

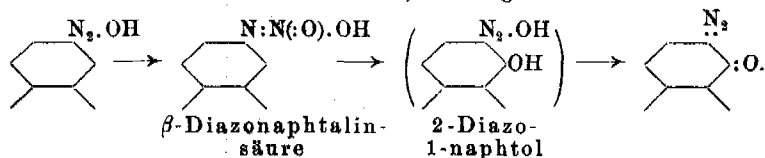
Über  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid,  
nebst einem Anhang  
über Böhmers  $\beta$ -Dibromchinondiazide.

Von

E. Bamberger, O. Böcking und E. Kraus.

(Eingegangen am 9. November 1922.)

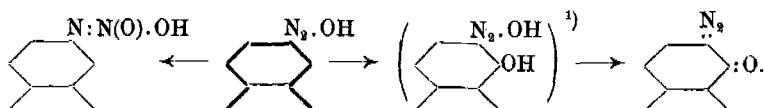
Diese und die nachfolgend mitgeteilte Untersuchung stehen in engem Zusammenhang mit derjenigen<sup>1)</sup> über  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylnitramin bzw.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Diazonaphtalinsäure. Bei der Oxydation von  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Naphtyldiazotat mit Ferricyankalium bilden sich<sup>1)</sup>  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Diazonaphtalinsäure und zugleich  $\beta$ -Naphtochinon- $\alpha$ -diazid bzw.  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid, letzteres unter den S. 257 angegebenen Bedingungen in weitaus überwiegender Menge. Die Formelbeziehungen zwischen  $\beta$ -Diazonaphtalinsäure  $C_{10}H_8N_2O_2$  und  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid  $C_{10}H_6N_2O$  sind sehr einfach: beide Verbindungen unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung um die Elemente des Wassers. Es war von vornherein nicht unwahrscheinlich, daß das Azid bei dem Oxydationsvorgang durch Anhydrierung aus der zunächst entstehenden Diazosäure<sup>1)</sup> hervorgeht:



Zur Prüfung dieser Hypothese ausgeführte Versuche<sup>1)</sup> haben indes der Erwartung nicht entsprochen. Daher ist anzunehmen, daß  $\beta$ -Diazonaphtalinsäure und  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid, falls erstere sich in werdendem Zustand nicht anders

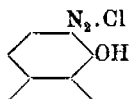
<sup>1)</sup> E. Bamberger, „Über  $\alpha$ -Naphtylnitramin und seine Umlagerungen“ Ber. 55, 3884 (1922). Vorläufige Mitt. Ber. 27, 679 (1894); vgl. auch Ber. 80, 1262 (1897).

verhält als im fertigen, nicht aus-, sondern nebeneinander entstehen:



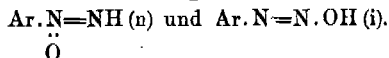
Das Ergebnis der Untersuchung über  $\beta$ -Diazonaphthalinsäure ist — wenn auch nur in gedrängtester Form — schon vor längerer Zeit<sup>2)</sup> mitgeteilt; dasjenige über  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid bildet den Gegenstand der folgenden Zeilen.

Daß es zur Klasse der Chinondiazide gehört, ergibt sich daraus, daß es — übrigens in quantitativ höchst unbefriedigender Weise — auch durch Diazotierung von 2-Amino-1-naphtol erhalten wird, vor allem aber aus der Gesamtheit seiner Eigenschaften. Chlorwasserstoffgas verwandelt es in ein Chlorid  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{.N}_2\text{.OCl}$ , das schon im Kaliexsiccator Salzsäure verliert, durch Wasser in seine Bestandteile zerlegt wird und daher wohl als das Diazoniumchlorid des 1-Oxy-2-Aminonaphtalins



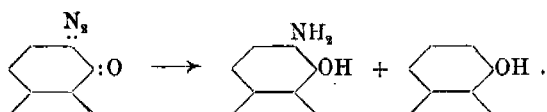
angesprochen werden darf. Zinnchlorür und Salzsäure reduzieren das Diazid zu 2-Amino-1-naphtol (und  $\alpha$ -Naphtol):

