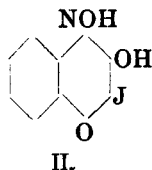
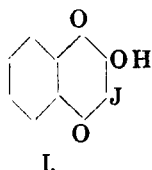


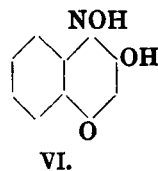
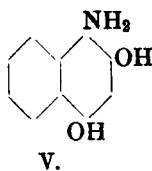
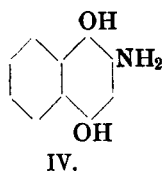
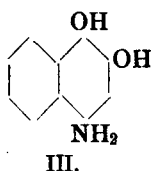
75. F. Kehrmann und B. Mascioni: Ueber einige Derivate der Jodnaphtalinsäure.

(Eingegangen am 21. Februar.)

Die Jodirung des Oxynaphtochinons gelingt leicht nach demselben Verfahren, welches früher zur Jodchloranilsäure<sup>1)</sup> geführt hat. Die Jodnaphtalinsäure (Formel I) ähnelt in vielen Punkten der Chlornaphtalinsäure, in anderen weicht sie von derselben ab. Ihr Silbersalz liefert mit Jodmethyl und Jodäthyl die entsprechenden Aether, welche durch alkoholisches Ammoniak in Jodaminonaphtochinon verwandelt werden. Letzteres geht durch Reduction und Wiederoxydation in das kürzlich beschriebene 2-Amino-1.4-naphtochinon<sup>2)</sup> über



Das Oxim des Jodoxynaphtochinons entspricht der Formel II, da es durch Reduction unter Eliminirung des Jods in 1-Amino-2.4-dioxynaphtalin, identisch mit dem Reductionsproduct des Oxynaphtochinonoxims, übergeführt wird. Letzteres ist sowohl verschieden von dem Reductionsproduct des Oxynaphtochinonimids III, wie von demjenigen des Aminonaphtochinons IV. Hieraus



folgt, dass es der Formel V entsprechen muss, da nur 3 verschiedene Monoaminodioxynaphtaline möglich sind, deren Amino- und Hydroxyl-Gruppen die Stellen 1, 2, 4 im Naphtalin inne haben. Das Oxim des Oxynaphtochinons entspricht demnach der Formel VI.

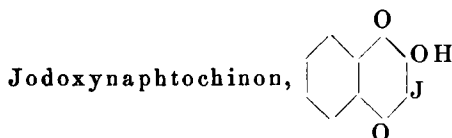
Das 1-Amino-2.4-dioxynaphtalin liefert ein bei 156° schmelzendes Triacetylderivat, welches durch partielle Verseifung mittels Alkali in 1-Acetamino-2.4-dioxynaphtalin übergeht. Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, verwandeln dieses in schwach saurer Lösung glatt in Oxynaphtochinon. Das 1-Amino-2.4-dioxynaphtalin selbst wird je nach den Versuchsbedingungen entweder in Oxynaphtochinon oder in ein Dinaphtoresorufin übergeführt (vergl. die folgende Mittheilung). Auf Anilin, *o*-Phenylendiamin und *o*-Aminodiphenylamin wirkt Jodoxy-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (II) 40, 487.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3337.

naphtochinon oxydirend, unter Bildung von Jodwasserstoff, der Oxydationsproducte der *o*-Diamine, sowie derselben Condensationsproducte, welche Oxynaphtochinon mit denselben Aminen giebt. So entsteht aus Anilin und Jodoxynaphtochinon Anilinonaphtochinon und Jodanilin; aus *o*-Phenylendiamin erhält man Diaminophenazin,  $\alpha$ -Naphteurhodol und Jodwasserstoff, aus Phenyl-*o*-Phenylendiamin endlich dessen zu den Azonium-Verbindungen gehörendes Oxydationsproduct als Jodhydrat neben Rosindon.

### Experimenteller Theil.



Eine bei 50° gesättigte Lösung von Oxynaphtochinon in Eisessig wird mit der nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure und dann unter Umschütteln portionsweise mit der gemischten wässrigen Lösung der theoretischen Menge Jodnatrium und Natriumjodat versetzt. Das anfangs ausgeschiedene Jod verschwindet fast momentan und die Jodnaphtalinsäure scheidet sich als braungelbes sandiges Krystallpulver aus. Der Rest wird durch Wasserzusatz ausgefällt, der Niederschlag abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so dicke, gelbbraune, stark glänzende Prismen, welche zur Analyse bei 120° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_5JO_3$ .

