

Über Oxyderivate des Naphtochinons

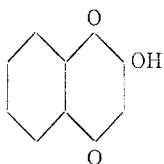
von

P. Friedländer und L. Silberstern.

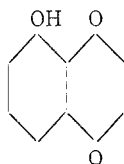
Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. technologischen Gewerbemuseums
zu Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1902.)

Während die Oxyanthrachinone ihrer technischen Bedeutung entsprechend eine sehr eingehende Bearbeitung gefunden haben, liegen über die Oxyderivate des α - und β -Naphtochinons nur verhältnismäßig wenige Untersuchungen vor. Unsere Kenntnis dieser Verbindungen beschränkt sich bisher auf das β -Oxy- α -naphtochinon und das Juglon der Walnusschalen:

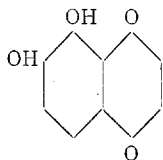


β -Oxy- α -naphtochinon

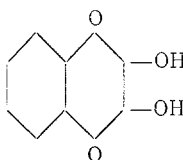


Juglon

Von Dioxynaphtochinonen sind bekannt:



Naphtazarin

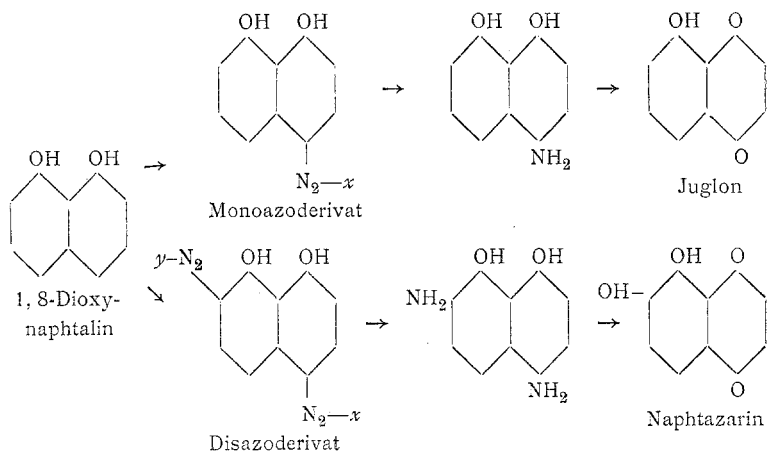


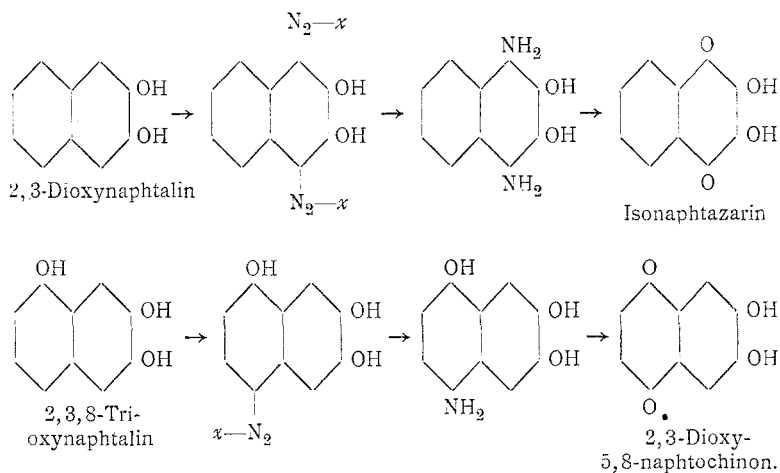
Isonaphtazarin,

während die Theorie im Ganzen 9 Monooxy- und 23 Dioxynaphtochinone voraussehen lässt. Es war anzunehmen, dass die Eigenschaften derartiger isomerer Verbindungen

dungen von der relativen Stellung der substituierenden Hydroxylgruppen sehr stark modifiziert werden würden, und es schien von Interesse, diese Verhältnisse durch Darstellung neuer Isomeren klarzustellen. Zugleich hofften wir, hiemit einen Beitrag zur Aufklärung einiger Pflanzenstoffe, die wie das Lapachol vermuthlich als Oxynaphtochinonderivate aufgefasst werden müssen, zu geben.

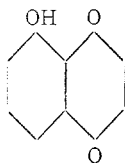
Für die Darstellung von Oxy- und Dioxynaphtochinonen lässt sich vortheilhaft eine Methode anwenden, die für die Gewinnung von α - und β -Naphtochinon selbst schon seit längerer Zeit benutzt wird. Letztere bilden sich bekanntlich meist sehr glatt bei der Einwirkung saurer Oxydationsmittel auf *p*- oder *o*-Amidonaphtole oder Diamidonaphtaline, die sich ihrerseits sehr leicht durch Reduction der *p*- oder *o*-Azoderivate der Naphtole oder Naphtylamine erhalten lassen. Verwendet man an Stelle der letzteren combinationsfähige Dioxynaphtaline oder Amidodioxynaphtaline, so resultieren zunächst Diamidonaphtole, respective Amidodioxynaphtaline, die bei der Oxydation Oxynaphtochinone liefern. Auf diesem Wege konnte beispielsweise eine neue Synthese des Juglons aus 1,8-Dioxynaphtalin erzielt werden, die Disazoderivate desselben lieferten bei gleicher Behandlung Naphtazarin, aus 2,3-Dioxynaphtalin entstand Isonaphtazarin, aus den Monoazoderivaten des 2,3,8-Trioxynaphtalins ein neues isomeres Naphtazarin etc.