<sup>1)</sup> **Korrekturnachtrag:** Aus einem mir inzwischen übersandten Abdruck [Rend. Acc. Lincei XXXI, serie 5a, 1<sup>o</sup> sem., fasc. 8<sup>o</sup> (1922)] ersehe ich, daß A. Angeli der Behauptung von Hantzsch mit Entschiedenheit entgegentritt, daß die Isomerie der n- und i-Diazohydroxyde räumlicher Natur sei; seine Gründe sind zum Teil die gleichen, die ich H. gegenüber schon vor 27 Jahren geltend gemacht habe [Ber. 29, 449, 1383 (1896); vgl. übrigens auch 28, 244 (1895), wo ich, wie jetzt auch Angeli, darauf hinwies, daß — selbst wenn die Raumisomerie der Diazosulfonate erwiesen werden sollte — daraus keineswegs auf die der Diazohydroxyde geschlossen werden müsse]. Angeli formuliert letztere in seiner oben zitierten Abhandlung als

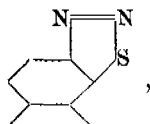


Im Gegensatz zu Angeli und zu mir scheinen manche deutsche Chemiker zu glauben, daß die Raumisomerie der Diazohydroxyde durch Hantzsch bewiesen sei.

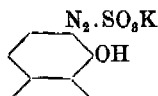
<sup>2)</sup> Ber. 30, 1262 (1897).



Phosphorpentasulfid ersetzt das Sauerstoff- durch ein Schwefelatom und verwandelt das Diazid in Jacobsons Naphtalen-diazosulfid

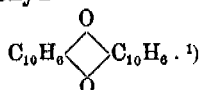


während Kaliumsulfid es in 1-Oxynaphtyl-2-diazosulfonsaures Kalium

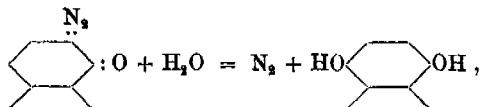


überführt, das seinerseits zu 2-Amino-1-naphtol reduzierbar ist.

Siedendes Xylol zerlegt  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid in Stickstoff und Bis-Naphtalenoxyd



Eigentümlich wirkt (wäbrig verdünnte) Schwefelsäure auf das Azid; man erhält nicht, wie zu erwarten, 1,2-, sondern 1,4-Naphtohydrochinon:



was uns eine Beobachtung von Bamberger und Kitschelt<sup>2)</sup> in Erinnerung bringt, derzufolge ac. Tetrahydro- $\beta$ -naphtylamin bei der Oxydation ein Gemisch von  $\alpha$ -Naphtochinon und  $\alpha$ -Naphtol liefert.

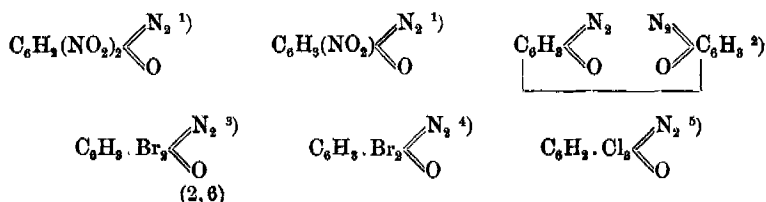
Wie andere Chinondiaziide wird auch  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid durch Naphtole usw. gefärbt, indes auffallend langsam und schwach, besonders wenn die Lösungen stark verdünnt sind<sup>3)</sup>; alkalische R-Salzlösung wurde selbst nach 1—2 stün-

<sup>1)</sup> Vgl. die folgende Mitteilung.

<sup>2)</sup> Ber. 23, 880 (1890).