Procente: C 40.—, H 1.66, J 42.33.

Gef. » » 40.29, » 1.81, » 41.80.

Die Jodnaphtalinsäure schmilzt unter Zersetzung oberhalb 170°, ist fast unlöslich in Wasser, gut löslich in Alkohol, Eisessig, Aether mit goldgelber Farbe. Die alkalischen Lösungen sind blutroth. Das Natriumsalz krystallisirt langsam in dunkelrothen, blumenkohlartigen Aggregaten, wenn man seine concentrirte wässrige Lösung längere Zeit stehen lässt. Zur Analyse wurde dasselbe bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_4NaJO_3$ .

Procente: Na 7.14.

Gef. » » 7.37.

Mit den Salzlösungen vieler Schwermetalle erhält man in Wasser schwer lösliche Niederschläge. Das Silbersalz bildet ein dunkel zinnoberrothes krystallinisches Pulver.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_4AgJO_3$ .

Procente: J 31.2.

Gef. » » 30.99.

Zur Darstellung des Methyl- und Aethyläthers erhitzt man dasselbe gut getrocknet mit einem kleinen Ueberschuss von Jodalkyl und etwas Aether 2 bis 3 Stunden im Rohre auf 100°, extrahirt mit Alkohol und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel um.

Beide Aether bilden hellgelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. Der Methyläther schmilzt bei 156—157°, der Aethyläther bei 128—129°. Zur Analyse wurden beide bei 110° getrocknet.

Methyläther. Analyse: Ber. für  $C_{11}H_7JO_3$ .

Procente: C 42.04, H 2.23, J 40.44.

Gef. » » 41.73, » 2.29, » 40.10.

Aethyläther. Analyse: Ber. für  $C_{13}H_9JO_3$ .

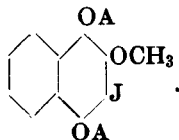
Procente: C 43.90, H 2.74, J 38.72.

Gef. » » 43.65, » 2.74, » 39.00.

Erhitzt man das Silbersalz mit Wasser oder verdünntem Ammoniak eine Stunde auf 120°, so tritt tiefgreifende Zersetzung ein, unter Ausscheidung dunkelgefärbter unkrystallisirbarer Massen, während bei 100° keine Einwirkung stattfindet. Es gelingt demnach nicht, auf diesem Wege das Jod durch Hydroxyl oder Amino zu ersetzen. Man hätte sonst die Bildung von Isonaphtazarin oder Aminonaphtalinsäure erwarten können.

Behandelt man Jodnaphtalinsäure in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure, so bildet sich unter Abspaltung des Jods als Jodwasserstoff glatt 1.2.4-Trioxynaphtalin, welches durch den Luft-Sauerstoff in Naphtalinsäure übergeht.

Der Methyläther liefert bei gleicher Behandlung eine farblose Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser grosse farblose Blätter, offenbar das entsprechende Hydrochinon, ausscheidet. Versucht man dasselbe zu trocknen oder umzukrystallisiren, so tritt Oxydation und Rückbildung des Chinonäthers ein. Es gelang jedoch, das entsprechende Diacetylderivat darzustellen:

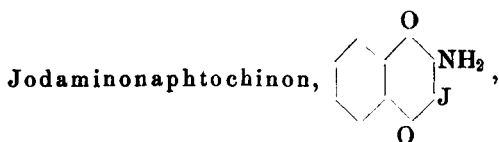


Dasselbe wird erhalten, wenn man das mit Wasser gefällte und scharf abgesaugte Hydrochinon sofort mit trockenem Natriumacetat und Essigäthydrid erwärmt. Es entsteht eine hellgelbe Lösung, welche während des Erkaltes das Acetylderivat in Gestalt farbloser dicker Prismen ausscheidet, die einmal aus Alkohol umkrystallisirt bei 162—163° schmolzen und für die Analyse bei 110° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{13}JO_2$ .

Procente: C 45.00, H 3.25, J 31.75.

Gef. » » 45.29, » 3.20, » 31.31.



krystallisirt langsam in dunkelrothen Nadeln aus, wenn man eine mit alkoholischem Ammoniak versetzte concentrirte Lösung des Methyläthers in starkem Alkohol 12 Stunden stehen lässt. Es schmilzt bei 192—193°, ist fast unlöslich in Wasser, gut löslich in Alkohol und Eisessig. Wurde bei 110° getrocknet analysirt:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6NJO_2$ .

