

In analoger Weise wie J. v. Braun⁴⁾ das Nor-cyan-kodein zum Nor-kodein verseifte, haben wir Versuche unternommen, das Nor-cyan-thebenin in das Nor-thebenin überzuführen. Es wurde eine Probe dieser Verbindung in 25-proz. Schwefelsäure unter Rückfluß gekocht, bis alles in Lösung gegangen war. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit ammoniakalisch gemacht und mit Chloroform extrahiert. Nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb ein braunes Öl zurück, welches nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte und auch keine krystallisierten Derivate lieferte. Versuche, sowohl mit Essigsäure als auch mit verd. Salzsäure die Verseifung vorzunehmen, führten stets zu dem gleichen Resultat.

Hydrierung des Nor-cyan-thebenins.

6 g Nor-cyan-thebenin wurden in 100 ccm 10-proz. Essigsäure suspendiert und mit Palladiumkohle in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Die ersten Anteile Wasserstoff wurden verhältnismäßig schnell aufgenommen. Gegen Schluß der Hydrierung verlief die Absorption äußerst langsam. Im ganzen wurden 850 ccm Wasserstoff aufgenommen, was einer Addition von nahezu 4 Mol. entspricht. Die essigsäure Flüssigkeit wurde nunmehr von der Palladiumkohle abfiltriert, mit überschüssigem Ammoniak versetzt und dann mit Chloroform ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Chloroforms verblieb eine braune ölige Base, welche selbst nicht krystallisierte und auch keine krystallisierten Salze bildete. Löste man dagegen die ölige Base in Alkohol und versetzte mit Jodmethyl, so schied sich nach einigem Stehen ein krystallisiertes Jodmethylat ab. Aus Alkohol umkrystallisiert, entstanden Blättchen, die zu Drusen vereinigt waren und den Schmp. 298—299° aufwiesen. Ausbeute 1 g.

0.1098, 0.1170 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.2206, 0.2340 g CO₂, 0.0638, 0.0666 g H₂O. — 0.1342 g Sbst. (bei 100° getr.): 4.1 ccm N (20°, 761 mm). — 0.1328 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.0718 g AgJ.

C₂₀H₂₆O₂NJ (439.24). Ber. C 54.66, H 5.97, N 3.19, J 28.90.
Gef. „ 54.78, 54.55, „ 6.49, 6.37, „ 3.56, „ 29.23.

212. K. Fries und K. Billig: *Über Abkömmlinge des Diamino-2.3-naphthochinons-1.4.*

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

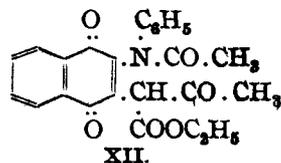
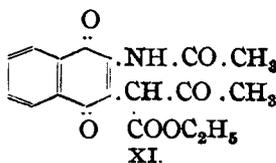
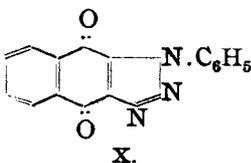
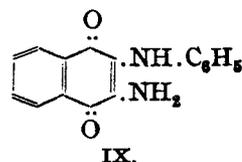
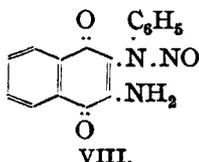
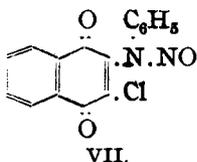
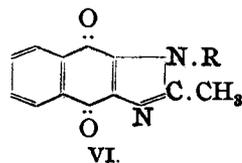
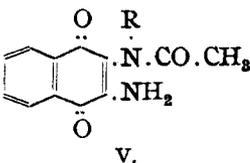
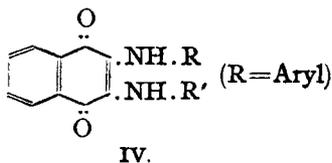
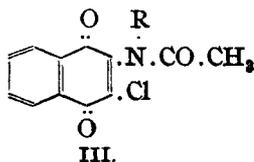
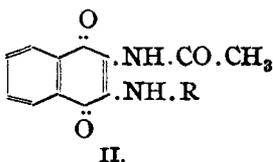
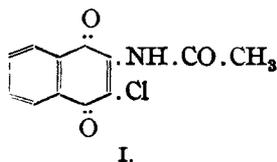
(Eingegangen am 20. April 1925.)

Nach einer Beobachtung von Fries und Ochwat wird das reaktions-träge Halogenatom im Amino-2-chlor-3-naphthochinon-1.4 nach der Acylierung der Aminogruppe leicht austauschbar¹⁾. Wie wir fanden, handelt es sich hierbei um eine Erkenntnis von allgemeinerer Bedeutung. Auch die Acylierung der Arylamino- und Alkylamino-2-chlor-3-naphthochinone bewirkt, daß die vorher weder mit Ammoniak noch Aminen und Alkoholaten reagierenden Verbindungen nunmehr mit diesen Reagenzien leicht in doppelte Umsetzung treten. Es lassen sich so die mannigfaltigsten Abkömmlinge des Diamino-2.3-naphthochinons-1.4 gewinnen, für die es bisher keine Darstellungsweise gab. Durch Einwirkung

⁴⁾ B. 47, 2323 [1914].

¹⁾ B. 56, 1291 [1923].

von Arylaminen auf Acetylamino-2-chlor-3-naphthochinon-1.4 (I) erhält man Verbindungen vom Typus II, und aus den Acetyl-arylaminoderivaten des Chinons (III) entstehen mit Aminen Acylverbindungen der Diarylamino-2.3-naphthochinone-1.4 (IV), die außerordentlich leicht verseifbar sind.



