

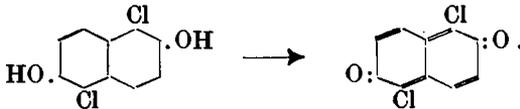
569. Richard Willstätter und Jakob Parnas:  
Über *amphi*-Naphthochinone. II.<sup>1)</sup>

(XIV. Mittellung über Chinoide.)

[Aus dem Chemischen Laboratorium des schweiz. Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 14. August 1907.)

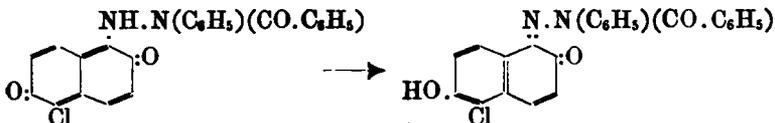
Wie das 2,6-Dioxynaphthalin, läßt sich auch sein Dichlorderivat in benzolischer Lösung durch Bleisuperoxyd in das entsprechende Dichlor-*amphi*-chinon verwandeln:



Das Oxydationsprodukt krystallisiert schön in goldgelben Nadeln und ist ein leicht zugänglicher, vollkommen beständiger Repräsentant der neuen Chinonreihe. Es zeigt wie die Muttersubstanz außerordentliche Neigung zur Rückbildung des aromatischen Systems und ist infolgedessen zu den gleichen Oxydationswirkungen befähigt wie *p*-Benzochinon.

Nur einen wesentlichen Unterschied bewirkt die Substitution der beiden  $\alpha$ -Stellen 1 und 5 durch Halogen: das gechlorte Chinon ist recht beständig gegen Wasser, Säuren, Alkohol und gegen andere organische Solvenzien, während das *amphi*-Naphthochinon sich unter deren Einwirkung sehr leicht zu hochmolekularen, amorphen Polynaphthalinderivaten kondensiert. Infolgedessen läßt sich auch das Dichlor-*amphi*-naphthochinon mit schwefliger Säure, Jodwasserstoff und Phenylhydrazin glatt reduzieren.

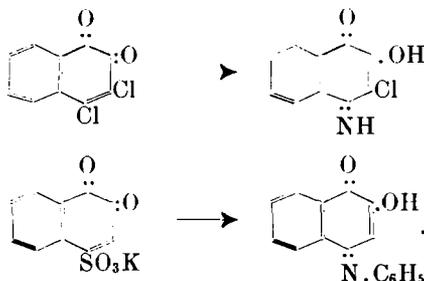
Das Dichlor-*amphi*-naphthochinon reagiert leicht mit Hydrazinen und mit Hydraziden, so z. B. mit *asymm.* Benzoylphenylhydrazin; dabei wird ein Chloratom gegen den Hydrazinrest ausgetauscht und in dem so entstandenen *amphi*-Naphthochinonderivat findet ein Bindungswechsel statt:



Das Reaktionsprodukt ist ein Phenol, es löst sich unverändert in verdünnten Alkalien; die Umsetzung verläuft mithin analog der Re-

<sup>1)</sup> Erste Mitteilung: diese Berichte 40, 1406 [1907].

aktion anderer halogener Chinone mit Ammoniak, sowie mit primären und sekundären Aminen. Und gerade die schon bekannten Fälle bieten auch Beispiele für die Umwandlung eines chinoiden Systems in ein beständigeres Chinoid. Hier wird aus einem *o*-substituierten *amphi*-Chinon ein *amphi*-hydroxyliertes *o*-Chinon. So haben Th. Zincke<sup>1)</sup> sowie M. Böniger<sup>2)</sup> Reaktionen beschrieben, die von einem *p*-substituierten *o*-Chinon zu einem *o*-hydroxylierten *p*-Chinon führen, z. B.



