

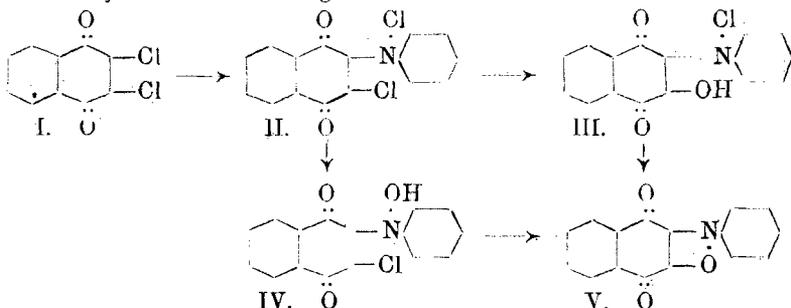
### 33. Fritz Ullmann und Margarete Ettisch: Untersuchungen über 2.3-Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon.

[Mitteilung aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.]  
(Eingegangen am 11. Nov. 1920; vorgetr. in der Sitzung vom 13. Dez. 1920.)

Bei Versuchen, die unternommen wurden, um 2.3-Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon mit Alizarin zu dem weiter unten beschriebenen  $\alpha$ -Naphthochinon-1.2-anthrachinon-dioxin zu kondensieren, wurde beobachtet, daß bei Gegenwart von Pyridin als Salzsäure-bindendes Mittel obige Verbindung sich nur in geringer Menge bildet, während als Hauptprodukt ein gelber, bitter schmeckender, in siedendem Wasser löslicher Körper vom Schmp. 292° entsteht. Dieser erwies sich chlorfrei und stickstoffhaltig.

Beim Untersuchen der einzelnen Komponenten in ihrem Verhalten zu Pyridin stellte sich heraus, daß das Alizarin an der Entstehung der gelben Substanz überhaupt nicht beteiligt ist, und daß sich diese ausschließlich auf Kosten des Dichlor-naphthochinons und Pyridins bildet. Löst man nämlich 2.3-Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon in Pyridin unter leichtem Erwärmen, so färbt sich die anfangs gelbe Lösung dunkelgrün, trübt sich dann, und bald darauf scheidet sich eine braune schmierige Masse aus. Behandelt man diese mit Wasser oder Alkohol, so verwandelt sie sich in ein hellgelbes, krystallinisches Produkt vom Schmp. 292°. Diese Substanz gab bei der Analyse Zahlen, die gut auf die Formel  $C_{15}H_9O_3N$  stimmten; das Gleiche galt auch für die Ergebnisse der Molekulargewichts-Bestimmung. Von kochenden Alkalien wird die Substanz nicht verändert; in Mineralsäuren ist sie leicht unter Salzbildung löslich. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Pyridin und Phthalsäure.

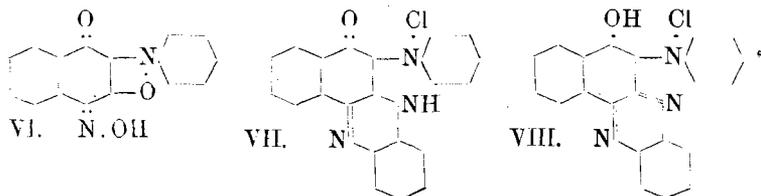
Die Umsetzung zwischen 2.3-Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon und Pyridin erfolgt also derart, daß zuerst Addition der beiden Komponenten erfolgt unter Bildung einer, dem [2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid von Zincke<sup>1)</sup> ähnlich konstituierten und von uns nicht isolierten Pyridiniumverbindung II.:



<sup>1)</sup> A. 330, 301; 333, 296 [1904].

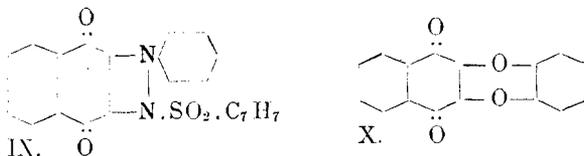
Auf diese wirkt dann, unter dem Einfluß von Wasser oder Alkohol, das überschüssige Pyridin als Base ein, indem sich entweder ein Oxy-naphthochinon-pyridiniumchlorid (III.), oder die Verbindung IV. bildet. Aus beiden Substanzen entsteht dann durch Abspaltung von Salzsäure ein anhydridartiger Körper, und zwar das Anhydrid des 3-Oxy- $\alpha$ -naphthochinon-2-pyridiniums (V.). Die Substanz bildet mit Phenyl-hydrazin ein wohl definiertes Hydrazon und mit Hydroxylamin ein schön krystallisierendes Oxim (VI.). Die Chinongruppen sind also in dem gelben Körper vorhanden.

Die Substanz gibt in salzsaurer Lösung mit *o*-Phenylendiamin ein Phenazin, dem die Formel VII. bzw. die damit isomere Formel VIII.



zukommt. Die Kondensation verläuft wahrscheinlich derart, daß in der stark salzsaurer Lösung, aus dem Anhydrid (V.), unter Aufnahme von 1 Mol. Salzsäure, wieder Oxy-naphthochinon-pyridiniumchlorid (III.) gebildet wird, welches sich dann als Oxy-naphthochinon-Derivat in normaler Weise mit *o*-Phenylendiamin verbindet.