Versuche, aus den Acylamino-arylaminoverbindungen II die freien Amine zu gewinnen, scheitern an der ausgesprochen großen Neigung, sowohl mit Säuren als mit Basen unter Wasser-Abspaltung *N*-Aryl-*lin*-naphthobenzimidazol-chinone von der Formel VI zu bilden. Nicht anders ist es mit den Amino-[acyl-arylaminonaphthochinonen (V), die sich aus den der Formel III entsprechenden Abkömmlingen des α -Naphthochinons mittels Ammoniaks darstellen lassen.

Verwendet man aber an Stelle der Säurederivate organischer Säuren solche von anorganischen, so macht die Verseifung zur freien Aminoverbindung (IX) keine Schwierigkeit.

Als besonders brauchbar haben sich wegen ihrer leichten Darstellbarkeit und ihrer großen Reaktionsfähigkeit die *N*-Nitrosoderivate von Arylamino-chlor-naphthochinonen erwiesen. [*N*-Nitroso-anilino]-2-chlor-3-naphthochinon-1.4 (VII) ist bereits vor vielen Jahren von Plagemann²⁾ durch Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf Anilino-chlor-naphthochinon gewonnen worden. Wegen des, auch von uns beobachteten, außerordentlich leicht erfolgenden Übergangs in [*p*-Nitro-anilino]-2-chlor-3-naphthochinon-1.4 war der Entdecker im Zweifel, ob die Nitrosierung am Stickstoff

²⁾ B. 15, 484 [1882], 16, 895 [1883].

oder am Kohlenstoff erfolgt sei; er bevorzugt die erste Auffassung. Damit hat er das Richtige vermutet; denn wir fanden, daß das aus der Nitrosoverbindung und Ammoniak hervorgehende Reaktionsprodukt nur das [N-Nitroso-anilino]-2-amino-3-naphthochinon-1.4 (VIII) sein kann, weil es sehr dazu neigt, unter Wasser-Abspaltung das Phenyl-1-[*lin.*-naphtho-triazol]-chinon-4.9 (X) zu bilden. Dieses ist schon von L. Wolff³⁾ beschrieben, der es aus α -Naphthochinon und Diazobenzolimid dargestellt hat.

Die [Nitroso-arylamino]-chlor-naphthochinone (analog VII) entsprechen im groben und ganzen den Acylverbindungen organischer Säuren; das gilt vor allem für ihr Verhalten gegen Ammoniak und Amine. Manchmal tauschen sie das Halogen leichter aus als das Acetylderivat, es kommt aber auch das Umgekehrte vor. Ein Unterschied tritt im Verhalten gegen Alkalien zutage. So geht z. B. bei dem [Acetyl-anilino]-2-chlor-3-naphthochinon-1.4 (III, R = C₆H₅) die Verseifung rascher vor sich als der Austausch des Chlors gegen Hydroxyl. Umgekehrt ist es bei dem entsprechenden Nitrosoderivat (VII), das sich darum mit Laugen in Anilino-2-oxy-3-naphthochinon-1.4 umwandeln läßt. Diese Reaktion tritt so leicht ein, daß sie dem Entdecker des [Nitroso-anilino]-chlor- α -naphthochinons nicht entgangen ist⁴⁾; die allgemeine Nutzenanwendung hat er aus dieser Beobachtung aber nicht gezogen.

Das Dianilino-2.3-naphthochinon-1.4 (IV, R u. R' = C₆H₅) hat mit dem Indigo die Atomgruppierung —OC.C(NH):C(NH).CO— gemeinsam⁵⁾. Auch manche Eigenschaften teilen beide Verbindungen miteinander, so die blaue Farbe der festen Stoffe und die dunkelrotviolette ihres Dampfes, die Neigung sich in verschiedenartigen Lösungsmitteln mit stark voneinander abweichenden Nuancen zu lösen. Dem roten Diacetyl-indigo entspricht das orangegelbe Diacetylderivat des Dianilino-naphthochinons; beide haben den Farbstoff-Charakter eingebüßt. In seinen Eigenschaften als Küpenfarbstoff steht das Chinon-Derivat allerdings dem Indigo weit nach; es färbt rund 25-mal schwächer als dieses und zieht auf Baumwolle nur in stark alkalischer Küpe bei etwa 50⁰⁶).

³⁾ A. 399, 274 [1913]. ⁴⁾ Plagemann, a. a. O.

⁵⁾ Nach Lifschitz und Lourie, B. 50, 901 [1917], erscheinen die Indigo-Farbstoffe chromophor-theoretisch als Analoga der Algol-Farbstoffe.