Die Benzoylphenylhydrazinverbindung aus Dichlor-*amphi*-naphthochinon gehört in die Reihe der hauptsächlich von W. Mc Pherson<sup>3)</sup> untersuchten Chinon-acylphenylhydrazone, mit denen sich in der jüngsten Zeit mehrere Arbeiten beschäftigt haben. In der Reihe des *p*-Benzochinons ist von R. Willstätter und H. Veraguth<sup>4)</sup> festgestellt worden, daß die Acylphenylhydrazone sich leicht in die isomeren Acylderivate des *p*-Oxyazobenzols umlagern. Bei einer *o*-Verbindung der Naphthalinreihe war eine solche Umlagerung schon von H. Goldschmidt und O. Löw-Beer<sup>5)</sup> vermutet worden, nämlich bei dem  $\beta$ -Benzoylphenylhydrazon des *o*-Naphthochinons, welches bei der Reduktion nicht Benzanilid abspaltet, sondern eine Hydrazoverbindung liefert. Diese Erscheinung war nur erklärlich unter Annahme einer Wanderung des Benzoyls während der Reduktion, oder wahrscheinlich schon bei der Bildung des Benzoylphenylhydrazons.

Aus dem Verhalten der *o*-Naphthochinon- $\beta$ -benzoyl- und -acetylphenylhydrazone leitet K. Auwers<sup>6)</sup> die Verallgemeinerung ab, daß die acylierten *o*-Chinonphenylhydrazone gar nicht existenzfähig oder daß sie sehr labil seien, falls es überhaupt gelingen sollte, sie unter

<sup>1)</sup> Diese Berichte **19**, 2498 [1886].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **27**, 23 und 3050 [1894].

<sup>3)</sup> Amer. Chem. Journ. **22**, 364 [1899].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **40**, 1432 [1907].

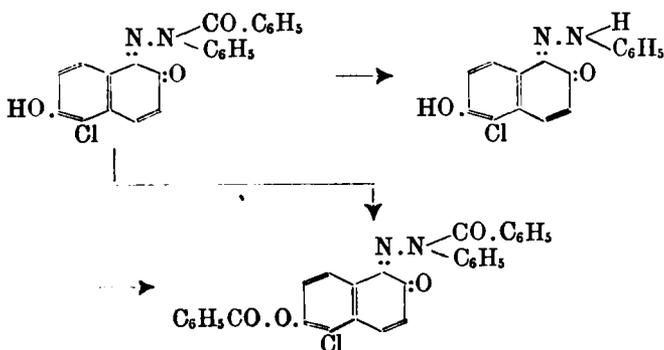
<sup>5)</sup> Diese Berichte **38**, 1098, 1106 [1905].

<sup>6)</sup> Diese Berichte **40**, 2154 [1907].

besonderen Bedingungen zu fassen. Und weiter folgert Auwers, daß alle Oxyazoverbindungen mit ihren Äthern und Estern echte Benzol- und Azoderivate seien.

Dieser Verallgemeinerung fügt sich das  $\alpha$ -Benzoylphenylhydrazon des 6-Oxy-5-chlor-*o*-naphthochinons nicht. Es verhält sich bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure wie das Acetyl- und Benzoylazo- $\beta$ -naphthol nach H. Goldschmidt und R. Brubacher<sup>1)</sup>; es spaltet Benzanilid ab, scheint also das Benzoyl am Stickstoff zu enthalten. Das entgegengesetzte Verhalten der *o*-Naphthochinon- $\beta$ -acylphenylhydrazone gewinnt dadurch an Beweiskraft.

Aus dem Benzoylphenylhydrazon entsteht durch Verseifung das Hydrazon. Dieses, mit anderen Worten der Azofarbstoff, liefert bei der Benzoylierung ein Dibenzooat mit einer Benzoylgruppe an Stickstoff, das auch direkt aus dem Benzoylphenylhydrazon erhalten werden kann. Die Dibenzoylverbindung spaltet gleichfalls bei der Reduktion mit Zinkstaub Benzanilid ab.



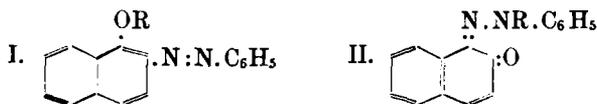
Der freie Azofarbstoff reagiert also gemäß der chinoiden Formel, und mit ihm gehören die Mono- und Dibenzoylverbindung in eine Reihe.