Die zu diesen Darstellungen erforderlichen Ausgangsproducte waren zum Theil schon von dem einen von uns vor längerer Zeit beschrieben, zum Theil wurden sie zu diesem Zweck neu dargestellt und durch einige Derivate näher charakterisiert. Einige waren zwar in Patentschriften erwähnt, aber nicht näher beschrieben, so dass auch hier Ergänzungen wünschenswert erschienen.

Juglon.



Das Ausgangsproduct für die Darstellung dieser schon von Bernthsen und Semper synthetisch erhaltenen Verbindung bildete das 1,8-Amidonaphtol, das sich nach der Patentbeschreibung der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. 55404) beim Schmelzen von 1,8-Naphtylaminsulfosäure mit Ätznatron bei 200 bis 220° bildet. Die Ausbeute an reiner Substanz war beim Arbeiten im kleinen wegen ihrer großen Oxydationsneigung eine wenig befriedigende. Wir ergänzen die Angaben der Patentschrift durch folgende Beobachtungen.

Das Sulfat krystallisiert aus heißem Wasser in schwer löslichen Kryställchen von der Zusammensetzung $(C_{10}H_6OHNH_2)_2H_2SO_4$.

0·126 g verbrauchten bei der Titration 5·8 cm^3 Kalilauge
(1 $cm^3 = 0·005317$ g KOH).

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
H_2SO_4	22·01	22·10

Das salzsaure Salz ist in concentrirter Salzsäure schwer löslich und fällt damit aus wässriger Lösung in farblosen Krystallen aus, die sich an der Luft ziemlich schnell grau färben.

0·289 g verbrauchten 15·2 cm^3 Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6OH.NH_2HCl$
HCl	17·93	18·67

Das freie Amidonaphtol wird zweckmäßig aus seinen Salzen in concentrirter Lösung mit etwas Soda abgeschieden, mit Benzol aufgenommen und krystallisiert daraus auf Zusatz von Ligroin in weissen Nadeln, die sich an der Luft grau färben. Schmilzt unter Schwärzung bei 94 bis 97°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1972 g Substanz = 0·541 g CO_2 und 0·1017 g H_2O .

0·1355 g Substanz = 11·3 cm^3 N bei 16° und 735 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6OHNH_2$
C	74·90	75·47
H	5·73	5·67
N	9·29	8·80

Erhitzt man das trockene Hydrochlorat einige Minuten mit circa der doppelten Menge Essigsäureanhydrid und etwas

wasserfreiem Natriumacetat, so entsteht eine (alkalilösliche) Monoacetylverbindung, die aus heißem Wasser in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkte 138° erhalten wird.

0.142 g Substanz = 0.507 g CO_2 und $0.0805\text{ g H}_2\text{O}$.

0.2491 g Substanz = $15.3\text{ cm}^3\text{ N}$ bei 22° und 716 mm .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})\text{NHCOCH}_3$
C	68.79	69.26
H	6.29	5.97
N	6.99	6.97

Amidonaphtol vereinigt sich in essigsaurer Lösung mit einem Molecüle einer Diazoverbindung zu Monoazofarbstoffen, die bei weiterer Einwirkung eines zweiten Molecüls einer Diazoverbindung namentlich bei Gegenwart von etwas Soda leicht in Disazoderivate übergehen.

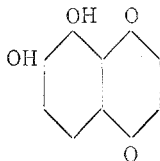
Die in üblicher Weise erhaltene Combination mit diazotierter Sulfanilsäure bildet einen granatrothen Niederschlag. Derselbe wurde mit Zinkstaub und verdünnter Salzsäure bis zur völligen Entfärbung gekocht, das Filtrat mit Eisenchlorid versetzt und in kleinen Portionen mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende Juglon wird dem gelben Destillat durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen und durch Krystallisation aus Alkohol in gelbrothen Nadeln erhalten.

Die Eigenschaften desselben stimmen mit den in der Literatur angegebenen völlig überein. Schmilzt bei 151° unter vorhergehender Schwärzung (bei circa 125°), löslich in Alkalien mit purpurrother, in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe.

0.1973 g Substanz = 0.4957 g CO_2 und $0.4952\text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3$
C	68.52	68.93
H	3.65	3.45

Naphtazarin.