⁶⁾ Dieser Unterschied ist wohl ein großer, aber doch nur ein gradueller; die Dianilino-Verbindung ist, wie der Indigo, ein auf Wolle und Baumwolle aufziehender Küpenfarbstoff. Mir scheint diese Feststellung im Hinblick auf die Anschauungen von Claasz, B. 45, 1016 [1912], 49, 2079 [1916], wonach in echten indigoiden Verbindungen anstelle der bisher als Chromophor geltenden Gruppierung —CO.C:C.CO— eine orthochinoide zu setzen sei, beachtenswert. Die Notwendigkeit, nach einem neuen Indigo-Chromophor zu suchen, liegt, soweit ich die Dinge übersehe, nicht vor. Auch kann ich nicht einsehen, daß Indigo-Formeln mit der bildlichen Wiedergabe von Nebenvalenzwirkungen einen Vorzug vor den gewöhnlichen bieten; denn bei ihrer Verwendung auf dem Gesamtgebiet der indigoiden Verbindungen muß in nicht geringerem Maße als dort Rücksicht auf Imponderabilien genommen werden. Die Verschiedenheit der Farbstoff-Natur von Verbindungen mit dem Komplex —CO.C(X):C(X).CO— wird ebenso wie die Nuancenverschiebung eine Funktion der Art und des Sättigungsgrades von X sein (vergl. Friedlaender und Kurz, B. 55, 1597 [1922]). Hiervon und von der räumlichen Nähe sind aber sicherlich auch die Nebenvalenzbeziehungen zwischen X und CO abhängig, deren Intensität, nach der Meinung einiger Forscher, bestimmte physikalische und chemische Eigenschaften der indigoiden Verbindungen — und damit ihre Verschiedenheiten — bedingen soll (Lifschitz und Lourie, B. 50, 899 [1917]; Madelung und Wilhelmi, B. 57, 238 [1924]).

So beständig die Arylderivate des Diamino-naphthochinons gegen Alkalien und verdünnte Säuren sind, so wenig widerstehen sie der Einwirkung konz. Schwefelsäure. Amino-2-anilino-3-naphthochinon-1.4 (IX) wird restlos in Oxy-2-anilino-3-naphthochinon-1.4 verwandelt, und aus der Dianilinoverbindung erhält man ein Reaktionsprodukt, das wir als ein Dinaphthyl-phenyl-amin-Derivat ansehen.

Die Beweglichkeit des Halogenatoms in den Säurederivaten der Amino- und Arylamino-chlor-naphthochinone ist nicht auf die Umsetzung mit Aminen, Alkalien und Alkoholaten beschränkt, sie bewährt sich auch in anderen Fällen. Wir erwähnen hier die aus den Acetylverbindungen I und III ($R = C_6H_5$) mit Natracetessigester entstehenden Reaktionsprodukte, denen die Formeln XI und XII zukommen, und die leicht in Derivate des linearen Benzo-indols überführbar sind.

Wir haben auch die Acylamino-halogen-Derivate des einfachen Chinons in den Kreis dieser Untersuchungen gezogen. Auffällig ist die meist überraschend große äußere Ähnlichkeit der Acetylaminoderivate von Chinonen mit den entsprechenden Chlorverbindungen. In einem Einzelfall hat darauf schon Kehrman⁷⁾ aufmerksam gemacht.

Beschreibung der Versuche.

Acetamino-2-anilino-3-naphthochinon-1.4 (II, $R = C_6H_5$).

Eine Lösung von 25 Tln. Acetamino-2-chlor-3-naphthochinon-1.4⁸⁾ in 50 Tln. Alkohol wird mit 1.86 Tln. Anilin $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht und die tiefrote Lösung hierauf in 50 Tle. verd. Salzsäure (2-n.) gegossen. Das abgesaugte und mit Wasser gründlich gewaschene Reaktionsprodukt reinigt man durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol. Tiefrote Krystalle, die in Farbe, Glanz und Form an Kaliumpermanganat erinnern. Schmp. 200°. Ausbeute 80% d. Th. In Benzin schwer, in Benzol und Alkohol mittelmäßig, in Eisessig leicht löslich.

0.2274 g Sbst.: 0.5869 g CO_2 , 0.0915 g H_2O . — 0.2002 g Sbst.: 15.7 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{18}H_{14}O_3N_2$. Ber. C 70.60, H 4.60, N 9.10. Gef. C 70.41, H 4.53, N 8.98.

Aus der blavioletten Lösung in kalten alkohol. Alkalilaugen fällt beim baldigen Ansäuern die Verbindung unverändert wieder aus. Bei längerem Stehen oder beim Erwärmen bildet sich dagegen das Methyl-2-phenyl-3-(lin.-naphthimidazol)-chinon-4.9 (VI). Dieselbe Umwandlung findet beim Schmelzen, beim Erhitzen mit alkohol. Ammoniak und mit starken Säuren statt. In Eisessig-Lösung tritt sie in der Siedehitze auch mit Natriumnitrit ein. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich zunächst das Acetamino-2-[N-nitroso-anilino]-3-naphthochinon-1.4. Gelbe Nadeln, Schmp. 129° (Näheres und Analysen siehe Dissertat. Billig).

Acetanilino-2-chlor-3-naphthochinon-1.4 (III, $R = C_6H_5$).

Aus Anilino-2-chlor-3-naphthochinon-1.4 mit Essigsäure-anhydrid und konz. Schwefelsäure. Krystallisiert aus Benzol in gelben Blättchen oder Nadeln. Schmp. 135°. Die Verbindung tritt leicht mit Aminen in Umsetzung.

⁷⁾ J. pr. [2] 40, 183 [1889].

⁸⁾ Fries und Ochwat, a. a. O., und Billig, Dissertat., Braunschweig 1924.

Amino-3-acetanilino-2-naphthochinon-1.4 (V, R = C₆H₅).

Durch eine siedende Lösung^x von 1 Tl. reinem Acetanilino-2-chlor-3-naphthochinon in 40 Tln. Benzol leitet man ganz langsam getrocknetes Ammoniak-Gas. Nach 6 Stdn. filtriert man die dunkel gefärbte, heiße Lösung und destilliert das Benzol ab. Den dunklen Rückstand verreibt man mit wenig kaltem Alkohol, saugt scharf ab und wiederholt diese Operation, bis das Reaktionsprodukt eine reine, sattgelbe Farbe zeigt. Krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln, aus Chloroform in Tafeln. Schmp. 187°. Ausbeute 50–60% d. Th. In Äther und Benzin wenig löslich; in Alkohol, Chloroform und Benzol mittelmäßig, leicht in Eisessig.