Einen weiteren Beweis für die Struktur des gelben Anhydrides lieferte die Kondensation von 2,3-Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon mit Toluolsulfamid bei Gegenwart von Pyridin. Läßt man auf das, bei der Einwirkung von Dichlor-naphthochinon auf Pyridin entstehende Zwischenprodukt (II.), Toluolsulfamid einwirken, oder erwärmt die

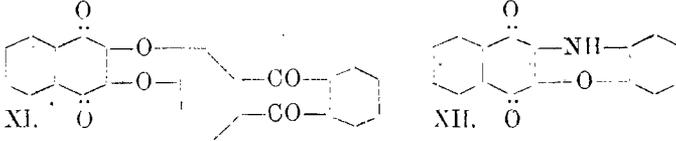


3 Komponenten zusammen, so entsteht das Anhydrid des *p*-Toluolsulfamino- $\alpha$ -naphthochinon-pyridiniums (IX.). Dieses liefert beim Kochen mit verdünnter Natronlauge Toluolsulfamid sowie das bei 292° schmelzende Anhydrid des 3-Oxy- $\alpha$ -naphthochinon-2-pyridiniums (V.). Nimmt man dagegen die Verseifung mit Salzsäure vor, so entsteht die gleiche Substanz neben *p*-Toluolsulfchlorid.

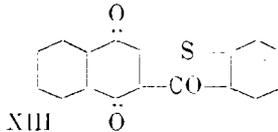
In einem weiteren Teil der Arbeit wurde die Kondensation des 2,3-Dichlor- $\alpha$ -naphthochinons mit *ortho*-substituierten Verbindungen wie

Brenzcatechin, Alizarin und *o*-Amino-phenol untersucht und das Verhalten der Kondensationsprodukte in der Küpe geprüft.

Bei Verwendung von Brenzcatechin entstand das violettrote  $\alpha$ -Naphthochinon-benzodioxin-(2.3) (XI), dessen gelbe Küpe



keinerlei Affinität zu Fasern besitzt. Das rote  $\alpha$ -Naphthochinon-1,2-anthrachinon-dioxin (XI.) färbt Baumwolle in rotbraunen Tönen an, und das blaue  $\alpha$ -Naphthochinon phenoxazin (XII.) liefert eine hellgrüne Küpe, die aber keine Affinität zur Baumwolle besitzt. Schließlich wurde aus  $\alpha$ -Naphthochinon und Thio-salicylsäure, nach der eleganten Methode von Gosh und Smiles<sup>1)</sup>, die Dioxynaphthyl-thiosalicylsäure hergestellt und diese in Naphthochinon-thioxanthon (XIII.) verwandelt. Das braune Produkt liefert



eine blaue Küpe, aus der Baumwolle in blauen Tönen angefärbt wird, die beim Verhängen in Braun übergehen.

### Versuche.

#### 2.3-Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon.

In der Dissertation von Weichhardt<sup>2)</sup> findet sich die Angabe, daß Dichlor-naphthochinon in fast theoretischer Ausbeute entsteht, wenn man  $\alpha$ -Naphthol sulfiert und darauf mit Kaliumchlorat und Salzsäure bei 0° behandelt. Nähere Einzelheiten über Mengenverhältnisse und Konzentration sind nicht angegeben, und Zincke<sup>3)</sup> hat nach diesem Verfahren nur ganz ungenügende Ausbeuten erzielen können.

Wir haben durch zahlreiche Versuche die Methode soweit ausgearbeitet, daß wir eine Ausbeute von 74% des angewandten  $\alpha$ -Naphthols, entsprechend 47% der Theorie, an reinem Dichlor-naphthochinon erzielen konnten. Verwendet man nach Graebe<sup>4)</sup> Martius-Gelb als Ausgangsmaterial, so beträgt die Ausbeute nur 24% d. Th.

<sup>1)</sup> Soc. 105, 1396 [1914].

<sup>2)</sup> Freiburg 1888.

<sup>3)</sup> A. 255, 371 [1889].

<sup>4)</sup> A. 149, 3, [1868].

50 g feingepulvertes  $\alpha$ -Naphthol werden mit 90 ccm konz. Schwefelsäure übergossen und mit eingesenktem Thermometer unter häufigem Umschütteln bis auf 50° erwärmt. Nach Ablauf von etwa 1 Stde. ist Lösung eingetreten, und nach zweistündigem Erhitzen wird die braune Schmelze, die hier und da durch ausgeschiedene Naphthol-sulfonsäure krystallinisch erstarrt, in 300–400 ccm Eiswasser gegossen und die schwach braune Lösung auf 500 ccm aufgefüllt. Hierauf fügt man zu der in einem 2½ l-Kolben sich befindenden Flüssigkeit 250 ccm rohe, konz. Salzsäure hinzu und trägt bei gewöhnlicher Temperatur etwa 75 g feingepulvertes Kaliumchlorat in Anteilen von etwa ½ g ein, indem man nach jedem Zusatz die Masse kräftig schüttelt. Das Kaliumchlorat löst sich auf, die Flüssigkeit erwärmt sich, färbt sich rotbraun, und nach Zusatz von etwa 10 g Chlorat beginnt die Abscheidung eines braunen Öls, ohne daß nennenswerte Mengen von Chlor entweichen. Durch weiteren Zusatz von Chlorat wird das Öl heller, und die Temperatur steigt bis auf 70°. Diese Temperatur wird beibehalten, bis das ganze Chlorat eingetragen ist. Beim Hinzufügen der letzten 10 g beginnt das rotgelbe Öl fest zu werden. Man beläßt dann, unter häufigem Umschütteln, die Masse noch während einer Stunde auf 70°, wobei größere Mengen Chlor entweichen. Nach dem Erkalten wird das braune, krümelige Reaktionsprodukt, Schmp. 145°, filtriert und neutral gewaschen. Die Ausbeute beträgt 74 g, d. s. 94 % d. Th.