Der Beweis für die Constitution des Naphtazarins als 7,8-Dioxy- α -naphtochinon wurde in aller Schärfe zuerst von W. Will¹ erbracht, welcher die Verbindung durch Oxydation von 1,4,7,8-Tetraamidonaphtalin erhielt. Kombiniert man nun 1,8-Diamidonaphtalin in schwach essigsaurer Lösung beispielsweise mit 2 Moleculen diazotierter Sulfanilsäure und reduciert den entstehenden schwerlöslichen, blauvioletten Disazofarbstoff, so konnte es a priori zweifelhaft sein, ob das neben Sulfanilsäure entstehende Tetraamidonaphtalin mit dem von Will erhaltenen identisch oder isomer (und dann von der Stellung 1,4,5,8) ist. Ersteres ist allerdings wahrscheinlicher, denn nach den Erfahrungen der Azofarbenchemie erschwert eine substituierende Gruppe in der Stellung 3 oder 4, offenbar durch sterische Hinderung, den Eintritt des Diazorestes in 4, und diese Beobachtung trifft auch hier zu. Die reducierte Lösung färbt sich an der Luft schnell blau, dann roth und enthält dann durch Äther extrahierbares Naphtazarin, das durch seine charakteristischen Reactionen (Sublimierbarkeit, kornblumenblaue Lösung in Alkalien etc.) zweifellos als solches identifiziert werden konnte.

Dieselbe Verbindung wurde auf analogem Wege auch aus den Disazofarbstoffen des 1,8-Dioxynaphtalins, respective des 1,8-Amidonaphtols erhalten, so dass also auch hier der Eintritt des ersten Molecöls einer Diazoverbindung in die Parastellung, der des zweiten in die Orthostellung zur OH- oder NH₂-Gruppe erfolgt.

Die Analyse des auf diesem Wege erhaltenen Naphtazarins ergab:

¹ Ber., XXVIII, 2234.

0·2057 g Substanz = 0·4785 g CO₂ und 0·0636 g H₂O.

In 100 Theilen:	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₆ O ₄
C	63·44	63·00
H	3·44	3·16

Naphtochinonderivate aus 2,3-Dioxynaphtalin.

Das zu nachstehenden Versuchen benützte 2,3-Dioxynaphtalin wurde theils nach den Angaben von P. Friedländer durch Erhitzen von 2,3-Dioxynaphtalin-6-sulfosäure mit verdünnter Schwefelsäure im Rohre dargestellt, theils erhielten wir durch die Liebenswürdigkeit der Farbwerke Höchst und der Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Comp. eine größere Quantität der Verbindung zur Verfügung gestellt und sagen denselben auch an dieser Stelle unseren besten Dank.

2,3-Dioxynaphtalin zeigt in seinen Reactionen eine sehr viel größere Ähnlichkeit mit Brenzkatechin als das isomere 1,2-Dioxynaphtalin (β -Hydronaphtochinon). (Färbung mit Eisenchlorid, Combinationsfähigkeit mit Diazoverbindungen, Unfähigkeit in ein *o*-Chinon überzugehen.) Wir stellten die noch nicht beschriebenen Methyl- und Äthyläther des 2,3-Dioxynaphtalins dar und fanden, dass namentlich der Monomethyläther eine auffallende Ähnlichkeit mit dem Guajakol besitzt, die sich nach einer freundlichen Mittheilung von Herrn Dr. S. Fränkel sogar auf die physiologische Wirkung zu erstrecken scheint.

Für die Methylierung des 2,3-Dioxynaphtalins verwandten wir Dimethylsulfat und erhitzen dasselbe in alkoholischer Lösung unter Zugabe der entsprechenden Menge Ätznatron circa $\frac{1}{4}$ Stunde. Auch bei Anwendung der berechneten Menge SO₄(CH₃)₂ verläuft die Monomethylierung nicht glatt; es bildet sich vielmehr neben etwas unangegriffenem Dioxynaphtalin gleichzeitig Dimethyldioxynaphtalin, deren Trennung von dem Guajakol der Naphtalinreihe in folgender Weise vorgenommen wird. Nach Zusatz von Wasser wird der Alkohol auf dem Wasserbade vertrieben, hierauf mit Natronlauge sehr stark alkalisch gemacht und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt, welcher nur den Dimethyläther aufnimmt. Die extrahierte

alkalische Lösung wird angesäuert und mit Wasserdampf destilliert; Monomethyläther geht über, während Dioxynaphtalin zurückbleibt. (Bei der Aufarbeitung einer Methylierung von 80 g Dioxynaphtalin wurden 32 g zurückgewonnen und 27 g Mono-, 17 g Dimethyläther erhalten.)

Monomethyl-2,3-dioxynaphtalin. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 108° , riecht guajakolähnlich, namentlich beim Erwärmen oder Erhitzen mit Wasser. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

$0.1058 \text{ g Substanz} = 0.2946 \text{ g CO}_2$ und $0.0571 \text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}\text{OCH}_3$
C	75.93	75.86
H	5.99	5.75

Dimethyl-2,3-Dioxynaphtalin. Bildet sich quantitativ bei Anwendung von 2 Moleculen $\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$. Farblose, mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtige Nadeln von intensivem nerolähnlichen Geruche. Schmelzpunkt 115 bis 116° .

$0.1493 \text{ g Substanz} = 0.4202 \text{ g CO}_2$ und $0.0873 \text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OCH}_3)_2$
C	76.75	76.59
H	6.49	6.38

Die Äthyläther wurden durch Äthyliren mittels Jodäthyl dargestellt. Trennung wie oben. Der Monoäthyläther $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ schmilzt bei 109 bis 110° , der Diäthyläther bei 96 bis 97° .