0.0836 g Sbst.: 6.7 ccm N (17°, 748 mm). — C₁₈H₁₄O₃N₂. Ber. N 9.10. Gef. N 9.27.

Die Abspaltung der Acetylgruppe durch Verseifung gelang auf keine Weise. Wie bei der isomeren Verbindung tritt mit Säuren und Alkalien Umwandlung in das Naphthimidazol-Derivat VI ein. Sie erfolgt noch viel rascher als dort; beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure ist sie in $\frac{1}{4}$ Stde. beendet, während im anderen Falle hierzu viele Stunden nötig sind. Auch beim Schmelzen geht sie vor sich.

Anilino-2-acetanilino-3-naphthochinon-1.4.

Gleiche Teile Acetanilino-2-chlor-3-naphthochinon-1.4 und Anilin werden in alkohol. Lösung 3 Stdn. erhitzt. Beim Eingießen in verd. Salzsäure entsteht eine ziegelrote Fällung, die abgesaugt, in Alkohol gelöst und $\frac{1}{4}$ Stde. mit reichlich Tierkohle gekocht wird. Im Filtrat scheidet sich das Reaktionsprodukt beim Abkühlen in leuchtend roten, rechteckigen Blättchen aus. Schmp. 157°. In Äther wenig, in Benzin und Alkohol mittelmäßig, in Eisessig, Aceton und Benzol ziemlich leicht löslich.

0.1385 g Sbst.: 8.7 ccm N (18°, 757 mm). — C₂₄H₁₈O₃N₂. Ber. N 7.30. Gef. N 7.34.

Die Lösung in alkohol. Kali ist rotviolett. Erhitzt man sie kurze Zeit, so tritt Verseifung zu dem später beschriebenen Dianilino-2.3-naphthochinon-1.4 ein.

Methyl-2-phenyl-3-[lin.-naphthimidazol-chinon-4.9] (VI, R = C₆H₅).

Entsteht aus Acetamino-2-anilino-3-naphthochinon-1.4 (II) und der isomeren Verbindung (V) auf mannigfache Weise (siehe oben). Am besten gelingt die Umwandlung, wenn man mit 40 Tln. Alkohol und 5 Tln. Natronlauge (2-n.) kocht, bis die blauviolette Färbung in eine schmutzig orange übergegangen ist und die Ausscheidung glitzernder Kryställchen beginnt. Das auf Wasserzusatz sich völlig ausscheidende Reaktionsprodukt krystallisiert aus Benzol in glänzenden, gelben Nadeln. Schmp. 239°. In Äther, Alkohol und Benzin schwere, in Benzol und Aceton mittlere, in Eisessig leichte Löslichkeit. Unzersetzt flüchtig. Scheidet sich aus der gelbgrünen Lösung in konz. Schwefelsäure auf Wasserzusatz unverändert aus.

0.2311 g Sbst.: 0.6354 g CO₂, 0.0900 g H₂O. — 0.2176 g Sbst.: 18.7 ccm N (17°, 745 mm).

C₁₈H₁₂O₂N₂. Ber. C 74.98, H 4.20, N 9.70. Gef. C 75.01, H 4.36, N 9.91.

Mit Hyposulfit und Alkali entsteht eine orangegelbe Küpe, die bei Luftzutritt zunächst dunkelgrün wird. Hernach hellt sie sich auf und das Imidazolchinon scheidet sich wieder aus.

Methyl-2-phenyl-3-dioxy-4.9-*lin.*-naphthimidazol.

Eine Lösung von 1 Tl. Imidazol-chinon in 30 Tln. Eisessig wird mit 4 g Zinkstaub bis zum Farbloswerden erhitzt. Das mit viel Wasser zur Abscheidung kommende Reaktionsprodukt läßt sich aus Benzol-Benzin umkrystallisieren. Farblose, breite Nadeln, schmilzt unter Zersetzung bei 157° (von 100° ab Sintern). Sehr empfindlich gegen Luft-Sauerstoff. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, bis auf Benzin, leicht löslich.

o.1204 g Sbst.: 0.3296 g CO₂, 0.0505 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₂N₂. Ber. C 74.50, H 4.80. Gef. C 74.68, H 4.69.

Diacetylderivat: Farblose Nadeln, Schmp. 182°. Beim Verseifen unter Luftzutritt erhält man unmittelbar das Chinon zurück. Ber. N 7.50. Gef. N 7.56.

Methyl-2-[naphthyl-2']-3-[*lin.*-naphthimidazol-chinon-4.9] (analog VI): Gelbe Nadeln, Schmp. 222° (Näheres Dissertat. Billig).

[*N*-Nitroso-anilino]-2-chlor-3-naphthochinon-1.4 (VII).