Das entgegengesetzte Verhalten bei der Reduktion, das die schon bekannten acylierten  $\alpha$ -Benzolazo- $\beta$ -naphthole und die  $\beta$ -Benzolazo- $\alpha$ -naphthole zeigen, könnte allenfalls, wie dies H. Goldschmidt und O. Löw-Beer versuchen, durch die Hypothese erklärt werden, daß die Acylgruppe bei der Reduktion in vielen Fällen zum Stickstoff wandert und zwar mit der größten Geschwindigkeit. Man müßte dann annehmen, daß diese Wanderung nur bei dem acylierten  $\alpha$ -Benzolazo- $\beta$ -naphthol stattfindet, bei den  $\beta$ -Benzolazo- $\alpha$ -naphtholen dagegen unterbleibt. Ferner wäre man gezwungen, im Falle unseres monobenzoyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **24**, 2306 [1891].

lierten Chloroxy- $\alpha$ -benzolazo- $\beta$ -naphthols bei der Bildung und bei der Spaltung durch Reduktion zwei entgegengesetzte Umlagerungen anzunehmen.

Eine einfachere Erklärung aber bietet die Annahme verschiedenartiger Struktur der beiden Stellungsisomeren: Verbindungen vom Typus I scheinen Azokörper, solche vom Typus II Chinoide zu sein.



$\beta$ -Benzolazo- $\alpha$ -naphthol und  $\alpha$ -Benzolazo- $\beta$ -naphthol mit ihren Derivaten sind nicht nach einem und demselben Schema zu interpretieren.

#### 1.5-Dichlor-2.6-dioxy-naphthalin, $C_{10}H_6O_2Cl_2$ .

Für die Chlorierung des 2.6-Dioxynaphthalins eignet sich das von Th. Zincke und seinen Schülern häufig angewandte Verfahren. In eine Lösung von Dioxynaphthalin in der zwanzigfachen Menge Eisessig leiteten wir einen raschen Chlorstrom ein, der vollständig absorbiert wurde. Die Flüssigkeit färbt sich dabei blaugrün und scheidet einen voluminösen Niederschlag von langen, weißen Nadeln ab, die auf dem Filter mit Eisessig gewaschen wurden (12 aus 15 g). Die Mutterlauge liefert den Rest nach dem Einengen im Vakuum und Fällen mit Petroläther oder Wasser.

Das Produkt der Chlorierung enthält 2 Mol. Essigsäure, die schon an der Luft abgegeben werden; die verwitterten Nadeln lösen sich in heißem Eisessig leicht auf und krystallisieren beim Erkalten fast vollständig aus und zwar wieder mit Krystall-Essigsäure<sup>1)</sup>.

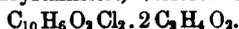
I. 0.7095 g Sbst. verloren über Alkali 0.2533 g. — II. 0.5193 g Sbst. verloren über Alkali 0.1868 g.



Ber.  $2C_2H_4O_2$  34.40. Gef.  $2C_2H_4O_2$  I. 35.70, II. 35.95.

<sup>1)</sup> Auch das 1.4-Dichlor-2.3-dioxynaphthalin krystallisiert mit zwei Mol. Essigsäure, was zu der Beschreibung von Th. Zincke und K. Fries (Ann. d. Chem. **334**, 353 [1904]) nachzutragen ist.

I. 2.0364 g Sbst. (Rohprodukt) verloren 0.6554 g. — II. 2.1681 g Sbst. (umkrystallisiert) verloren 0.7361 g.



Ber.  $2C_2H_4O_2$  34.40. Gef.  $2C_2H_4O_2$  I. 32.18, II. 33.95.

Dagegen fehlt diese Eigentümlichkeit dem Derivat des dritten  $\beta, \beta$ -Dioxynaphthalins, dem 1.8-Dichlor-2.7-dioxynaphthalin von A. Clausius (diese Berichte **23**, 525 [1890]).