2,3-Dioxynaphtalin vereinigt sich sowohl mit einem, wie mit zwei Moleculen einer Diazoverbindung zu Mono-, respective Disazofarbstoffen. Erstere werden zweckmäßig in schwach essigsaurer, letztere in alkalischer Lösung hergestellt. So erhält man

Benzolazodioxynaphtalin $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH})_2$ beim Eintragen einer schwach salzsauren Lösung von Diazobenzolchlorid aus 12 g Anilin in eine feine, schwach essigsaurer

Suspension von 20 g Dioxynaphtalin, wie sie durch Fällen der Lösung desselben in Natronlauge mit Essigsäure entsteht, und mehrstündiges Rühren. Der in Wasser unlösliche Farbstoff krystallisiert aus Alkohol in schönen, metallisch glänzenden Nadeln; die gelbbraune alkalische Lösung schlägt durch Säuren in ein reines gelbliches Roth um.

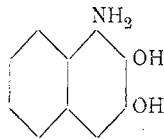
0·1559 g Substanz = 0·4142 g CO₂ und 0·0752 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₁₂ O ₂ N ₂
C	72·45	72·73
H	4·69	4·53

Die in analoger Weise dargestellte Combination Naphtionsäure-Dioxynaphtalin löst sich in heißem Wasser schwierig mit safraninrother Farbe, die durch Alkalien in gelbbraun umschlägt. Bei der Reduction werden sämtliche Azofarbstoffe natürlich in gleicher Weise gespalten, doch eignet sich für die Darstellung von

Amidodioxynaphtalin



aus Löslichkeitsgründen am besten die Combination Sulfanilsäure-Dioxynaphtalin, die noch feucht in eine concentrirte Lösung von Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure eingetragen und damit bis zur völligen Entfärbung erwärmt wird. Auf Zusatz von mehr rauchender Salzsäure scheidet sich dann beim Erkalten ein weißer krystallinischer Niederschlag des salzsauren, respective Chlorzinn doppelsalzes des Amidodioxynaphtalins ab, während Sulfanilsäure in Lösung bleibt. Nach dem Absaugen und Waschen mit rauchender Salzsäure löst man in wenig Wasser und erhält das salzsaure Amidodioxynaphtalin auf Zusatz von concentrirter Salzsäure in farblosen Nadeln, die sich in Wasser leicht lösen. Die freie Verbindung

scheidet sich aus der sauren Lösung auf Zusatz von Bicarbonat oder besser Bisulfit als weißer, sehr oxydabler Niederschlag ab, der aus heißem Wasser in kleinen weißen Kryställchen krystallisiert. Die Verbindung löst sich in Alkalien wie in Säuren und zersetzt sich ohne scharfen Schmelzpunkt gegen 230° unter Dunkelfärbung.

0.1566 g Substanz = 11.5 cm^3 N bei 22° und 754 mm .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH})_2\text{NH}_2$
N	8.25	8.00

Wir hatten erwartet, in der Verbindung die Amidogruppe leicht gegen Hydroxyl austauschen und so zu dem noch wenig untersuchten Pyrogallol der Naphtalinreihe (1,2,3-Trioxynaphtalin) gelangen zu können. Leider verliefen zahlreiche Versuche nach dieser Richtung (Hydrolyse bei höherer Temperatur, Einwirkung von Nitrit etc.) resultatlos.

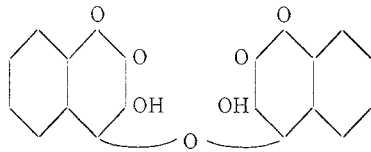
Versetzt man die schwach salzsaure Lösung des Amidodioxynaphtalins in der Kälte unter Umschütteln mit Eisenchlorid, so entsteht zunächst eine intensiv blaue Färbung, die wohl auf die Bildung eines Chinonimids zurückzuführen ist, aber sehr schnell einer rothbraunen Platz macht. Zur Isolierung des Oxydationsproductes schüttelt man zweckmäßig während der Zugabe von Eisenchlorid mit Essigäther und setzt das Eisenchlorid in kleinen Portionen nur so lange zu, als noch eine Vermehrung der Farbenintensität zu beobachten ist. Ein Überschuss bewirkt Verminderung der Ausbeute, die Flüssigkeit färbt sich grünlich. Der Essigätherrückstand wird hierauf zur Entfernung von etwas gelöstem Eisen in Soda gelöst und aus dem Filtrate das Chinon durch verdünnte Schwefelsäure in flimmernden gelbrothen Blättchen ausgefällt, die zur völligen Reinigung noch aus Alkohol oder Essigäther umkrystallisiert werden können.

Die Verbindung zeigt folgende Eigenschaften: Fast unlöslich in Wasser, zersetzt sich bei circa 250° , ohne zu sublimieren; löslich in Alkalien mit intensiv blauvioletter Farbe; Säuren

fällen unverändert wieder aus. Die Lösung in Natronlauge wird beim Erwärmen erst grün, dann fast farblos (hellgelb). Beim Ansäuern fällt ein fast farbloser Körper aus, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Bisulfit löst fast farblos, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die ursprüngliche Verbindung wieder abgeschieden. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und etwas Salzsäure tritt Entfärbung ein (in einer Lösung in Natriumacetat); das Reduktionsproduct konnte aber nur in harziger Form erhalten und mit Naphtopyrogallol nicht identifiziert werden. Durch Eisenchlorid scheint daraus das Chinon regeneriert zu werden.