Zur Reinigung löst man das Produkt in siedendem Eisessig und leitet in die heiße Lösung etwas Chlor ein. Beim Erkalten scheiden sich 31.7 g Dichlor-naphthochinon vom Schmp. 189° aus. In die eingeeengte Mutterlauge wird in der Siedehitze abermals Chlor eingeleitet, wobei 5.1 g vom Schmp. 189° auskrystallisieren; durch die gleiche Behandlung der Lauge konnten schließlich noch 0.4 g erhalten werden. Die Gesamtausbeute aus 50 g Naphthol beträgt also 37.2 g reines Produkt.

Das so gewonnene 2,3-Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon ist noch schwach braun gefärbt, aber genügend rein für die weiteren Umsetzungen; es schmilzt bei 189°, wie Graebe es für sein reines Produkt angibt. Will man es ganz rein haben, so löst man es in siedendem Eisessig und fügt etwas Chromsäure hinzu, wobei man gelbe, lange, bei 193° schmelzende Nadeln erhält.

0.1138 g Sbst.: 0.1444 g AgCl.

$C_{10}H_4O_2Cl_2$  (227). Ber. Cl 31.27. Gef. Cl 31.39.

### Einwirkung von Pyridin auf 2,3-Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon.

Anhydrid des 3 Oxy- $\alpha$ -naphthochinon-2-pyridiniums (V.).

In der Einleitung ist bereits erwähnt, daß diese Verbindung durch Einwirkung von Pyridin auf Dichlor-naphthochinon hergestellt werden kann. Anfangs wurde mit einem großen Überschuß an Pyridin gearbeitet, doch zeigten weitere Versuche, daß man mit 5 Mol. auskommt.

6 g Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon werden in 9.4 g Pyridin durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Die braungelbe

Lösung färbt sich grün und trübt sich unter Ausscheidung einer braunen, harzigen Masse. Sobald diese Ausscheidung begonnen hat, wird der Kolben vom Wasserbad entfernt, worauf unter Aufwallen die Reaktion zu Ende geht. Hierauf fügt man 20 ccm Alkohol hinzu und erwärmt unter Schütteln wieder auf dem Wasserbad zum Sieden; dabei verwandelt sich die Harzmasse in eine gelbe, krystallinische Substanz, welche den Kolben breiartig erfüllt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit Alkohol und Wasser gewaschen.

Die Rohausbeute beträgt 5.73 g, d. s. 86 % der Theorie. Das Produkt schmilzt bei 292°, und der Schmelzpunkt ändert sich nicht mehr beim Umkrystallisieren aus siedendem Wasser. Die Krystallisation liefert hellgelbe, verfilzte Nadeln von bitterem Geschmack, die in heißem Wasser schwer mit gelber Farbe löslich sind. Konz. Schwefelsäure wird rotbraun gefärbt; konz. Salzsäure löst leicht mit hellgelber Farbe; beim Verdünnen mit viel Wasser scheiden sich die gelben Nadeln des Pyridiniumderivates wieder aus. In kalter, verd. Natronlauge ist die Substanz nicht löslich; beim Kochen tritt Lösung ein, und beim Abkühlen scheidet sich das Produkt wieder unverändert ab. Siedendes Benzol und Xylol lösen nur geringe Mengen, etwas leichter löst kochender Alkohol und sehr leicht siedendes Nitrobenzol. In Eisessig ist die Substanz zerfließlich. Beim Behandeln mit Natronlauge und Hydrosulfit entsteht eine hellbraune Küpe.

0.1868 g Subst.: 0.4897 g CO<sub>2</sub>, 0.0612 g H<sub>2</sub>O. — 0.2013 g Subst.: 0.5280 g CO<sub>2</sub>, 0.0673 g H<sub>2</sub>O. 0.2188 g Subst.: 10.1 ccm N (16°, 766 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N (251). Ber. C 71.71, H 3.58, N 5.58.  
Gef. » 71.66, 71.54, » 3.67, 3.74, » 5.36.

I. 0.2535 g Subst.: 15.6 g Phenol. Gefr.-Pkt.-Erniedr. 0.410°. Mol. Gew. 297.  
II. 0.1768 » » : 13.4 » » . » 0.430° » 236.7.  
III. 0.2112 » » : 25.11 » » . » 0.269° » 228.

Mol.-Gew. Ber. 251. Gef. im Mittel 253.9.

Zur Oxydation wurden 0.85 g vorstehender Verbindung mit 100 ccm Wasser in einem mit Tropftrichter und absteigenden Kühler versehenen Destillierkolben erhitzt; zur gelben Flüssigkeit wird nun eine konz. Permanganat-Lösung solange tropfenweise hinzugefügt, als noch Reduktion eintritt. Im ganzen wurden 1 g Permanganat verbraucht. Das abgespätete Pyridin ging mit dem Wasserdampf über und wurde als salzsaures Salz zur Wägung gebracht (0.32 g, d. s. 86 % der Theorie). Aus der vom Braunstein abfiltrierten, stark eingeeengten alkalischen Lösung konnten mit Salzsäure 0.4 g Phthalsäure, d. s. 71 % der Theorie, isoliert werden, die nach der Überführung in ihr Anhydrid bei 128° schmolzen.