Für die Bestimmungen wurden scharf auf Ton und zwischen Filtrierpapier abgepreßte Präparate benützt.

Das Dichlordioxynaphthalin ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther, Aceton leicht löslich, indessen schwerer als 2.6-Dioxynaphthalin; dagegen löst es sich leichter als dieses in heißem Benzol und krystallisiert daraus sehr gut in harten, glänzenden sechsseitigen Tafeln. Es ist unlöslich in konzentrierter Schwefelsäure; alkalische Lösungen fluorescieren nicht; dies sind weitere Unterschiede von der Muttersubstanz. Schmp. 223.5° (korr.).

0.1994 g Sbst.: 0.3854 g CO<sub>2</sub>, 0.0495 g H<sub>2</sub>O. — 0.1866 g Sbst.: 0.2329 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 52.42, H 2.64, Cl 30.97.

Gef. » 52.71, » 2.77, » 30.86.

Diacetylverbindung. Dargestellt mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure. Krystallisiert aus Eisessig und aus Benzol in regelmäßigen, viereckigen Tafeln. Schmp. 179° (korr.). Alkaliunlöslich.

0.1548 g Sbst.: 0.1390 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 22.65. Gef. Cl 22.20.

#### 1.5-Dichlor-*amphi*-naphthochinon, C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Die Oxydation der Chlorverbindung läßt sich nach derselben Methode und zwar leichter ausführen, als die Darstellung von *amphi*-Naphthochinon: mit Hilfe von getrocknetem Bleisuperoxyd in trockener benzolischer Lösung. Die Qualität des Oxydationsmittels spielt dabei keine so große Rolle, und es bedarf keines so außerordentlichen Überschusses. Wir fügen 3 g Dichlordioxynaphthalin feingepulvert zu einer kochenden Suspension von 80 g Superoxyd in 250 ccm Benzol und schütteln so lange, als noch Dampfentwicklung erfolgt, d. i. eine halbe bis eine Minute; die rotgelbe Lösung saugt man schnell ab. Zwei Portionen des Filtrats aus je 3 g Dichlordioxynaphthalin werden vereinigt und unter vermindertem Druck auf 80 ccm eingeengt. Dann scheidet sich die Hauptmenge des Chinons als braungelbe, verfilzte Masse von Nadelchen aus, und die Mutterlauge liefert noch einen fast ebenso reinen Anteil beim vorsichtigen Verdunsten. Das Bleisuperoxyd hat viel Substanz geschluckt, es gelingt aber nicht, sie zu extrahieren. Ausbeute 36—45 %.

Das Dichlor-*amphi*-naphthochinon löst sich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform, Aceton, Essigester in der Hitze sehr leicht, in der Kälte schwerer, in Äther ist es sehr schwer löslich, in Wasser, Ligroin und in Petroläther unlöslich. Am besten dienen zum Umkrystallisieren Alkohol und Chloroform; aus letzterem krystallisiert das Chinon in stark glänzenden, dreiseitigen Prismen von rotgelber Farbe, dagegen erhält man es aus Spirit in sehr feinen, goldgelben

Nadeln, aus Benzol-Petroläther-Gemischen in Büscheln braungelber Nadeln.

Die Substanz schmilzt scharf bei 206.5° (korr.) unter Aufblähen und Schwärzung.

0.1518 g Sbst.: 0.2931 g CO<sub>2</sub>, 0.0248 g H<sub>2</sub>O. — 0.1574 g Sbst.: 0.1982 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 52.88, H 1.70, Cl 31.24.  
Gef. » 52.66, » 1.83, » 31.13.

Wie das *amphi*-Chinon selbst, ist das Chlorderivat luftbeständig, nicht flüchtig, geruchlos und färbt die Haut nicht; beim Aufbewahren erleidet es keine Veränderung. Es unterscheidet sich von der Muttersubstanz durch die weit größere Beständigkeit gegen Alkohol und andere organische Lösungsmittel. Auch gegen Wasser ist das Chinon in der Kälte völlig indifferent, und selbst bei minutenlangem Kochen wird es nur sehr wenig angegriffen. Sogar verdünnte Alkalien wirken in der Kälte nur träge ein, starke Laugen lösen es mit brauner Farbe auf.