Procente: C 40.13, H 2.11, J 42.48, N 4.69.

Gef.       »       » 40.34, » 2.10, » 41.90, » 4.71.



Reducirt man das Jodaminochinon mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung, dampft zur Trockne, löst den Rückstand in wenig Wasser, fällt das gebildete Chlorhydrat durch gasförmige Salzsäure, löst dieses in Wasser, versetzt mit Ammoniak und schüttelt mit Luft, so erhält man einen rothgelben krystallinischen Niederschlag, welcher aus Alkohol in Nadelchen vom Schmelzpunkt 202—203° krystallisirt und nach Analyse und directem Vergleich mit dem von Meerson<sup>1)</sup> und Markusefeld<sup>2)</sup> beschriebenen 2-Amino-1.4-naphtochinon identisch ist.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_7NO_2$ .

Procente: C 69.36, H 4.05.

Gef.       »       » 69.11, » 4.19.

Nach der hier beschriebenen Bildungsweise aus Oxynaphtochinon durch Vermittlung von Jodoxynaphtochinon, dessen Methyläther und Jodaminonaphtochinon enthält das Aminonaphtochinon die Amino-Gruppe an derselben  $\beta$ -Stelle wie das Oxynaphtochinon selbst. Der hierin liegende Beweis für dessen Constitution ist unabhängig von dem früher gegebenen, mit dem er im Resultat übereinstimmt.

Versetzt man eine alkoholische Lösung der Jodnaphtalinsäure mit Anilin und dann tropfenweise mit Wasser, so krystallisirt ein Anilinsalz in glänzenden dunkelrothen Blättern, welche durch Salzsäure sofort die Jodnaphtalinsäure regeneriren.

Erhitzt man aber die mit Anilin versetzte alkoholische oder noch besser die mit ziemlich viel dieser Base vermischte essigsäure Lösung einige Minuten zum Sieden und lässt dann erkalten, so

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1195 und 2516.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3337.

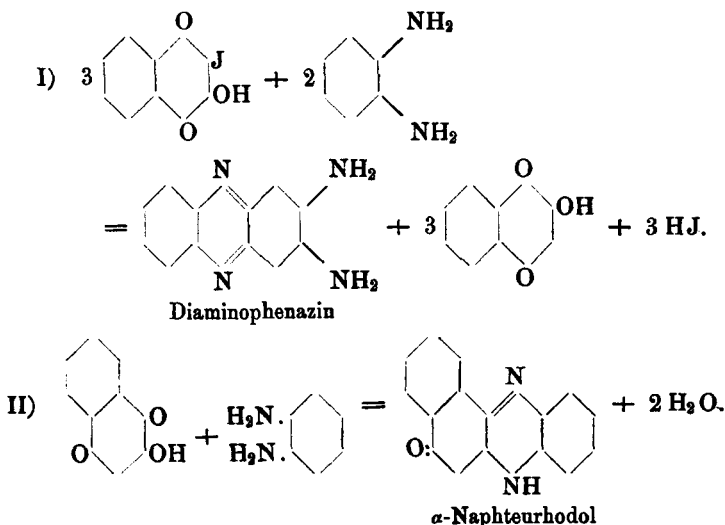
krystallisirt Anilino- $\alpha$ -naphtochinon in langen rothen Nadeln. Dasselbe schmilzt wie das Product aus  $\alpha$ -Naphtochinon und Anilin bei 190—191° und stimmt auch in Farbe und Löslichkeitsverhältnissen mit jenem durchaus überein. Eine zur Controle ausgeführte Stickstoffbestimmung bestätigte die Identität.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{11}NO_3$ .

Procente: N 5.65.

Gef. » » 5.87.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Jodnaphtalinsäure mit überschüssigem *o*-Phenylendiamin und erhitzt zum Sieden, so färbt sich die Lösung intensiv dunkel-rothbraun und scheidet sehr bald ein krystallinisches Pulver ab, dessen Menge sich durch Abkühlen der Lösung vergrößert. Dasselbe erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig als das bekannte 4-Oxy-1.2-naphtophenazin. Das Filtrat gab auf Zusatz von Wasser und Salzsäure eine aus braunen Nadeln bestehende Ausscheidung, welche nichts anderes war, als das durch Oxydation des *o*-Phenylendiamins mit verschiedenen Oxydationsmitteln gebildete Diaminophenazin. In der hiervon resultirenden Mutterlange war Jodwasserstoff nachweisbar. Die Einwirkung des *o*-Phenylendiamins auf Jodnaphtalinsäure lässt sich durch die folgenden Gleichungen wiedergeben:



Durchaus analog wie Phenylendiamin wirkt Phenyl-*o*-phenylendiamin auf Jodnaphtalinsäure unter Bildung von Rosindon<sup>1)</sup> und dem Jodhydrat des Oxydationsproductes des phenylirten *o*-Diamins.