Essigsäureanhydrid ist anscheinend ohne Einwirkung. Anilin liefert beim Erwärmen schlecht charakterisierbare Körper.

Zahlreiche Verbrennungen der (stickstofffreien) Substanz verschiedener Darstellungen ergaben Resultate, aus denen sich eine plausible Formel nicht gut ableiten lässt. Am besten entsprechen die Zahlen der Zusammensetzung $C_{20}H_{10}O_7$, die sich vielleicht in



auflösen lässt.

Die Grenzwerte der Verbrennungen waren:

0·1330 g Substanz = 0·3224 g CO_2 und 0·0352 g H_2O .

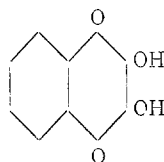
0·1983 g Substanz = 0·4779 g CO_2 und 0·0536 g H_2O .

0·1734 g Substanz = 0·4182 g CO_2 und 0·0527 g H_2O .

In 100 Theilen:

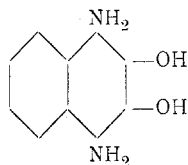
	Gefunden			Berechnet für	
	I	II	III	$C_{20}H_{10}O_7$	$C_{10}H_6O_3$
C	66·11	65·7	65·77	66·1	68·96
H	2·94	2·85	3·36	3·3	3·44

Jedenfalls liegt nicht das einfache β -Oxy- β -Naphtochinon $C_{10}H_6O_3$ vor; die Substanz zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit Purpurogallin $C_{20}H_{14}O_9$.

Isonaphtazarin.

Bei der Combination des 2,3-Dioxynaphtalins mit zwei Moleculen einer Diazoverbindung muss die Anwesenheit von freiem Ätzkali vermieden werden, da sonst eine noch nicht aufgeklärte Zersetzung eintritt. Wir verfahren in folgender Weise.

12·8 g Dioxynaphtalin wurden in 32 cm^3 zehnprocentiger Natronlauge gelöst und die Lösung durch Zugabe von Bicarbonat sodaalkalisch gemacht. Hiezu gibt man zunächst die Hälfte der aus 28 g Sulfanilsäure erhaltenen Diazoverbindung, dann 200 cm^3 einer zehnprocentigen Sodalösung und rührt die zweite Hälfte der Diazoverbindung ein. Die Farbe schlägt von rothbraun nach grauviolett um. Nach mehrstündigem Stehen wird angesäuert und heiß ausgesalzen. Der Diazofarbstoff zeigt in saurer Lösung eine grauviolette Farbe, die durch Alkalien in Rothviolett umschlägt.

Diamidodioxynaphtalin.

10 g des Disazofarbstoffes werden in wenig Wasser gelöst und unter Zusatz von 7 g Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure und etwas metallischem Zinn bis zur völligen Entfärbung reduciert. Das auf Zusatz von rauchender Salzsäure beim Erkalten ausfallende salzsaure Salz wird abgesaugt, mit Salzsäure gewaschen, in wenig Wasser gelöst, etwas Zinn durch Kochen mit Zink entfernt und mit einer concentrirten Lösung von Glaubersalz versetzt. Das Sulfat des Diamidodioxynaphtalins scheidet sich in silberglänzenden, fast farblosen

Blättchen ab, die sich aber selbst im Vacuumexsiccator infolge von Oxydation schnell blau färben und bei der Analyse nur angenäherte Zahlen gaben.

0·3456 g Substanz = 0·2544 g BaSO₄.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₄ (OH) ₂ (NH ₂) ₂ H ₂ SO ₄
S	10·2	11·1

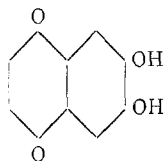
Die freie Base fällt aus den Salzen durch Bisulfit, löst in Alkalien wie in Säuren, ist aber so außerordentlich oxydabel, dass sie nicht näher untersucht wurde. Erwärmt man die wässrige Lösung des Sulfats an der Luft, so färbt sie sich intensiv blau und scheidet einen azurblauen feinen Niederschlag einer offenbar chinonimidartigen Substanz ab. Dieselbe ist auffallend beständig und verändert sich bei mehrstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure anscheinend gar nicht, in Gegensatz zu dem analogen Producte aus 1,8-Diamido-4,7-dioxy-naphtalin, das dabei leicht in Naphtazarin übergeht. Concentrierte Schwefelsäure löst braunviolett, Alkalien blau. Beim Erwärmen mit wenig Eisenchlorid (ein Überschuss entfärbt) entsteht Isonaphtazarin, das man aber zweckmäßiger direct aus dem Sulfat oder Hydrochlorid darstellt. Zu einer concentrirten wässrigen Lösung wird nicht ganz die theoretische Menge (2 Moleküle) FeCl₃ in concentrirter Lösung zugesetzt, bis die Farbenintensität nicht mehr zunimmt, hierauf auf 80 bis 90° erwärmt und schnell wieder abgekühlt. Das Chinon scheidet sich hiebei in dunkelrothen Krystallen ab. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder Sublimieren erhält man es in metallisch schimmernden, hübschen Kryställchen, welche alle Eigenschaften des Isonaphtazarins zeigen.