Diese bereits von Plagemann⁹⁾ dargestellte Verbindung läßt sich bequemer und in sehr guter Ausbeute wie folgt gewinnen: 10 g staubfein gepulvertes Anilino-2-chlor-3-naphthochinon-1.4 werden in 150 ccm Eisessig suspendiert. Unter Wasserkühlung und Verwendung eines kräftigen Rührwerks fügt man portionsweise Natriumnitrit hinzu, bis das Ausgangsprodukt sich gelöst hat, und die winzigen, hellgelben Kryställchen der Nitrosoverbindung an ihre Stelle getreten sind. Nach einer Stunde ist im allgemeinen die Reaktion beendet. Man verdünnt mit kaltem Wasser, saugt ab, wäscht mit Wasser aus und trocknet auf Ton. Sollte ausnahmsweise das Reaktionsprodukt noch mit Ausgangsmaterial durchsetzt sein, so wird es fein gepulvert und der gleichen Behandlung noch einmal unterworfen. Das Rohprodukt ist bereits sehr rein; es schmilzt bei 124° und ist für alle weiteren Versuche unmittelbar zu gebrauchen. Durch Umlösen aus Benzol-Benzin steigt der Schmp. auf 126°, wie ihn Plagemann angibt. Auch die übrigen Eigenschaften fanden wir den früheren Angaben entsprechend.

Arylamine wirken auf die Nitrosoverbindung in zweierlei Weise ein. Entweder wird unter Abspaltung der Nitrosogruppe Anilino-chlor-naphthochinon zurückgebildet (Fall I) oder das Chlor wird gegen den Arylamin-Rest ausgetauscht (Fall II), wodurch [*N*-Nitroso-anilino]-arylamino-naphthochinone entstehen, in denen aber äußerst leicht die Nitrosogruppe gegen Wasserstoff ersetzt wird. Welche dieser Reaktionen in den Vordergrund tritt, hängt außer von den Versuchsbedingungen wesentlich von der Natur des Arylamins ab. Mit Anilin, *p*-Toluidin, *p*-Phenylendiamin und *p*-Anisidin ließ sich Reaktion II fast quantitativ durchführen. Hingegen trat mit *o*- und *m*-Toluidin, Mono- und Dimethylanilin, *p*-Nitro- und *p*-Chlor-anilin, β -Naphthylamin und Phenylhydrazin die Reaktion I nahezu restlos ein, wie wir die Bedingungen auch wählen mochten. Bei α -Naphthylamin und *o*-Phenylendiamin finden beide Reaktionen nebeneinander statt, I vorwiegend.

[*N*-Nitroso-*p*-toluidino]-2-chlor-3-naphthochinon-1.4.

Krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, gelben Blättchen. Schmp. 140° (gegen 115° Rotfärbung und Sintern).

⁹⁾ B. 16, 895 [1883].

Die analoge [*N*-Nitroso-*p*-anisidino]-Verbindung bildet orange gefärbte Blättchen, die bei 177° unter Zersetzung schmelzen (vorher Sinterung).

Das [*N*-Nitroso-β-naphthylamino]-Derivat erhält man als orange gefärbte Nadeln, die gegen 150° schwarz werden und gegen 180° schmelzen.

Allen diesen Verbindungen ist die Austauschfähigkeit des Chloratoms gemeinsam, eine Eigenschaft, die den nicht nitrosierten fehlt. Zwischen den einzelnen Verbindungen bestehen aber große Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit (Näheres Dissertat. Billig).

Oxy-3-anilino-2-naphthochinon-1.4.

Entsteht aus [*N*-Nitroso-anilino]-2-chlor-3-naphthochinon-1.4 durch Erwärmen mit Alkohol und Natronlauge¹⁰⁾. Außerdem bildet es sich bei der Einwirkung konz. Schwefelsäure auf Amino-2-anilino-3-naphthochinon-1.4 (IX), ferner aus Amino-2-[*N*-nitroso-anilino]-3-naphthochinon-1.4 (VIII) und aus dem Anilino-2-[*N*-nitroso-anilino]-Derivat mit alkohol. Natronlauge. Indigoblaue Blättchen. Schmp. 212° (nach starker Sinterung).

Oxy-3-[naphthyl-2'-amino]-2-naphthochinon-1.4. Blaue, prismatische Krystalle. Schmp. 228° nach starker Sinterung (Näheres Dissertat. Billig).

Amino-3-[*N*-nitroso-anilino]-2-naphthochinon-1.4 (VIII).

1 Tl. Chlor-[*N*-nitroso-anilino]-naphthochinon (VII), 25 Tle. Alkohol und 15 Tle. konz. Ammoniak werden zusammen 10 Min. erhitzt. Die anfangs dunkelrote Lösung hellt sich auf, und es scheiden sich die gelben Krystalle des Amins aus. Meist sind ihm farblose Blättchen des unten beschriebenen Naphthotriazol-chinons (X) beigemischt, in das es leicht übergeht, und von dem es sich seiner Zersetzlichkeit wegen durch fraktionierte Krystallisation nicht trennen läßt. Rein gewinnt man die Verbindung aus der nachher beschriebenen, indem man zur kalten Eisessig-Lösung Natriumnitrit allmählich hinzufügt, bis die blaurote Farbe der Lösung durch eine orangegelbe ersetzt ist. Gelbe Nadeln, die bei 138° stark sintern und schwarz werden; hierbei entsteht das Triazol X. Es bildet sich auch bei der Behandlung des Nitrosoderivats mit Anilin, Pyridin und dergleichen. In Benzol schwer, in Alkohol, Benzol und Eisessig mittelmäßig, in Aceton und Chloroform leicht löslich.

0.1184 g Subst.: 14.2 ccm N (17.5°, 750 mm).

$C_{16}H_{11}O_3N_3$. Ber. N 14.30. Gef. N 13.95.

Beim Erwärmen mit Alkalien entweicht Ammoniak und die Amino-gruppe wird durch die Oxygruppe ersetzt, die Nitrosogruppe durch Wasserstoff.

Amino-2-anilino-3-naphthochinon-1.4 (IX).