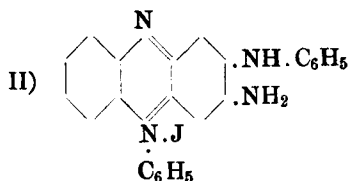
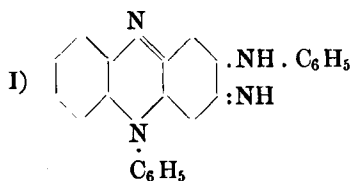
<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 584.

Erhitzt man eine mit überschüssigem Phenylphenylendiamin versetzte, concentrirte, alkoholische Lösung der Jodnaphtalinsäure eben bis zum Sieden, so färbt sich die Lösung dunkelroth, indem sich gleichzeitig prächtig grün schillernde lange Nadeln in reichlicher Menge absetzen. Dieselben wurden nach dem Erkalten abgesaugt, mit Alkohol abgewaschen und zur Analyse bei 110° getrocknet.

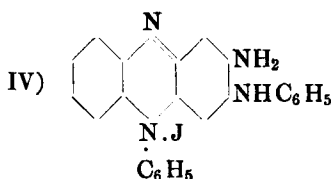
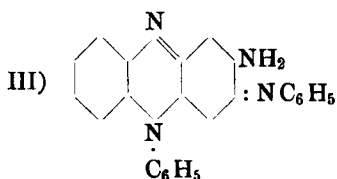
Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{19}N_4J$ .

Procente: C 58.77, H 3.88, N 11.43, J 25.92.  
Gef. » » 58.43, 58.72, » 3.88, 3.88, » 11.36, 11.29, » 26.05.

Die Analysen stimmen scharf auf das Monojodid des von Fischer und Heiler<sup>1)</sup> genauer studirten Oxydationsproductes des *o*-Aminodiphenylamins, welches als Base nur in der sauerstofffreien Indulinform existirt (I), dessen Salze jedoch ihrem ganzen chemischen Charakter zufolge als Azoniumverbindungen aufgefasst werden müssen<sup>2)</sup>. Das Jodhydrat besitzt demgemäss die Formel II). Dasselbe ist un-



löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. Es mag hier eingeschaltet werden, dass die alkylirten *o*-Diamine durch Oxydation in zwei stellungsisomere Derivate übergehen können, sodass die Formeln III) und IV) für das Oxydationsproduct des *o*-Aminodiphenylamins und dessen Jodhydrat ebenfalls in Betracht kommen.



Die alkoholische Mutterlauge hinterliess nach dem Eindampfen unreines Rosindon, welches dem trocknen Rückstand durch Auskochen mit Benzol entzogen und aus diesem in den charakteristischen sechseitigen Täfelchen vom richtigen Schmp. 261 — 262° erhalten wurde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 378.

<sup>2)</sup> Die Gründe, welche mich veranlassen, die Salze dieser und vieler anderer Induline als echte Azonium-Verbindungen aufzufassen, dieselben also als mit den eigentlichen Safraninen in eine Kategorie gehörig zu betrachten, werde ich bei anderer Gelegenheit ausführlich darlegen. F. K.

### Oxim der Jodnaphthalinsäure.

Eine alkalische Lösung des Chinons wird mit 1 Mol. Hydroxylamin versetzt, wobei die Farbe langsam in Braungelb überschlägt. Nach einer halben Stunde fällt man das Oxim durch Essigsäure als Brei hellgelber Nadeln, die aus Alkohol von 50 pCt. umkrystallisirt werden. Man erhält glänzende, gelbe, nadelförmige, 2 Mol. Krystallwasser enthaltende Prismen, welche zur Analyse bei 100° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6NJO_2$ .

Procente: N 4.45, J 40.48.

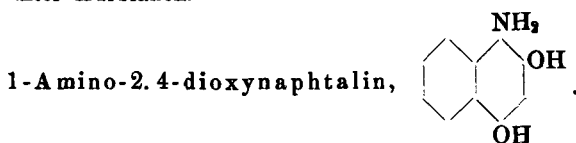
Gef. » » 4.48, » 40.78.