0·1837 g Substanz = 0·4266 g CO₂ und 0·0516 g H₂O.

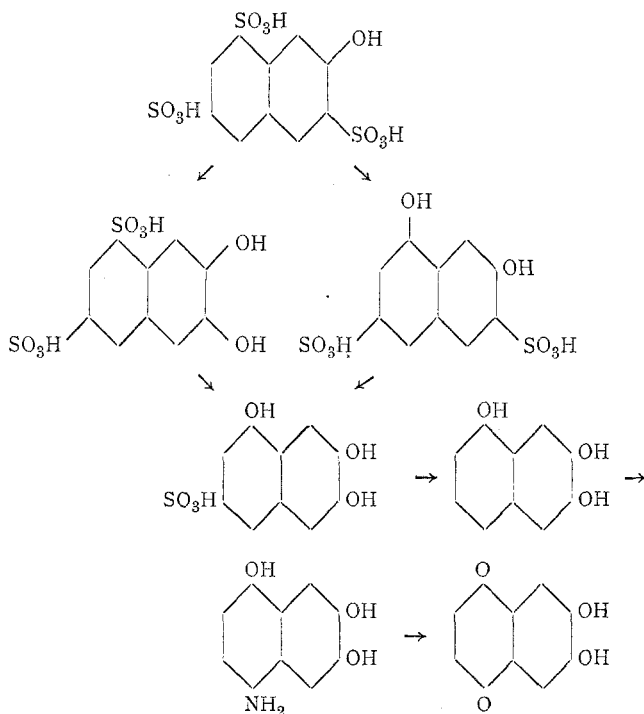
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₄ (OH) ₂ O ₂
C	63·31	63·15
H	3·12	3·15

2, 3-Dioxy-5, 8-naphtochinon.



Das Ausgangsmaterial für die Darstellung dieses neuen isomeren Naphtazarins bildete die β -Naphtol-3,6,8-trisulfosäure, deren Darstellung und Eigenschaften bereits in einer älteren Patentschrift der Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning (D. R. P. 22.038) beschrieben sind und die sich nach den Angaben durch Sulfurieren von β -Naphtol in beliebiger Menge leicht erhalten lässt. Die weitere Verarbeitung ist aus nachstehendem Schema ersichtlich.



Da über die einzelnen Zwischenproducte theils sehr ungenügende, theils nicht correcte Angaben in der Patentliteratur

vorliegen, scheint es uns angezeigt, unsere Beobachtungen darüber hier kurz wiederzugeben.

2, 3- und 2, 8-Dioxynaphtalindisulfosäure.

80 g β -naphtoltrisulfosaures Natron wurden in eine auf 190 bis 200° erhitzte Schmelze aus 220 g Ätznatron und wenig Wasser allmählich eingetragen und die Temperatur unter Umrühren auf 240 bis 250° erhöht, bis nach kurzer Zeit das Schäumen nachlässt und das Verschwinden der intensiv grünen Fluorescenz einer gelösten Probe die Beendigung der Reaction anzeigt. Man löst die Schmelze in Wasser, säuert mit circa 550 cm^3 Salzsäure an und lässt erkalten, worauf sich das in Kochsalzlösung ziemlich schwer lösliche Natronsalz einer Dioxynaphtalindisulfosäure I schnell abscheidet (circa 20 g). Bei längerem Stehen in der Kälte scheidet sich das leichter lösliche Salz einer isomeren Säure II ebenfalls krystallinisch ab (circa 10 g).

Das schwer lösliche Natronsalz der Säure I lässt sich durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser leicht rein (silberweiße, nierenförmige, aus feinen Nadelchen bestehende Drusen) erhalten.

0·2693 g Substanz, bei 110° getrocknet = 0·1051 g Na_2SO_4 .

0·3893 g Substanz, bei 110° getrocknet = 0·4930 g $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_4(OH)_2(SO_3Na)_2$
Na.....	12·64	12·63
S.....	17·39	17·57

Die Lösung des Salzes I gibt mit Eisenchlorid eine schnell vergängliche blaue Färbung, die durch Zinn zu fast farblos verblasst. Silbernitrat wird unter Bildung eines Silberspiegels reducirt. Die sodaalkalische Combination mit Sulfanilsäure ist rein roth, säurebeständig und wird durch Natronlauge violett gefärbt.

Das Natronsalz der Säure II ist durch Umkrystallisieren aus Wasser, bei kleineren Quantitäten wenigstens, kaum rein und frei von I zu erhalten. Wir fanden jedoch, dass ihr durch

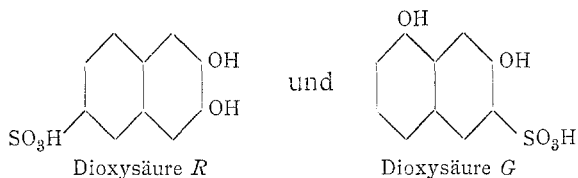
Umsetzung mit Chlorbarium leicht erhältliches Baryumsalz (in Gegensatz zu dem der schwerlöslichen Säure II) in Wasser ziemlich schwer löslich ist; es krystallisiert daraus in schönen weißen Nadeln.