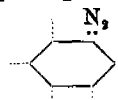
<sup>3)</sup> Einfluß der Menge und Konzentration der Lauge auf „Kuppungen“ vgl. Bamberger, Ber. 28, 833, 834 (1895). Die Fähigkeit der

diger Einwirkung nicht wesentlich verändert, während allerdings Resorcin fast augenblicklich ein intensives Rotviolett erzeugt. Wir verglichen das Diazid mit folgenden, schon länger bekannten Chinondiaziden in Bezug auf das Verhalten gegen alkalische Phenollösungen:



und fanden, daß diese Verbindungen den (latenten) „Diazoniumcharakter“ viel ausgesprochener zeigen als  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid. Das gilt auch für das Verhalten gegen kochenden Alkohol bei Gegenwart von Pottasche — Versuchsbedingungen, unter welchen die unter 1—6 aufgeführten Stoffe ihre Stickstoffatome erheblich leichter entbinden als  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid. Ein bemerkenswerter Unterschied zeigt sich ferner gegenüber einer eisessigsäuren, mit etwas Salzsäure versetzten Lösung von  $\alpha$ -Naphtylamin, durch welche die genannten Chinondiazide fast momentan kräftig gefärbt werden, während das unsrige noch nach Stunden unverändert ist.

Gleichwohl unterliegt es unseres Erachtens keinem Zweifel, daß es sich bei den älteren und bei dem hier besprochenen Diazid nur um graduelle, nicht um prinzipielle Unterschiede

handelt, also auch diesem die Formel  zuzuweisen

Chinondiazide (früher „Diazophenole“) zu „kuppeln“, habe ich vor mehr als 30 Jahren beobachtet und seinerzeit den Herren V. Meyer und P. Jacobson mitgeteilt, welche sie in ihr Lehrbuch der organ. Chemie (I. Auflage II S. 407, Note 1) als Privatmitteilung von mir aufgenommen haben.

<sup>1)</sup> Griess, Ann. Chem. 113, 205.

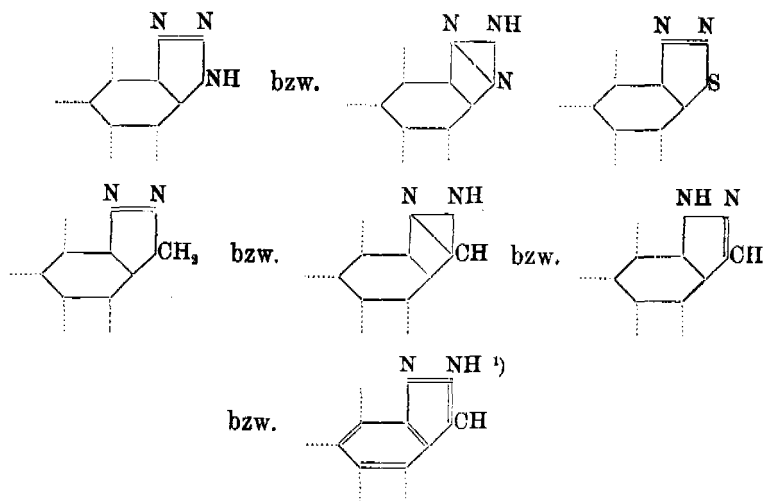
<sup>2)</sup> Kunze, Ber. 21, 3333 (1888); Schütz, ebenda S. 3531.

<sup>3)</sup> Vgl. den Anhang.

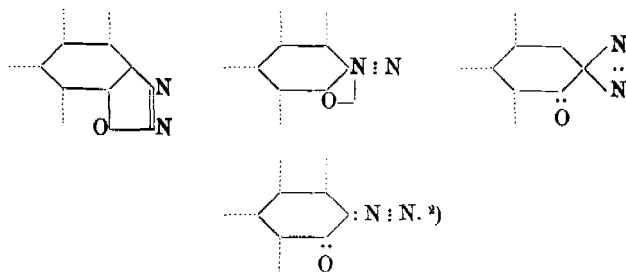
<sup>4)</sup> Bamberger u. Kraus, Vierteljahrscr. der naturforsch. Ges. in Zürich 44, 257 (1899) und Ber. 39, 4248 (1906); 45, 2058 (1912).