## Phenylhydrazon.

1 g Anhydrid des 3-Oxy-naphthochinon-2-pyridiniums werden in 20 ccm Essigsäure gelöst und mit 1 g Phenylhydrazin versetzt. Beim Erwärmen der gelbroten Lösung auf dem Wasserbade scheiden sich gelbrote Krystalle ab, und nach einer Stunde ist die Kondensation beendet. Die entstandenen Krystalle werden heiß abgesaugt und mit Alkohol gewaschen (1.3 g, d. s. 96 % der Theorie vom Schmp. 250°). Durch Umlösen aus siedendem Alkohol erhält man gelbrote, bei 253° schmelzende Nadeln. Sie sind sehr wenig löslich in Salzsäure und unlöslich in Natronlauge; konz. Schwefelsäure wird blutrot gefärbt; Benzol löst leicht mit gelber Farbe und in Eisessig und Nitrobenzol ist die Substanz zerfließlich.

0.1079 g Sbst.: 0.2931 g CO<sub>2</sub>, 0.0477 g H<sub>2</sub>O. 0.1144 g Sbst.: 11.66 ccm N (17°, 755 mm.).

C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (341). Ber. C 73.90, H 4.44, N 12.03.

Gef. » 74.08, » 4.94, » 11.76.

Zur Herstellung des

## Oxims (VI.)

werden 1 g Pyridiniumverbindung in 100 ccm Wasser heiß gelöst, mit 0.4 g Hydroxylamin-Chlorhydrat versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei scheiden sich gelbe, verfilzte Nadeln des Oxims aus, während die orangefarbene Lösung nach Citronengelb umschlägt. Die Ausbeute beträgt 0.76 g, d. s. 72 % der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 244°, es tritt jedoch schon vorher Zersetzung ein. Das Oxim ist unlöslich in Wasser, wird von heißer Salzsäure mit gelber Farbe, von konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe gelöst. Verd. Natronlauge löst mit blutroter Farbe. Siedender Alkohol löst gut mit gelber Farbe; in Benzol, Eisessig und Nitrobenzol ist es zerfließlich.

0.1082 g Sbst.: 0.2683 g CO<sub>2</sub>, 0.0362 g H<sub>2</sub>O. 0.2006 g Sbst.: 17.55 ccm N (15°, 764 mm.).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (266). Ber. C 67.67, H 3.75, N 10.53.

Gef. » 67.60, » 3.73, » 10.30.

## 1-Oxy-naphthazin-2-pyridiniumchlorid (VIII.).

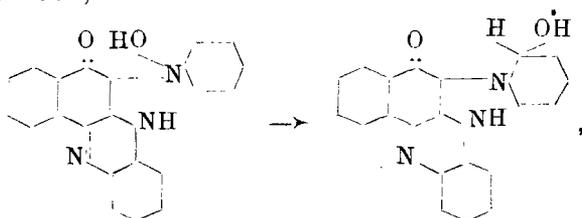
0.5 g des Pyridiniumderivates werden mit 0.5 g *o*-Phenylendiamin und 20 ccm 10-proz. Salzsäure auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Aus der weißroten Lösung scheiden sich bald rote, metallisch glänzende Nadeln aus, die nach 2-stündigem Erwärmen abgesaugt, erst mit verd. Salzsäure und dann mit Wasser ausgewaschen werden (0.59 g, d. s. 83 % d. Th.). Das Rohprodukt schmilzt gegen 300° und nach dem Umlösen aus Alkohol gegen 305°.

0.1982 g Subst.: 0.0796 g AgCl. — 0.1459 g Subst.: 13.7 ccm N (16°, 765 mm).

$C_{21}H_{14}ON_2Cl$  (359.6). Ber. N 11.68, Cl 9.87.

Gef. » 11.06, » 9.93.

Das 1-Oxy-naphthazin-2-pyridiniumchlorid ist selbst in siedendem Wasser nur sehr wenig mit gelber Farbe löslich. Setzt man der wäßrigen Aufschlemmung etwas Salzsäure zu, so löst sich das Chlorid leicht mit braungelber Farbe unter Bildung eines zweibasischen Salzes, welches jedoch auf Zusatz von Wasser wieder hydrolysiert wird. Kocht man das Azin mit wäßriger Permanganatlösung, so tritt der Geruch von Pyridin auf. Das Azin ist sehr wenig löslich in Benzol und Xylol, schwer in siedendem Alkohol, leicht in Eisessig mit gelbbrauner und in siedendem Nitrobenzol mit orangeroter Farbe. Konz. Schwefelsäure wird blutrot gefärbt. Bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd auf 1-Oxy-naphthazin-pyridiniumchlorid wird Chlor in Form von Natriumchlorid abgespalten, wobei sich die roten Krystalle gelb färben. Es entsteht hierbei auch zuerst wahrscheinlich eine richtige Ammoniumbase,



für welche auch die Analysenzahlen gut stimmen. Die Eigenschaften dieser Substanz dagegen und insbesondere ihre Löslichkeit in Nitrobenzol sprechen aber gegen diese Formel, so daß man annehmen muß, daß die zuerst entstehende Ammoniumbase sich in die isomere beständige Oxy-dihydro-Verbindung umgewandelt hat. Diese Umlagerung entspricht völlig den Reaktionen, die zuerst von H. Decker<sup>1)</sup> bei den Jodmethylenen von Pyridin und Chinolin eingehend untersucht wurden.

Die Oxy-dihydroverbindung krystallisiert aus Alkohol in kleinen, gelben, verfilzten, fadenartigen Krystallen, die gegen 310° schmelzen. Ihre Eigenschaften sind denen des Chlorids sehr ähnlich. Sie löst sich schwer in kaltem Nitrobenzol mit orangegelber Farbe, die beim Erwärmen orangeroth wird. Durch Salzsäure wird sie in das Pyridiniumchlorid zurückverwandelt.