0.3290 g Substanz = 0.1668 g BaSO₄.

In 100 Theilen:

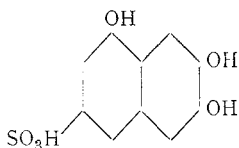
	Gefunden	Berechnet für <u>C₁₀H₄(OH)₂(SO₃)₂Ba</u>
Ba	29.81	30.1

Die Salze der Säure II geben mit Eisenchlorid eine beständige violettblaue Färbung. Die Nuancen ihrer Azoderivate sind etwas gelbstichiger als die der Säure I. Die Frage, welche der beiden möglichen Stellungen der Säure I, welche der Säure II zukommt, scheint uns durch folgende interessante Farbenreaction entschieden. Versetzt man eine verdünnte Lösung der Säure II mit ein paar Tropfen Formaldehyd und etwas concentrirter Salzsäure, so tritt keine bemerkenswerte Veränderung ein. Die Säure I färbt sich unter gleichen Bedingungen zunächst intensiv blauviolett und scheidet einen dunkelblauen Niederschlag ab. Wir fanden nun, dass auch die bekannten Säuren



die gleichen Unterschiede zeigen, ferner dass allgemein alle uns zugänglichen 2, 8-Dioxyderivate der Naphtalinreihe mit Formaldehyd und Salzsäure eine blauviolette Farbenreaction zeigen, die 2, 3-Derivate dagegen nicht. Aller Wahrscheinlichkeit nach besitzt daher die Säure II die Constitution einer 2, 3-Dioxy-naphtalin-3, 6-disulfosäure, die Säure I die einer 2, 8-Dioxy-naphtalin-3, 6-disulfosäure. In dem D. R. P. 67563¹ der Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning ist ohne zwingende Gründe dieselbe Vermuthung geäußert.

¹ Friedländer, III, S. 461.

2, 3, 8-Trioxynaphtalinsulfosäure.

Setzt man die Natronschmelze der β -Naphtholtrisulfosäure einige Zeit bei 240 bis 250° fort, so wird eine zweite Sulfo-Gruppe durch OH ersetzt und man erhält in guter Ausbeute als einheitliches Product Trioxynaphtalinmonosulfosäure, deren Natronsalz sich beim Ansäuern krystallinisch abscheidet. Wir erhielten durch die Liebenswürdigkeit der Firma L. Cassella & Comp., der wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen, eine größere Quantität des Salzes.

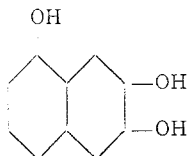
Dasselbe ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisiert aus heißem in hübschen, bräunlich gefärbten Nadeln. Das schwer lösliche Baryumsalz bildet silberglänzende Blättchen.

0·369 g Substanz = 0·1315 g BaSO₄.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (CH ₁₀ H ₄ (OH) ₃ SO ₃) ₂ Ba
Ba	20·93	21·17

Die wässrige Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Silbernitrat wird reduciert, Formaldehyd und Salzsäure färbt tiefviolett und scheidet dann einen ebenso gefärbten Niederschlag ab.

Trioxynaphtalin.

Die Darstellung dieser Verbindung durch Hydrolyse der Sulfosäure bei 210 bis 220° ist in dem D. R. P. 112.098 von

L. Cassella & Comp. beschrieben; wir fanden es für das Arbeiten im kleinen vortheilhafter, die Temperatur etwas zu erniedrigen, wobei allerdings etwas Sulfosäure unangegriffen bleibt, das Trioxynaphtalin aber wesentlich reiner und frei von Zersetzungsproducten erhalten wird.

100 g Trioxynaphtalinsulfosäure wurden mit 400 g Wasser und 10 g concentrirter Schwefelsäure im Autoclaven 5 Stunden auf 175 bis 180° erhitzt.

Man extrahiert mit Äther und nimmt den Ätherrückstand mit siedendem Xylol auf, aus dem sich das Trioxynaphtalin in gelblichen Nadelchen beim Erkalten fast vollständig wieder abscheidet. Die Verbindung schmilzt bei 175° (Cassella 165°) und ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht, in (kaltem) Benzol und Ligroin fast unlöslich. Mit Eisenchlorid gibt die verdünnte wässrige Lösung eine schwarzblaue Färbung, dann einen dunklen Niederschlag, mit Formaldehyd und Salzsäure eine weißliche Trübung, die sich mit mehr Salzsäure beim Erwärmen zu einem graugrünlichen Niederschlage zusammenballt.

Die Analyse ergab:

0·1764 g Substanz = 0·4391 g CO₂ und 0·0712 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₅ (OH) ₃
C	67·99	68·18
H	4·48	4·54

Die in üblicher Weise durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhaltene Triacetylverbindung schmilzt bei 143 bis 144°. Grünliche Krystalle (aus verdünntem Alkohol), leicht löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol, schwer in Wasser, Ligroin und Äther.

