂, 0.0336 g H₂O. — 0.1066 g Sbst.: 6.96 cem N (13^o, 736 mm) (umkrystallisirt aus Ammoniak). — 0.0826 g Sbst.: 5.20 cem N (14^o, 750 mm) (umkrystallisirt aus Alkohol).

¹⁾ Goë's, diese Berichte 13, 124 [1880]. Zincke, diese Berichte 15, 481 [1882] und 25, 3607 [1892].

$C_{20}H_{12}N_2O_4$. Ber. C 69.73, H 3.52, N 8.16.
Gef. » 69.70, » 3.80, » 7.54, 7.50.

c) Bildung von Bi-1.4-Naphtochinon-anil, $O:C_{10}H_5:N \cdot C_6H_5$
 $O:C_{10}H_5:N \cdot C_6H_5$

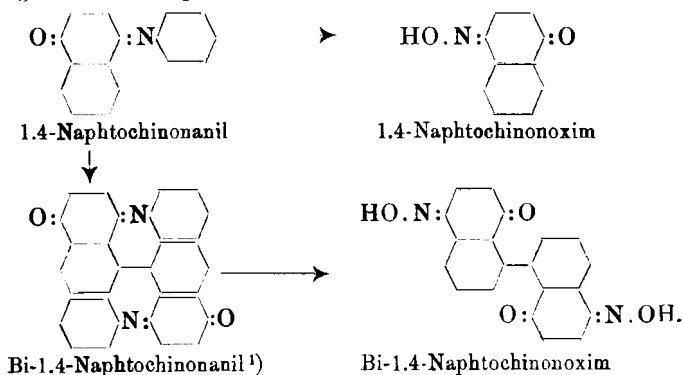
Wurde nach dem Digeriren mit Ammoniak als ungelöster, purpurrother Rückstand (2 g) erhalten. Bei 233° schmelzendes Krystallpulver, das sich in Alkohol nur äusserst schwer, in Aether etwas leichter, in Benzol leicht löst. Abgesehen von dem hohen Schmelzpunkte und von der geringeren Löslichkeit zeigt die Verbindung die grösste Aehnlichkeit mit 1.4-Naphtochinonanil. Sie löst sich nicht in Alkalien, aber leicht in Eisessig oder verdünnten Mineralsäuren mit rother Farbe. Diese sauren Lösungen werden durch Wasser gefällt und durch Zinkstaub sofort entfärbt. Demnach ist der Körper, in Uebereinstimmung mit seiner Zusammensetzung als Binaphtochinonanil anzusehen.

0.1890 g Sbst.: 0.5694 g CO_2 , 0.0725 g H_2O . — 0.2047 g Sbst.: 10.8 ccm N (14°, 760 mm).

$C_{32}H_{20}N_2O_2$. Ber. C 82.70, H 4.35, N 6.05.
Gef. » 82.12, » 4.30, » 6.28.

Wie ersichtlich, wirkt salzsaures Hydroxylamin in zweierlei Weise auf 1.4-Naphtochinonanil ein; theils oximbildend, wobei der frei werdende Chlorwasserstoff zugleich Abspaltung des Anilinrestes bewirkt, theils als ein zwei Naphtalinkerne condensirendes Oxydationsmittel. Auch das Condensationsproduct reagirt zum Theil mit Hydroxylaminhydrochlorat in genau derselben Art wie das einfache Chinonanil unter Oximbildung und Hydrolyse.

Folgendes Schema zeigt den Zusammenhang zwischen den genannten Reactionsproducten (mit Vorbehalt für den noch unbekanntem Verkettungsort der Binaphtalinderivate).



¹⁾ Vergl. die mit Eisenchlorid in der Kälte erfolgende Condensation von α-Naphtol zu Binaphtol (Dianin, Journ. d. Russ. chem. Ges. 6, 187).

Einwirkung von Nitrosophenol auf α -Naphthol. Eine Lösung von 2 g Nitrosonaphthol in 15 g Aceton wurde mit einer Lösung von 1.8 g (1 Mol.) α -Naphthol in 10 g Aceton und 20 ccm wässrigem Ammoniak unter Eiskühlung versetzt. Es schied sich ein dunkles, harziges Oel aus, aus dem kein krystallinisches Product erhalten werden konnte. Das Filtrat setzte nach ein paar Tagen ein feinkrystallinisches, dunkel braunviolettes Pulver ab. Es wurde aus Alkohol, worin es leicht löslich ist, umkrystallisirt und schmolz nicht unter 300° . Nach der Analyse gab die Substanz nicht das erwartete 1.4-Naphtochinon-*p*-oxanil, $C_{16}H_{11}NO_2$, sondern ein Oxydationsproduct desselben und entspricht am besten der Formel $C_{16}H_{11}NO_3$.

0.1338 g Sbst.: 0.3236 g CO_2 , 0.0502 g H_2O . — 0.1019 g Sbst.: 4.1 ccm N (12.3° , 755 mm).

$C_{16}H_{11}NO_3$. Ber. C 67.3, H 3.9, N 4.9.

Gef. » 66.0, » 4.2, » 4.8.

Jedenfalls darf geschlossen werden, dass Nitrosophenol in derselben Art mit α -Naphthol reagirt wie Nitrosobenzol. Später soll nochmals versucht werden, das primäre Product zu isoliren.

Stockholms Högskola, 6. März 1906.

153. A. Lipp und E. Zirngibl: Ueber die Einwirkung des Formaldehyds auf α -Picolin.

(Eingegangen am 7. März 1906.)

Trimethylol- α -picolin, $C_5H_4N.C(CH_2.OH)_3$.

Vor einiger Zeit theilten A. Lipp und J. Richard¹⁾ mit, dass bei der Einwirkung von Formaldehyd auf α -Picolin bei $130-140^{\circ}$ nicht nur ein, sondern auch zwei Aldehydreste in das Picolinmolekül eintreten, wie dies gleichfalls von Koenigs und Happe²⁾ beobachtet wurde, und beschrieben das bei dieser Reaction entstandene Dimethylolderivat genauer.

Am Schlusse ihrer Abhandlung bemerkten sie ferner, dass es E. Zirngibl und dem Einen der Autoren ausserdem gelungen sei, das Trimethylolpicolin krystallisirt zu erhalten, sodass bei obiger Reaction nach einander ein, zwei und drei Wasserstoffatome im Picolin durch die entsprechende Anzahl von $CH_2.OH$ -Gruppen ersetzt werden.

¹⁾ Diese Berichte 37, 737 [1904].

²⁾ Diese Berichte 35, 1343 [1902] und 36, 2904 [1903].