Die vorher beschriebene Verbindung VIII wird bei gewöhnlicher Temperatur in Zinnchlorür-Eisessig eingetragen, wobei man darauf zu achten hat, daß Zinnchlorür immer im Überschuß vorhanden ist. Aus der orangefarbenen Lösung wird durch verdünnte Eisenchlorid-Lösung das Amino-anilino-chinon als kornblumenblauer, flockiger Niederschlag gefällt. Zur Entfernung von Beimengungen kocht man 1/4 Stde. mit alkohol. Natronlauge,

¹⁰⁾ Plagemann, a. a. O.

wobei die Aminoverbindung unverändert bleibt. Man reinigt durch Umlösen aus Benzol oder Benzin. Indigoblau, derbe Nadeln. Schmp. 197°. In Benzin ziemlich schwer löslich, leichter in Benzol, Alkohol und Äther, leicht in Eisessig, Aceton, Chloroform und Pyridin. Die Farbe der Lösungen variiert zwischen blauviolett und kirschrot.

0.1456 g Sbst.: 0.3871 g CO₂, 0.0614 g H₂O. — 0.1205 g Sbst.: 11 ccm N (18°, 757 mm).

C₁₆H₁₂O₂N₂. Ber. C 72.70, H 4.50, N 10.60. Gef. C 72.53, H 4.72, N 10.67.

Bildet, mit starken Säuren tiefrote Salze, die sehr leicht hydrolytisch gespalten werden. Läßt man die rote Lösung in konz. Schwefelsäure 24 Stdn. stehen und gießt sie dann in Wasser, so fällt die dem Amin entsprechende Oxyverbindung aus. Mit Essigsäure-anhydrid entsteht die oben bereits beschriebene Acetylverbindung (II), mit Natriumnitrit in Eisessig-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur die vorher beschriebene Nitroverbindung.

Phenyl-1-[*lin.* naphthotriazol-chinon-4.9] (X).

Entsteht aus [*N*-Nitroso-anilino]-3-amino-2-naphthochinon-1.4 bei ¼-stdg. Kochen mit 10 Tln. Eisessig. Silbrig glänzende, blaß grünlich gelbe Blättchen. Schmp. 241°. Ausbeute quantitativ. Die Verbindung ist mit der von A. Wolff¹¹⁾ aus α-Naphthochinon und Diazobenzolimid erhaltenen identisch. Sie bildet sich auch aus der vorher beschriebenen Amino-anilino-Verbindung in Eisessig-Lösung mit Natriumnitrit bei 100°.

p-Tolyl-1-[*lin.* naphthotriazol-chinon-4.9].

Aus Eisessig grünlichgelbe Nadeln, Schmp. 212° (Näheres Dissertat. Billig).

Anilino-2-[*N*-nitroso-anilino]-3-naphthochinon-1.4.

Eine bei gewöhnlicher Temperatur hergestellte Lösung von 1 Tl. [*N*-Nitroso-anilino]-2-chlor-3-naphthochinon-1.4 in 5 Tln. Anilin wird nach ¼ Stde. in verd. Salzsäure gegossen. Der gelbbraune, voluminöse Niederschlag wird bald krystallin. Zur Reinigung löst man in kaltem Eisessig und fügt Wasser bis zur beginnenden Krystallisation hinzu. Gelbbraune Nadeln, die gegen 165° unter Zersetzung schmelzen (vorher Sinterung). In Benzin schwer, in Alkohol ziemlich leicht, in Eisessig, Benzol und Aceton leicht löslich. Mit allen Lösungsmitteln tritt beim Erhitzen Zersetzung ein.

0.1042 g Sbst.: 10.4 ccm N (18°, 748 mm). — C₂₂H₁₆O₃N₂. Ber. N 11.40. Gef. N 11.52.

Mit alkohol. Natronlauge erhält man eine rote Lösung, aus der beim Ansäuern die unveränderte Verbindung ausfällt. Erhitzt man aber und säuert nun an, so scheidet sich das Oxy-2-anilino-3-naphthochinon-1.4 aus. Nimmt man 10 Tle. Alkohol und 1 Tl. 10-proz. Natronlauge, so beträgt die Ausbeute 80% d. Th. (beste Darstellungsmethode).

Dianilino-2.3-naphthochinon-1.4 (IV, R u. R' = C₆H₅).

10 g [*N*-Nitroso-anilino]-2-chlor-3-naphthochinon-1.4 (VII) werden mit 40 ccm Anilin übergossen. Die tiefrote Lösung erwärmt sich von selbst. Steigt die Temperatur nicht mehr an, so erhitzt man noch ¼ Stde. auf dem Wasserbad. Aus der violett gewordenen Lösung beginnen blaue

¹¹⁾ A. 399, 274 [1913].

Nadeln sich auszuschleiden, und schließlich erstarrt die Masse zu einem Brei. Überschüssiges Anilin wird mit verd. Salzsäure entfernt und dann das Rohprodukt mehrmals mit Wasser und schließlich mit einer verd. alkohol. Natronlauge ausgekocht, wodurch nebenher entstandenes Anilino-2-chlor-3-naphthochinon-1.4 entfernt wird. Durch Umlösen aus Xylol erhält man indigoblaue Nadeln oder Stäbchen. Aus Pyridin oder Nitrobenzol krystallisieren blauviolette quadratische Tafeln von prächtigem Oberflächenglanz.

Die Dianilinoverbindung läßt sich auch bequem aus dem oben beschriebenen Acetanilino-2-anilino-3-naphthochinon-1.4 (II, R = C₆H₅) durch Verseifung darstellen.