0·1985 g Substanz = 0·4673 g CO₂ und 0·0842 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₅ (OCOCH ₃) ₃
C	64·02	63·57
H	4·71	4·63

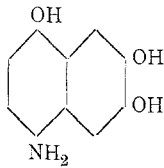
Eine vollständige Methylierung wird erzielt, wenn man Trioxynaphtalin (2 g) in Alkohol (15 cm^3) löst, Dimethylsulfat (5·5 g) zusetzt und in der Wärme allmählich mit concentrirter Natronlauge (2 g NaOH) alkalisch macht. Das alkaliunlösliche Trimethoxynaphtalin krystallisiert aus Ligroin in schönen kleinen Prismen vom Schmelzpunkte 127 und 128° und zeigt beim Erwärmen einen an Nelken und Thymol erinnernden Geruch.

0·1331 g Substanz = 0·3486 g CO_2 und 0·0800 g H_2O .

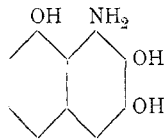
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_5(OCH_3)_3$
C.....	71·43	71·55
H.....	6·67	6·42

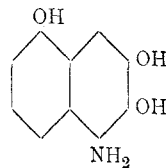
Bei der Combination des Trioxynaphtalins mit einem Molecül einer Diazoverbindung ist theoretisch die Bildung von drei verschiedenen Azofarbstoffen gleicher Zusammensetzung möglich, die bei der Reduction drei isomere Amidotrioxynaphtaline liefern würden:



I.



II.

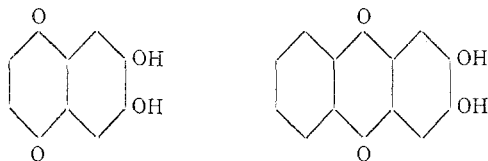


III.

Bei der Oxydation derselben dürfte man erwarten, aus I in normaler Weise ein 2,3-Dioxy-5,8-(α)-naphtochinon zu erhalten, aus II (dessen Bildung übrigens aus sterischen Gründen unwahrscheinlich ist) und III dagegen Dioxy- β -naphtochinone, respective deren Oxydationsproducte (vergl. die Oxydation des Amido-2,3-dioxynaphtochinons S. 11).

Der Versuch zeigte, dass bei der Combination in schwach essigsaurer Lösung einheitliche Azofarbstoffe resultieren, deren Reductionsproduct sich in normaler Weise zu einem Dioxy-naphtochinon oxydieren lässt. Letzteres färbt Beizen nur sehr schwach, während nach den bisherigen Erfahrungen von einem

Dioxynaphthochinon II und III das Gegenteil zu erwarten gewesen wäre. Wir sind daher geneigt, dem erhaltenen Dioxynaphthochinon die Formel



Hystazarin

zuzuschreiben und es als Analogon des Hystazarins zu betrachten, dem bekanntlich im Gegensatz zum Alizarin die Fähigkeit, Beizen zu färben, fast ganz abgeht.

Wir verfahren zur Darstellung der Verbindung in folgender Weise: Der wie üblich aus Trioxynaphthalin und diazotierter Sulfanilsäure in schwach essigsaurer Lösung dargestellte Monoazofarbstoff ist orangeroth. Die Lösung wird durch Soda und Ammoniak rothviolett, durch Natronlauge blauviolett gefärbt. Die Reduction erfolgte durch Eintragen des Farbstoffs (10 g) in eine Lösung von Zinnchlorür (11 g) in concentrirter Salzsäure unter Zugabe von etwas Zinn. Concentrierte Salzsäure scheidet das salzsaure Salz ab, das nach dem Absaugen und Auswaschen mit concentrirter Salzsäure durch Zugabe von Glaubersalz zur concentrirten Lösung in das Sulfat übergeführt wurde. Farblose, ziemlich schwer lösliche Krystalle, die sich durch Oxydation an der Luft schnell braunoliv färben, weshalb von einer Analyse abgesehen wurde. Bei der Oxydation mit Eisenchlorid (in der Kälte) ist ein Überschuss, der unter Grünfärbung weitere Zersetzung bedingt, sorgfältig zu vermeiden (vergl. S. 10). Man extrahiert wiederholt mit Äther und reinigt den Ätherrückstand durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. Kleine, braunrothe, gekreuzte Nadelchen, löslich in Bicarbonat und Soda mit violetter Farbe. Durch Natronlauge tritt eine grüne Färbung ein, die beim Erwärmen verschwindet. Mit Bisulfit verbindet es sich zu einem Additionsproduct. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt es sich (ohne zu schmelzen) und sublimiert nur zum kleinsten Theil.

0·1406 g Substanz = 0·3246 g CO₂ und 0·0427 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₄ (OH) ₂ O ₂
C.....	62·96	63·15
H.....	3·37	3·15

Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Diacetylverbindung, die aus verdünnter Essigsäure in hübschen goldgelben Blättchen krystallisiert und unter vorheriger Dunkelfärbung (bei 55°) bei 65 bis 67° schmilzt.

0·1158 g Substanz gaben 0·2587 g CO₂ und 0·0383 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₄ O ₂ (OCOCH ₃) ₂
C.....	60·9	61·31
H.....	3·67	3·65