<sup>5)</sup> Von Prof. E. v. Meyer gütigst übersandt.





einen andern Verbindungstypus verkörpern, dürfte kaum zu bestreiten sein. Möglicherweise existieren isomere „Diazo-phenole“, entsprechend den Formeln:



(S. 252; Gleichungsreihe) mag in derselben Weise erfolgen. Vgl. Bamberger, „ $\alpha$ -Naphtylnitramin und seine Umlagerungen“ [Ber. 55, 3383 (1922)].

<sup>1)</sup> Über Indazolformeln vgl. auch v. Auwers u. Hüttenes, Ber. 55, 1115 (1922); vgl. auch die Formel von Lifschitz bei Bamberger, „Über Nitroso-N-oxindazol“ [Ber. 55, 3371 (1922)].

<sup>2)</sup> E. Bamberger, Ber. 28, 837, Note (1895); Henle, Ann. Chem. 350, 344 (1906). Vgl. auch S. 255, Formelreihe Z. 4 von oben.

Experimenteller Teil.<sup>1)</sup>Darstellung und Eigenschaften des  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazids.<sup>2)</sup>

Eine in der Wärme hergestellte Lösung von 10 g (pulverisiertem)  $\beta$ -Naphtylamin in 70 g Wasser und 7 ccm konzentrierter (36 prozent.) Salzsäure wird unter fleißigem Rühren auf 0° abgekühlt (wobei sich das Naphtylaminchlorhydrat als Krystallbrei abscheidet), mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure und kleinen Eisstückchen vermischt und mit einer Lösung von 5 g Natriumnitrit in 20 g Wasser diazotiert. Die eventuell zuvor filtrierte und mit 25 g krystallwasserhaltigem, feinpulverisiertem Natriumacetat versetzte Lösung läßt man alsdann unter fleißigem Rühren in dünnem Strahl zu einer stark gekühlten und erst kurz zuvor bereiteten Lösung von 25 g Natriumhydroxyd und 60 g Ferricyankalium in 1 Liter Wasser hinzufließen, durch nachträgliches Hinzufügen von Eisstückchen allfälliger Erwärmung vorbeugend. Bei richtiger Arbeitsweise tritt kaum Gasentwicklung oder Schaumbildung ein. Nach 5 bis 10 Minuten haben sich in der Regel geringe Mengen schmutzig brauner Flocken an der Oberfläche abgesondert, welche man gut tut, durch möglichst schnelle Filtration zu entfernen, damit sie nicht das kurz darauf in prächtigen gelben Nadeln auskrystallisierende Naphtochinondiazid verunreinigen. Die Abscheidung des letzteren ist nach 1½—2 stündigem Stehen (bei 0°) zur Hauptsache beendet; es wird alsdann abgesaugt und gründlich mit kaltem Wasser gewaschen; nach weiteren 10 Stunden können noch geringere Mengen einer zweiten, direkt fast reinen Fraktion des Azids in Form langer hellgelber

<sup>1)</sup> Derselbe ist Anfang 1897 abgeschlossen und in der Vierteljahrsschrift der naturforsch. Gesellschaft in Zürich 42, 136 (1897) veröffentlicht. Da eine Versendung an referierende Zeitschriften seinerzeit unterblieb, ist die Arbeit nur ganz wenigen bekannt geworden. Vgl. auch S. 269, Note 3 der folgenden Mitteilung.

<sup>2)</sup> Vgl. die Dissertation von Ottokar Böcking, Zürich 1894, S. 89. Die  $\beta$ -Diazonaphtalinsäure bildet sich unter obigen Bedingungen in spärlicher Menge [vgl. Ber. 30, 1262 (1897)]. Man stellt sie zweckmäßig aus reinem (krystallisiertem) Iso- $\beta$ -naphtyldiazotat durch Oxydation mit  $K_3FeCy_6$  dar. Vgl. die Diss. von Böcking (1894).