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz und färbt sich olivgrün an.

Das Dichlor-*amphi*-naphthochinon läßt sich sehr leicht zum entsprechenden Dioxynaphthalin reduzieren. Schweflige Säure und verdünnte Jodwasserstoffsäure wirken schon in der Kälte schnell ein. Nimmt man die Reduktion mit der Eisessiglösung des Chinons vor, so krystallisiert alsbald das 1.5-Dichlor-2.6-dioxynaphthalin in farblosen, essigsäurehaltigen Nadeln vom Schmp. 223° (korr.) aus. In benzolischer Lösung bewirkt Phenylhydrazin glatte Reduktion unter Stickstoffentwicklung.

Überhaupt zeigt die chlorierte Verbindung die energischen Oxydationswirkungen des *amphi*-Chinons. Sie bläut Guajacharz-Tinktur kräftig und verwandelt Hydrocörulignon in Cörulignon. Auch oxydiert sie wie Chloranil die kalte, alkoholische Lösung von Leukomalachitgrün zum Farbstoff, während die chlorfreien Chinone (*amphi*-Naphthochinon und Benzochinon) auch beim Kochen nur ein schwaches Olivgrün hervorrufen.

Mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure zeigt das Chinon die Reaktion von J. Thiele<sup>1)</sup>; es wird gelöst und in eine farblose, krystallisierte Acetylverbindung verwandelt.

Das Dichlor-*amphi*-chinon verbindet sich sowohl mit 2.6-Dioxynaphthalin wie auch mit Dichlordioxynaphthalin zu Chinhydronen, die

<sup>1)</sup> Diese Berichte **31**, 1247 [1898] und J. Thiele und E. Winter, Ann. d. Chem. **311**, 34 [1900].

in glänzenden, dunkelgrünen Nadelchen krystallisieren und in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv smaragdgrüner Farbe löslich sind.

$\alpha$ -Benzoylphenylhydrazon des 6-Oxy-5-chlor- $\beta$ -naphthochinons,  $C_{23}H_{15}O_3N_2Cl$ .

Vermischt man warme gesättigte Eisessiglösungen von Dichlor-*amphi*-chinon und von *asymm.* Benzoylphenylhydrazin, so tritt sogleich eine Reaktion ein, deren Produkt (1.8 aus 2 g) sich in gelbroten sechsseitigen Tafeln ausscheidet; die Mutterlauge enthält freie Salzsäure.

Das Hydrazon ist in Alkohol und in Äther schwer löslich; in Ligroin und in Wasser unlöslich. Es läßt sich gut umkrystallisieren aus Eisessig sowie aus Benzol, worin es sich in der Kälte schwer, leichter in der Wärme löst. Die Farbe der Lösungen ist leuchtend rotgelb. Die Substanz krystallisiert in schönen, granatroten Prismen und namentlich in Rhomboedern mit starkem Oberflächenglanz; in der Durchsicht unter dem Mikroskop haben diese Krystalle hellbräunlichgelbe Farbe, bei dickeren vertieft sie sich zu braunrot. Schmp. 224° (korr.) (bei 214—216° Erweichen).

0.1635 g Sbst.: 0.4131 g  $CO_2$ , 0.0549 g  $H_2O$ . — 0.2193 g Sbst.: 13.93 ccm N (16°, 729 mm). — 0.2139 g Sbst.: 12.98 ccm N (14°, 722 mm). — 0.2017 g Sbst.: 0.0726 g AgCl. — 0.1738 g Sbst.: 0.0625 g AgCl.

$C_{23}H_{15}O_3N_2Cl$ . Ber. C 68.56, H 3.75, N 6.96, Cl 8.80.  
Gef. > 68.91, > 3.76, > 7.06, 6.75, > 8.90, 8.89.