<sup>1)</sup> B. 25, 3326 [1892]; 35, 2588 [1902]; 36, 1206 [1903].

0.1072 g Sbst.: 0.2902 g CO<sub>2</sub>, 0.0445 g H<sub>2</sub>O. — 0.1144 g Sbst.: 12.0 ccm N (16°, 768 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (341). Ber. C 73.87, H 4.43, N 12.31.

Gef. » 73.78, » 4.65, » 12.35.

### Anhydrid des 3-*p*-Toluolsulfamino- $\alpha$ -naphthochinon- 2-pyridiniums (IX).

Läßt man 2,3-Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon und *p*-Toluolsulfamid in Pyridinlösung reagieren, so treten die drei Substanzen in Reaktion, und es entsteht vorstehende Verbindung. Für das Endergebnis ist es gleichgültig, ob man aus Dichlor-naphthochinon und Pyridin zuerst das Zwischenprodukt (II) herstellt und dieses mit Toluolsulfamid umsetzt, oder ob man die drei Komponenten mischt und erwärmt.

a) 1 g Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon, 1 g *p*-Toluolsulfamid und 5 ccm Pyridin werden zum Sieden erhitzt. Die braungüne Lösung färbt sich erst dunkelbraun, dann dunkelrot, und es beginnen sich rote Krystalle abzuscheiden, die nach 5 Minuten Kochen den Kolben breiartig erfüllen. Zur Beendigung der Umsetzung wird noch 1/2 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf mit Alkohol verdünnt, aufgekocht, nach dem Abkühlen filtriert, erst mit Alkohol gewaschen und dann mit Wasser ausgekocht, um etwaige Spuren von entstandenem Pyridiniumchlorid zu entfernen. Die Ausbeute beträgt 1.4 g, d. s. 79 % d. Th. Schmp. 250°.

b) 1 g Dichlor-naphthochinon werden mit 5 ccm Pyridin vorsichtig erwärmt, bis das grüne Zwischenprodukt sich abzuscheiden beginnt. Alsdann werden 1 g Toluolsulfamid hinzugefügt und langsam zum Sieden erwärmt. Dabei löst sich das Zwischenprodukt wieder auf und aus der braunrot gewordenen Lösung scheidet sich das Toluolsulfamid-Derivat (1.42 g, d. s. 80 % d. Th.) in roten Krystallen ab.

Das nach beiden Methoden gewonnene Rohprodukt schmilzt bei 250° und ist völlig rein. Der Schmelzpunkt ändert sich nicht nach dem Umlösen aus siedendem Nitro-benzol, worin das Produkt sich leicht mit blutroter Farbe löst und in hellroten, glänzenden Nadeln krystallisiert. Diese sind in Alkohol, Benzol und Xylol in der Siedehitze sehr schwer löslich und werden von heißem Eisessig gut mit roter Farbe aufgenommen. Beim Übergießen mit verdünnter Salzsäure färben sich die ersten Krystalle unter Salzbildung gelb; beim Verdünnen mit Wasser tritt Hydrolyse unter Rotfärbung ein. Konzentrierte Schwefelsäure wird hellbraun gefärbt. Die Substanz läßt sich mit Natronlauge und Hydrosulfit reduzieren; die braune Küpe besitzt aber keine Affinität zur Baumwolle.

0.1278 g Sbst.: 0.3050 g CO<sub>2</sub>, 0.0478 g H<sub>2</sub>O. — 0.1568 g Sbst.: 9.4 ccm N (17°, 758 mm). — 0.2172 g Sbst.: 0.1350 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S (404). Ber. C 65.35, H 4.96, N 6.93, S 7.92.

Gef. » 65.09, » 4.19, » 6.94, » 8.34.

Erwärmt man 0.2 g vorstehender Verbindung mit 3 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbade, so färben sich die roten Krystalle hellgelb und lösen sich nach einstündigem Erwärmen auf, wobei ein intensiver Geruch nach *p*-Toluol-sulfochlorid auftritt. Nach dem Verdampfen der Salzsäure und Behandeln des Rückstandes mit Wasser erhält man die charakteristischen gelben Nadeln des Anhydrids des 3-Oxy- $\alpha$ -naphthochinon-2-pyridiniums (0.09 g, d. s. 75 % d. Th.).

Kocht man 0.5 g obiger Verbindung mit 5 ccm 33-proz. Natronlauge und 20 ccm Wasser, so wird die Masse erst grünbraun, dann heller und endlich rein gelb. Unlöslich bleiben 0.25 g des Anhydrids des 3-Oxy- $\alpha$ -naphthochinon-2-pyridiniums, d. s. 80 % d. Th. Aus der stark eingeeengten Lösung konnten 0.15 g (83 % d. Th.) *p*-Toluolsulfamid vom Schmp. 137° mittels Salzsäure abgeschieden werden.

Versuche, Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon mit Toluolsulfamid in amyloalkoholischer Lösung mittels Kaliumcarbonats zu kondensieren, lieferten nur das bekannte, von Graëbe<sup>1)</sup> hergestellte 2-Chlor-3-oxy- $\alpha$ -naphthochinon vom Schmp. 215°. Es hat also durch das Alkali ein Ersatz von Chlor durch OH stattgefunden.