Berechnet für 2 Moleküle Krystallwasser.

Procente:  $H_2O$  10.74.

Gef. » » 10.24.

Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, wenig in Benzol und Ligroin. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen bei 160° unter Aufblähen.



Man erhitzt das Oxim in alkoholischer Lösung mit Salzsäure und etwas überschüssigem Zinnchlorür zum Sieden und kocht den Alkohol weg. Nach dem Erkalten krystallisirt das Chlorhydrat der genannten Base besonders auf Zusatz des halben Volums rauchender Salzsäure grösstentheils aus. Dasselbe verliert während des Trocknens über Aetzkalk etwas Salzsäure unter gleichzeitiger Oxydation, so dass die Analyse ein etwas zu niedriges Resultat gab.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{10}NCl$ .

Procente: Cl 16.78.

Gef. » » 15.84 und 15.19.

Das Chlorhydrat ist in Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol und wird aus beiden Lösungen durch rauchende Salzsäure in Gestalt farbloser Nadeln gefällt. Eisenchlorid fällt aus der concentrirten wässrigen Lösung Oxynaphthochinon, welches durch seine Eigenschaften identificirt wurde. Die mit Alkalien neutralisirte wässrige Lösung oxydirt sich dagegen zu dem in der nachfolgenden Mittheilung beschriebenen Naphtoresorufin, während eine stark alkalisch gemachte Lösung durch Luftoxydation reines Oxynaphthochinon liefert.

### 1-Acetamino-2.4-dioxynaphthalindiacetat

entsteht durch Erhitzen des Chlorhydrats mit Natriumacetat und Essig-anhydrid nach bekannter Methode. Dasselbe wird nach dem Füllen mit Wasser und Trocknen aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält farblose dicke Tafeln vom Schmp. 155—156° etwas löslich in

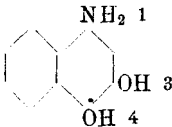
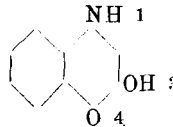
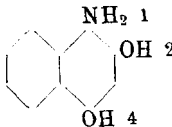
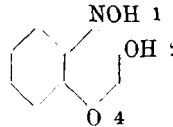
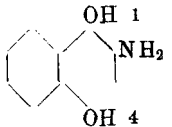
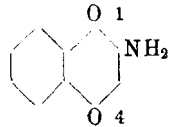
Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{15}NO_5$ .

Procente: C 63.78, H 4.98, N 4.65.

Gef. » » 63.39, » 4.73, » 4.26.

Das Oxim der Jodnaphtalinsäure verliert demnach ebenfalls bei der Einwirkung reducirender Mittel das Jod. Das erhaltene Aminonaphtoresorcin ist nun identisch mit demjenigen, welches man durch Reduction des von Kostanecki beschriebenen Oxims des Oxynaphtochinons erhält. Letzteres liefert die gleichen Oxydations-Producte, sowie das beschriebene Triacetylderivat vom Schmp. 155—156°. Wie in der Einleitung bewiesen ist, kommt demselben die Formel des 1-Amino-2.4-dioxynaphtalins zu, woraus folgt, dass bei der Einwirkung von alkalischem Hydroxylamin auf Oxynaphtochinon und dessen Jodderivat das neben dem Hydroxyl stehende Chinon-Sauerstoffatom durch Oximido ersetzt wird. Die nachfolgende kleine Tabelle enthält in der ersten Rubrik die 3 isomeren Dioxyaminonaphtaline, in der zweiten Eigenschaften und Schmelzpunkte ihrer Triacetylderivate, und in der dritten die Formeln der Chinonderivate, welche durch Reduction die 3 isomeren Basen liefern.

 <p>1-Amino-3,4-dioxynaphtalin.</p>	<p>Triacetylderivate Schmp. 193° Farblose Prismen aus Alkohol.</p>	 <p>3-Oxy-4,1-naphtochinon-imid.</p>
 <p>1-Amino-2,4-dioxynaphtalin.</p>	<p>Schmp. 155—156° Farblose Tafeln aus Benzol.</p>	 <p>2-Oxy-4,1-naphtochinon-oxim.</p>
 <p>2-Amino-1,4-dioxynaphtalin.</p>	<p>Schmp. 259—260° Farblose Nadeln aus Eisessig.</p>	 <p>2-Amino-1,4-naphtochinon.</p>

Genf, Januar 1895, Universitätslaboratorium.