0.1416 g Sbst.: 0.4017 g CO₂, 0.0622 g H₂O. — 0.1564 g Sbst.: 11.5 ccm N (18°, 735 mm).

C₂₂H₁₆O₂N₂. Ber. C 77.60, H 4.70, N 8.20. Gef. C 77.40, H 4.92, N 8.35.

Die Lösungen der Dianilinoverbindung sind kalt meist tiefblau gefärbt, nur die in Anilin ist saftgrün. In der Siedehitze treten, wie beim Indigo, häufiger Unterschiede auf: Paraffin dunkelrot, Nitrobenzol und Anilin rotviolett, Benzol und Xylol rein violett, Pyridin blaustichig grün, Chloroform grünstichig blau. Beim vorsichtigen Erhitzen bilden sich rotviolette Dämpfe, aus denen sich tiefblaue Nadeln der unveränderten Verbindung ausscheiden. Läßt sich mit Hyposulfit verküpen. Über die färberischen Eigenschaften ist in der Einleitung berichtet.

Mit Essigsäure-anhydrid, bei Zusatz von Acetylchlorid, entsteht die schon beschriebene *N*-Monoacetylverbindung, mit Natriumnitrit in Eisessig-Lösung das *N*-Mononitrosoderivat.

N-Diacetylverbindung: Sie bildet sich schwer. Man muß mit viel Essigsäure-anhydrid 5 Min. kochen und währenddessen öfters kleine Mengen Acetylchlorid hinzufügen, bis die Lösung tiefrot ist. Das Rohprodukt wird mit wenig Alkohol ausgekocht und aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert. Lange, gelbe Nadeln, die bis 240° unverändert bleiben, dann braun werden und schließlich, ohne zu schmelzen, verpuffen.

0.1156 g Sbst.: 6.60 ccm N (18°, 750 mm). — C₂₈H₂₀O₄N₂. Ber. N 6.60. Gef. N 6.61.

Wird durch alkoholische Natronlauge sehr leicht verseift.

Dianilino-2.3-diacetoxy-1.4-naphthalin.

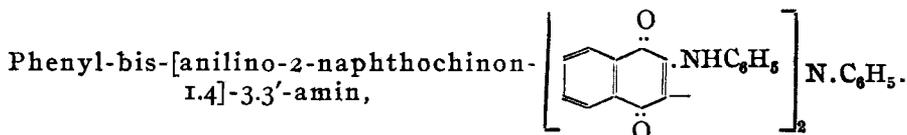
Dianilino-naphthochinon wird mit 4 Tln. Zinkstaub und 10 Tln. Essigsäure-anhydrid $\frac{1}{4}$ Stde. erhitzt. Auf Wasserzusatz scheidet sich nur ein kleiner Teil des Reaktionsproduktes aus; die Ausfällung wird erst nach Abstumpfung des größeren Teils der Säure vollständig. Krystallisiert aus Alkohol in farblosen Stäbchen, die bei 243° unter Zersetzung schmelzen. Wird durch alkohol. Natronlauge leicht zur freien Dioxyverbindung verseift, die aber bei Luftzutritt sofort in das zugehörige Chinon übergeht.

Di-acetanilino-2.3-diacetoxy-1.4-naphthalin.

Wird aus der Diacetylverbindung des Dianilino-naphthochinons mit Zinkstaub und Essigsäure-anhydrid erhalten. Umlösen aus Alkohol. Lange, farblose Nadeln, die sich von 220° an dunkel färben und gegen 245° nach vorherigem Schmelzen verpuffen.

0.1052 g Sbst.: 5 ccm N (18°, 750 mm). — C₃₀H₂₆O₆N₂. Ber. N 5.50. Gef. N 5.52.

Verseifung unter Luftzutritt führt unmittelbar zum Dianilino-naphthochinon.



Die tiefrote Lösung von Dianilino-2.3-naphthochinon-1.4 in 5 Tln. konz. Schwefelsäure bleibt 24 Stdn. stehen und wird dann auf Eis gegossen. Den flockigen, dunkelgrünen Niederschlag kocht man mit verd. Natronlauge aus und löst ihn, nach dem Auswaschen und Trocknen, in siedendem Chloroform. Beim teilweisen Abdunsten des Lösungsmittels entsteht ein Krystallbrei, den man absaugt und mit Benzol auskocht, um ein grünes Nebenprodukt zu entfernen. Durch Umlösen aus Pyridin erhält man kornblumenblaue, winzige Nadeln. Schmp. 268°. Das Reaktionsprodukt erweist sich als schwefelfrei. In Benzin sehr schwer, in Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol schwer, in Pyridin und Nitrobenzol ziemlich leicht, in Chloroform leicht löslich.

0.1624 g Sbst.: 0.4616 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.1164 g Sbst.: 7.40 ccm N (18°, 752 mm).

C₃₈H₂₀O₄N₈. Ber. C 77.70, H 4.29, N 7.16. Gef. C 77.54, H 4.20, N 7.37.

Anilino-2-*p*-toluidino-3-naphthochinon-1.4.

Darstellung aus Acetanilino-2- oder [*N*-Nitroso-anilino]-2-chlor-3-naphthochinon und *p*-Toluidin und aus [Acet-*p*-toluidino]-2- oder [*N*-Nitroso-*p*-toluidino]-2-chlor-3-naphthochinon und Anilin. Alle vier Wege führen leicht zum Ziel. Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in feinen, schwarzgrünen Nadeln. Schmp. 177° (Näheres Dissertat. Billig).

Anilino-2-*p*-anisidino-3-naphthochinon-1.4.