Das Benzoylphenylhydrazon löst sich mit tief kirschroter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure unter Abspaltung des Benzoylrestes. Ohne Veränderung wird es seiner ätherischen Lösung durch sehr verdünnte Alkalilauge entzogen. Gegen Phenylhydrazin ist es selbst in siedender Benzollösung beständig, im Gegensatz zu den Acylphenylhydrazonen von *p*-Benzochinon<sup>1)</sup>.

Die alkoholische Lösung des Benzoylphenylhydrazons wird durch Zinkstaub und Essigsäure sofort entfärbt; aus der filtrierten Lösung scheidet sich auf Zusatz von Wasser das schwerer lösliche Spaltungsprodukt ab, welches den Naphthalinkern enthält, danach krystallisiert Benzanilid aus. Es war nur von Interesse, das letztere rein zu isolieren; seine Identität ist festgestellt worden. (Schmp. 161°.)

<sup>1)</sup> W. Mc Pherson, l. c., S. 368; R. Willstätter und H. Veraguth, l. c., S. 1436.

Das

$\alpha$ -Phenylhydrazon des 6-Oxy-5-chlor- $\beta$ -naphtho-  
chinons,  $C_{16}H_{11}O_2N_2Cl$ ,

entsteht bei der Spaltung der beschriebenen Benzoylverbindung mittels konzentrierter Schwefelsäure. Es bildet ein dunkelbraunrotes Pulver, das sich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform schon in der Kälte sehr leicht löst und schwierig krystallisiert. Es läßt sich aus Ligroin, worin es in der Hitze mäßig, in der Kälte schwer löslich ist, unkrystallisieren und wird auch aus Eisessig in Büscheln mikroskopischer Nadeln von gelbroter Farbe erhalten. Schmp.  $198^\circ$  (korr.). Für die Analysen wurde es im Toluolbad getrocknet.

0.1506 g Sbst.: 0.3545 g  $CO_2$ , 0.0510 g  $H_2O$ . — 0.2072 g Sbst.: 17.52 ccm N ( $19^\circ$ , 723 mm). — 0.1987 g Sbst.: 0.0921 g AgCl.

$C_{16}H_{11}O_2N_2Cl$ . Ber. C 64.31, H 3.71, N 9.38, Cl 11.87.

Gef. » 64.20, » 3.74, » 9.19, » 11.46.

In Alkali löst sich der Farbstoff mit intensiv braunroter, in großer Verdünnung blauroter Farbe.

Dibenzoat,  $C_{30}H_{19}O_4N_2Cl$ .

Aus dem Phenylhydrazon und aus dem Benzoylphenylhydrazon entstand die nämliche Dibenzoylverbindung bei der Einwirkung von Benzoylchlorid in Pyridinlösung oder in alkoholischer Lösung bei Gegenwart der berechneten Menge (2 Mol.) Natriumäthylat.

Das Dibenzoat krystallisiert in vierseitigen Prismen von hellkupfriger Farbe; unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle nur schwach bräunlich-gelb gefärbt. Schmp.  $208.5^\circ$  (korr.), zuvor erweichend. Für die Analyse wurde die Substanz aus Eisessig und aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert.

0.1678 g Sbst.: 0.4368 g  $CO_2$ , 0.0568 g  $H_2O$ . — 0.1988 g Sbst.: 10.41 ccm N ( $20^\circ$ , 723 mm).

$C_{30}H_{19}O_4N_2Cl$ . Ber. C 71.06, H 3.79, N 5.53

Gef. » 70.99, » 3.78, » 5.66.

Die Substanz ist in Äther sehr schwer, in Alkohol schwer, in Benzol schon kalt leicht löslich; mäßig löslich in heißem, schwer in kaltem Ligroin, leicht in heißem, ziemlich schwer in kaltem Eisessig. Indifferent gegen Alkalien, in konzentrierter Schwefelsäure kirschrot löslich.

Bei der Reduktion durch Zinkstaub und Essigsäure konnte Benzanilid isoliert werden, wie aus der Monobenzoylverbindung.