### Über die Kondensation von 2,3-Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon mit Phenolen.

#### 2,3-Diphenoxy- $\alpha$ -naphthochinon.

Die Umsetzung zwischen Dichlor-naphthochinon und Kaliumphenolat findet schon bei 100° statt, und es werden hierbei beide Halogene durch Phenoxyreste ersetzt. 1 g Kaliumcarbonat wird in 8 g Phenol in der Siedehitze gelöst und solange erhitzt, bis das gebildete Wasser entwichen ist. In die abgekühlte Schmelze trägt man 1 g Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon ein und erwärmt vorsichtig auf dem Wasserbade während einer Stunde unter häufigem Schütteln, verdünnt dann mit Alkohol und kocht auf. Das ausgeschiedene gelbe Kondensationsprodukt wird heiß filtriert und mit Alkohol und heißem Wasser gewaschen (1.45 g, d. s. 96 % d. Th.). Das bei 193° schmelzende Rohprodukt bildet nach dem Umlösen aus Xylol orangegelbe, verfilzte, bei 205° schmelzende Nadeln. Sie sind unlöslich in Wasser und Alkohol, werden in der Siedehitze schwer von Benzol, leichter von Chlorbenzol und Xylol mit orangelber Farbe aufgenommen und von Nitrobenzol und Eisessig leicht bei gewöhnlicher Temperatur gelöst. Konz. Schwefelsäure wird braun gefärbt. Die gelbe Hydro-sulfatküpe besitzt keine Affinität zur Baumwolle.

<sup>1)</sup> A. 149, 14 [1869].

0.1156 g Sbst.: 0.3268 g CO<sub>2</sub>, 0.0443 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (342). Ber. C 77.2, H<sup>n</sup> 4.12.

Gef. » 77.1, » 4.29.

#### α-Naphthochinon-benzo-dioxin (X).

Die Umsetzung von Dichlor-naphthochinon mit Brenzcatechin erfolgt zweckmäßig unter Vermittlung von Diäthylanilin. 1 g Brenzcatechin wird in 5 ccm Diäthylanilin gelöst, mit 1 g Dichlor-naphthochinon versetzt und während 4 Stdn. im Wasserbade erwärmt. Die Lösung färbt sich dabei dunkelbraun und schon nach etwa ½ Stde. beginnen sich rotviolette Nadeln abzuscheiden. Nach beendigter Umsetzung werden die Krystalle filtriert und mit Alkohol gewaschen (0.63 g, d. s. 54 % d. Th.). Das Rohprodukt ist völlig rein, schmilzt bei 280° und ändert seinen Schmelzpunkt nicht nach dem Umlösen aus Xylol, woraus es in langen, glänzenden, rotvioletten Nadeln krystallisiert. Sie sind unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Salzsäure, schwer löslich in heißem Benzol, leicht löslich mit roter Farbe in siedendem Pyridin, Eisessig und Nitro-benzol. Konz. Schwefelsäure wird dunkelgrün gefärbt; auf Zusatz von Wasser wird die Substanz in hellroten Flocken wieder abgeschieden.

0.1040 g Sbst.: 0.2766 g CO<sub>2</sub>, 0.0295 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (264). Ber. C 72.71, H 3.03.

Gef. » 72.53, » 3.17.

#### α-Naphthochinon-1.2-anthrachinon-dioxin (XI.).

Um bei der Gewinnung vorstehender Verbindung die Entstehung des Pyridiniumderivats möglichst zu verhindern, ist es zweckmäßig, das Alizarin in einem großen Überschuß von Pyridin zu lösen und die Kondensation mit Dichlor-naphthochinon bei niedriger Temperatur vorzunehmen.

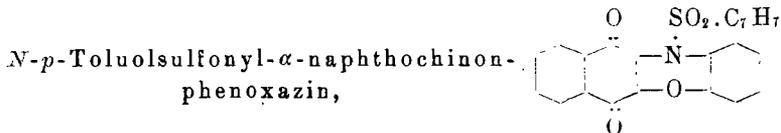
0.72 g Alizarin werden auf dem Wasserbade in 4 ccm Pyridin gelöst und 0.44 g Dichlor-naphthochinon hinzugefügt. Aus der rotbraunen, auf dem Wasserbade erwärmten Lösung beginnen nach etwa 10 Minuten sich rote Krystalle abzuscheiden, deren Menge nach weiteren 30 Min. nicht mehr zunimmt. Der Krystallbrei wird mit Alkohol verdünnt, aufgekocht, filtriert und mit siedendem Alkohol gewaschen und dann mit Wasser, zur Entfernung geringer Mengen der Pyridiniumverbindung, ausgekocht. Das Rohprodukt (0.60 g, d. s. 79 % d. Th.) ist sehr rein, schmilzt ungefähr bei 375° und dieser Schmelzpunkt ändert sich auch nicht nach dem Umlösen aus Eisessig, worin das Produkt sehr schwer löslich ist.

0.1537 g Sbst.: 0.4102 g CO<sub>2</sub>, 0.0379 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (394). Ber. C 73.09, H 2.54.

Gef. » 72.79, » 2.76.

Das Naphthochinon-1.2-anthrachinon-dioxin ist in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol unlöslich und wird sehr schwer von Xylol, schwer von Nitro-benzol mit gelber Farbe in der Siedehitze gelöst. Konz. Schwefelsäure wird blutrot gefärbt; beim Erwärmen schlägt die Farbe in braun um. Mit Natronlauge und Hydrosulfit entsteht eine braunrote Küpe, aus der Baumwolle in rotbraunen Tönen angefärbt wird.



Für die Gewinnung von  $\alpha$ -Naphthochinon-phenoxazin (XII.) kondensiert man das Dichlor-naphthochinon mit *N-p*-Toluolsulfonyl-*o*-amino-phenol zur vorstehenden Verbindung und spaltet dann daraus den Toluolsulfonyl-Rest ab.