Entsteht aus Acetanilino-2- oder [*N*-Nitroso-anilino]-2-chlor-3-naphthochinon und *p*-Anisidin. Dagegen führt die Einwirkung von Anilin auf das [*N*-Nitroso-*p*-anisidino]-Derivat nur zum Anisidino-chlor-naphthochinon. Die Anisidino-anilino-Verbindung krystallisiert aus Alkohol in dunkel blaugrünen Blättchen von starkem Oberflächenglanz. Schmp. 180° (Näheres Dissertat. Billig).

Es sind noch folgende 2.3-Derivate des Naphthochinons-1.4 gewonnen worden, die wir für vergleichende, hier nicht beschriebene Versuche benötigten: *p*-Toluidino-*p*'-anisidino-Derivat: Dunkelgrüne Blättchen, Schmp. 170°. *p*-Toluidino-*m*'-toluidino-Derivat: Dunkelgrüne Blättchen, Schmp. 155°. Di-*p*-toluidino-Derivat: Indigoblaue Nadeln, Schmp. 179°. Anilino-*p*-amino-anilino-Derivat: Blauschwarze Nadeln, Schmp. 197°.

Nicht alle Wege, die nach dem bisher Mitgeteilten zu diesen Verbindungen führen könnten, sind gangbar. Für jeden einzelnen Fall muß der richtige oder der beste gesucht werden (Näheres Dissertat. Billig).

Acetanilino-2-[α -acetessigsäure-äthylester]-3-naphthochinon-1.4 (XII).

Zu einer Lösung von 1.5 g Natrium in 100 ccm absol. Alkohol fügt man unter Eiskühlung 10 g Acetessigester und 10 g Acetanilino-2-chlor-3-naphthochinon-1.4 und schüttelt das Ganze $\frac{1}{4}$ Stde. Die blaue Flüssigkeit gießt man dann in $\frac{1}{2}$ l 10-proz. Essigsäure. Das zunächst ölig ausfallende

Reaktionsprodukt erstarrt nach 1—2 Tagen zu einer gelben, krystallinischen Masse. Beigemengte schmierige Stoffe entfernt man mit kaltem Alkohol. Umlösen aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle. Leuchtend gelbe Tafeln. Schmp. 160°. Ausbeute 70—80%. In Benzin geringe, in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton mittlere, in Eisessig und Chloroform große Löslichkeit.

0.1574 g Sbst.: 0.3970 g CO₂, 0.0731 g H₂O. — 0.2364 g Sbst.: 7.8 ccm N (20°, 747 mm).

C₂₄H₂₁O₆N. Ber. C 68.70, H 5.00, N 3.40. Gef. C 68.81, H 5.20, N 3.78.

Acetamino-2-[α-acetessigsäure-äthylester]-3-naphthochinon - 1.4 (XI).

1.7 g Natrium werden in 120 ccm absol. Alkohol gelöst, 10 g Acetessigester und 10 g Acetamino-2-chlor-3-naphthochinon-1.4 eingetragen, wobei man die Temperatur nicht über 10° steigen läßt. Dann erhitzt man unter fortwährendem Schütteln rasch zum Sieden, kocht ½ Min. und kühlt schnell wieder ab. Die Farbe der Lösung soll leuchtend rot sein. Man gießt sie in ½ l 10-proz. Essigsäure, wobei das Reaktionsprodukt sirupförmig ausfällt. Nach mehrtägigem Stehen wird es krystallinisch. Zunächst wird es mehrmals mit wenig kaltem Alkohol verrieben und der scharf abgepreßte Rückstand aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Gelbe Stäbchen, Schmp. 143°. Ausbeute 20% d. Th. Die Löslichkeiten sind ähnlich denen der Acetanilinoverbindung. Beim Erhitzen in Eisessig-Lösung tritt langsam Zersetzung ein.

0.1694 g Sbst.: 0.3895 g CO₂, 0.0796 g H₂O. — 0.1616 g Sbst.: 6.3 ccm N (20°, 748 mm).

C₁₈H₁₇O₆N. Ber. C 62.96, H 4.99, N 4.10. Gef. C 62.73, H 5.26, N 4.47.

Beim Erwärmen mit alkohol. Natronlauge entweicht Ammoniak.

213. Fritz Paneth und Eugen Rabinowitsch: Über die Gruppe der flüchtigen Hydride.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. April 1925.)

1. Die Arten der Hydride.

Die Hydride, also jene Verbindungen erster Ordnung, welche nur aus Wasserstoff und einem anderen Element bestehen, können sehr verschiedenen chemischen Stoffklassen angehören. Nach ihrem allgemeinen Aussehen betrachtet, zerfallen sie deutlich in drei Arten: die flüchtigen Hydride (Typus CH), die salzartigen Hydride (Typus LiH) und die metallartigen Hydride (Typus CuH). Es scheint, daß jedes Element nur imstande ist, eine Art von Hydriden zu bilden, und daß seine Stellung im Periodischen System dafür entscheidend ist, welche Art dies ist.

Einfache flüchtige Hydride bilden jene Elemente, die 1 bis 4 Stellen vor einem Edelgas stehen¹⁾; hierbei sind unter „einfachen“ Hydriden jene

¹⁾ B. 53, 1710 [1920]. Zur Diskussion dieser Verhältnisse empfiehlt sich das langperiodige System mehr als das kurzperiodige (vergl. Z. Ang. 36, 407[1923], 37, 421 [1924]). Die Elemente mit flüchtigen Hydriden stehen im langperiodigen System in geschlossener Gruppe ganz rechts.