1.3 g *p* Toluolsulfonyl-*o* aminophenol<sup>1)</sup> werden in 2.5 ccm Pyridin durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und mit 1.15 g Dichlor-naphthochinon versetzt. Die gelbbraune Lösung färbt sich bald gelbrot, und bald beginnen orangefarbene Krystalle sich auszuscheiden; nach halbstündigem Erwärmen wird der dicke Krystallbrei mit Alkohol verdünnt, aufgekocht, nach dem Erkalten filtriert und erst mit Alkohol dann mit siedendem Wasser gewaschen (1.6 g, d. s. 76. % d. Th.). Die Substanz zersetzt sich gegen 130° unter Blaufärbung, und dieses Umwandlungsprodukt schmilzt gegen 320°.

Das Toluolsulfonyl- $\alpha$ -naphthochinon-phenoxazin ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, woraus es in goldglänzenden Blättchen krystallisiert. Benzol und Eisessig lösen die Substanz leicht in der Hitze mit gelber Farbe. Mit Natronlauge und Hydrosulfit entsteht eine gelbe Küpe, die nur geringe Affinität zur Baumwolle besitzt.

0.1522 g Sbst.: 0.3680 g CO<sub>2</sub>, 0.0522 g H<sub>2</sub>O. — 0.1551 g Sbst.: 4.6 ccm N (17°, 760 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>NS (417). Ber. C 66.18, H 3.59, N 3.36.  
Gef. » 65.94, » 3.84, » 3.41.

Zur Umwandlung in  $\alpha$ -Naphthochinon-phenoxazin (XII.) werden 0.6 g obiger Toluolsulfonyl-Verbindung in einem Kolben mit 5 ccm konz. Schwefelsäure übergossen und nach dem Verschließen des Kolbens häufig umgeschüttelt, wobei nach einer halben Stunde völlige Lösung erfolgte. Die tiefgrüne Lösung wird unter ständiger Kühlung tropfenweise mit etwa 50 ccm Wasser unter Umschütteln versetzt, wobei sich ein blauer Niederschlag ausscheidet, der filtriert

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 51, 442.

und mit heißem Wasser neutral gewaschen wird (0.35 g, d. s. 93 % d. Th.).

Nimmt man die Verseifung in der Wärme vor, so tritt Sulfierung ein, die entstandene Sulfonsäure ist in Wasser mit blauer Farbe löslich und läßt sich durch Natriumchlorid aussalzen.

Das Naphthochinon-phenoxazin ist unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol und Eisessig mit blauer Farbe. Kochendes Xylol und Chlor-benzol nehmen die Substanz schwer auf; beim Abkühlen scheidet sie sich in Form von tiefblauen glänzenden Krystallen wieder ab.

0.1150 g Sbst.: 5.2 ccm N (10°, 755 mm).

$C_{16}H_9O_3N$  (263). Ber. N 5.32. Gef. N 5.33.

#### 2-Amino-3-chlor- $\alpha$ -naphthochinon.

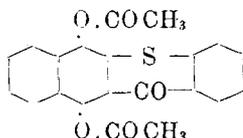
Die Umsetzung von Dichlor-naphthochinon mit Ammoniak wird zweckmäßig in siedendem Nitro-benzol vorgenommen, (da in kochendem Chlorbenzol keine Einwirkung erfolgt).

1.5 g Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon werden in 10 ccm Nitrobenzol gelöst, und in die siedend gehaltene Lösung wird getrocknetes gasförmiges Ammoniak eingeleitet. Schon nach kurzer Zeit ist die Ausscheidung von Salmiak zu beobachten. Nach beendiger Umsetzung läßt man erkalten, saugt das ausgeschiedene Chlor-amino-naphthochinon ab, entfernt die anhaftende Mutterlauge durch Waschen mit Ligroin und nach dem Trocknen den Salmiak mit Wasser. (1.05 g, das sind 80 % d. Th.). Das Rohprodukt schmilzt bei 184°, und nach dem Umlösen aus Eisessig erhält man gelbbraune, bei 193° schmelzende Nadeln. Es ist sehr schwer löslich in siedendem Wasser, schwer in kochendem Alkohol, leicht in heißem Eisessig und Chlor-benzol mit gelbbrauner Farbe. Die Substanz löst sich leicht in konz. Salzsäure; sie wird durch Kochen mit verd. Natronlauge unter Entwicklung von Ammoniak mit roter Farbe gelöst und dabei in 2-Chlor-3-oxy- $\alpha$ -naphthochinon verwandelt.

0.1295 g Sbst.: 7.7 ccm N (16°, 770 mm).

$C_{10}H_6NO_2Cl$  (207.5) Ber. N 6.74. Gef. N 7.08.

1.4-Diacetoxy-naphtho-  
thioxanthon,



Vorstehende Verbindung soll nach den Angaben von B. Ghosh und G. Smiles<sup>1)</sup> durch Behandeln des von ihnen hergestellten 1.4-

Dioxy-2-[*o*-carboxyphenyl-mercapto]-naphthalin (S-1.4-Dioxy-naphthyl-thiosalicylsäure mit Essigsäure-anhydrid entstehen. Sie beschreiben diese als gelbe, bei 229° schmelzende Nadeln, während wir, unter diesen Bedingungen nur farblose, bei 190° schmelzende Krystalle erhielten. Vorstehendes Thioxanthon-Derivat bildet sich dagegen in Form von roten, bei 208° schmelzenden Nadeln, wenn man die Kondensation bei Gegenwart von etwas Zinkchlorid oder Schwefelsäure vornimmt.

Die als Ausgangsmaterial dienende, von B. Ghosh und S. Smiles bereits hergestellte Säure, wird zweckmäßig folgendermaßen erhalten.

1.6 g Thio salicylsäure werden in 10 ccm Aceton unter Erwärmung gelöst und mit 1.5 g  $\alpha$ -Naphthochinon in kleinen Anteilen versetzt, wobei sich beim Kochen 0.4 g Di-thiosalicylsäure,  $\text{HOOC.C}_6\text{H}_4.\text{S.S.C}_6\text{H}_4.\text{COOH}$ , (Schmp. 288°) ausscheiden (entstanden durch Oxydation der Thio-salicylsäure mit Naphthochinon), welche abfiltriert und mit etwas Aceton gewaschen werden. Das Filtrat wird mit etwas wässriger schwefeliger Säure versetzt, zum Sieden erhitzt und mit Wasser verdünnt; hierbei scheidet sich die Dioxy-naphthyl-thiosalicylsäure als braunes Öl ab, das bei fortgesetztem Erwärmen und Schütteln zu einer braunen krümeligen Masse erstarrt, die filtriert und mit Wasser gewaschen wird. Die Ausbeute beträgt 2.3 g, das sind 73 % d. Th.; der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt bei 208°; Ghosh und Smiles geben 212—213° für die reine Säure an.

Für die Herstellung des Thioxanthon-Derivates werden 1.5 g rohe Säure in 5 ccm Essigsäure-anhydrid gelöst, mit 0.7 g wasserfreiem Zinkchlorid versetzt und während 5 Min. zum Sieden erhitzt, wobei sich die Masse orangegelb färbt und das Zinkchlorid in Lösung geht. Man läßt nun etwas abkühlen, fügt zur Zersetzung des unverbrauchten Essigsäure-anhydrides vorsichtig etwa 1 ccm Wasser in kleinen Anteilen hinzu, wobei unter heftiger Reaktion sich das Diacetoxy naphthothioxanthon in roten Krystallen ausscheidet, die mit Alkohol verdünnt und damit auch gewaschen werden (1.25 g vom Schmp. 208°). Aus der Mutterlauge scheidet sich auf Zusatz von Alkalilauge noch 0.5 g vom gleichen Schmelzpunkt ab, so daß die Gesamtausbeute 95 % d. Th. beträgt. Durch Umlösen aus Eisessig erhält man schöne, lange, rote, bei 208° schmelzende Nadeln. An Stelle von Zinkchlorid läßt sich auch die Kondensation durch Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure bewirken.

0.1543 g Sbst.: 0.3783 g  $\text{CO}_2$ , 0.0538 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}$  (378.1). Ber. C 66.65, H 3.72.

Gef. » 66.86, » 3.90.

Die Substanz ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, desgleichen in Benzol und Eisessig, wird aber von den beiden letzteren

gut in der Siedehitze mit oranger Farbe aufgenommen. Konz. Schwefelsäure löst mit blauer Farbe, die beim Erwärmen olivgrün wird, wobei schweflige Säure entweicht; beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich braune Flocken ab. Wird die Acetylverbindung mit verd. Natronlauge übergossen und erwärmt, so geht ein Teil mit blauer Farbe in Lösung; schüttelt man die Flüssigkeit mit Luft, so entfärbt sie sich rasch unter Oxydation und Ausscheidung brauner Flocken. Verhindert man die Einwirkung der Luft, indem man zu dem Gemisch von Acetylderivat und Natronlauge einige Tropfen Benzol oder Chlorbenzol hinzugibt und erwärmt dann die Mischung ohne zu schütteln, so erhält man eine tief kornblumenblaue alkalische Lösung.

Verseift man das Acetylderivat mit alkoholischer Natronlauge, so entsteht auch hier in erster Linie das 1.4-Dioxy-naphtho-thioxanthon, das sich rasch durch Luft-Oxydation in  $\alpha$ -Naphthochinon-thioxanthon (XIII) verwandelt.

0.23 g Acetylderivat werden mit 5 ccm Alkohol übergossen, 2 ccm 10-proz. Natriummethylat-Lösung hinzugefügt und am Rückflußkühler erwärmt. Es löst sich alles mit gelbgrüner Farbe, welche allmählich in braun und dann in blaugrün übergeht. Beim Umschütteln wird die Lösung braun und erstarrt alsbald zu einem Brei, der abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wird. Man erhält 0.14 g eines braungelben, gegen 300° schmelzendes Produktes, d. sind 79 % d. Th. Nach dem Umlösen aus Nitrobenzol bildet es lange, glänzende dunkelbraune, gegen 310° schmelzende Nadeln.

0.1232 g Sbst.: 0.3142 g CO<sub>2</sub>, 0.0335 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S (292.1). Ber.  $\odot$  69.86, H 2.74.

Gef.  $\star$  69.55,  $\bullet$  3.04.

Das  $\alpha$ -Naphthochinon-thioxanthon ist sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Benzol, schwer in Xylol, gut in Eisessig, leicht in Nitrobenzol. In Natronlauge ist die Substanz unlöslich; konz. Schwefelsäure wird grün gefärbt.

Kocht man die Verbindung mit Eisessig und Stannochlorid, so tritt nach einiger Zeit Lösung ein, und aus der schwach violett gefärbten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten bordeauxrote Nadeln vom 1.4-Dioxy-naphtho-thioxanthon ab. Übergießt man die Krystalle mit etwas Äther, fügt verd. Natronlauge hinzu und erwärmt schwach, so lösen sie sich mit blauer Farbe auf, die beim Schütteln mit Luft unter Ausscheidung gelbbrauner Flocken verschwindet.