Nadeln gesammelt werden. Den in der Mutterlauge verbleibenden Rest mit Äther auszuschütteln, verlohnt kaum.

Aus 10 g Naphtylamin werden reichlich 8 g Naphtochinon-diazid erhalten. Zur Reinigung löst man es unter Zusatz von Tierkohle in kochendem (hochsiedendem) Ligroin, filtriert baldigst von etwas braunem, fest am Boden und an der Wandung sitzendem, halböligen Harz und kühlt schnell ab; das Azid krystallisiert alsdann in prachtvoll glänzenden, gelben Nadeln vom Schmp.  $76^{\circ}$ , der sich bei weiterem Umkrystallisieren aus (kaltem) Benzol-Ligroin nicht ändert. Man kann auch zum Umlösen kochendes Wasser benützen, welches die Substanz in reichlicher Menge beim Erkalten in hell goldgelben, seideglänzenden, haarfeinen Nadeln absetzt, doch ist es ratsam, jedesmal nur kleine Substanzmengen (reagenzglasweise) zu verwenden, da andernfalls erhebliche Zersetzung eintritt.

$\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid<sup>1)</sup> löst sich spielend in Benzol, Äther, Alkohol, leicht in kochendem, viel schwerer in kaltem Ligroin, sehr schwer in kaltem und mäßig leicht in siedendem Wasser. Rauchende Salzsäure nimmt es schon in der Kälte auf mit bräunlich-olivgrüner Farbe und scheidet es auf Wasserezusatz unverändert in Form goldgelber Nadeln wieder ab. Es ist von außerordentlicher Lichtempfindlichkeit<sup>2)</sup>, worauf beim Operieren mit diesem Körper stets Rücksicht zu nehmen ist. Analyse:

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{10}H_6N_4O$ :	I.	II.
C	70,54	70,73	70,64 %
H	3,53	3,98	3,96 „
N	16,48	16,69	16,80 „

#### $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid und Salzsäuregas.

Leitet man einen Salzsäurestrom durch die eisgekühlte, scharf getrocknete Ätherlösung des Azids, so fällt ein eigelber,

<sup>1)</sup> Offenbar identisch mit einer auf anderem Weg von Orton (Chem. Zentralbl. 1903, I, 40) dargestellte Verbindung. Vgl. auch E. Bamberger, der sie schon früher unter dem Namen „Naphtalin-2,1-Diazoxyd“ beschrieben hatte [Ber. 27, 680 (1894)].

<sup>2)</sup> Die goldgelbe Farbe der Krystalle ist nach etwa 10 Minuten dauernder Einwirkung diffusen Tageslichts in Kupferrot übergegangen und der Schmelzpunkt stark erniedrigt. Auch die Lösungen des Azids sind lichtempfindlich.



glänzend krystallinischer Niederschlag eines Chlorhydrats, welches — 2 Stunden im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet — die der Formel  $C_{10}H_8(N_2O)HCl$  entsprechende Zusammensetzung zeigt:

0,1648 g gaben 0,1189 g  $AgCl$ .

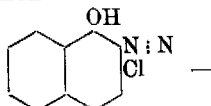
Berechnet für  $C_{10}H_8N_2OCl$ :

Cl 17,19

Gefunden:

17,1 %.

Das Salz — vermutlich



verliert so schnell Salzsäure, daß eine die nämliche Zeit über Kali im Exsiccator getrocknete Substanzprobe nur mehr einen Chlorgehalt von 15% zeigte. Dieser Zerfall in Naphtochinon-diazid und Salzsäure wird auch durch kaltes Wasser bewirkt. Gegenüber alkalischen Phenollösungen verhält sich das Chlorhydrat wie das freie Azid.

#### Reduktion des $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazids.<sup>1)</sup>

3,5 g des mehlfein zerriebenen Azids wurden unter Wasserkühlung in eine Lösung von 25 g Zinnsalz in 40 ccm rauchender Salzsäure unter gutem Rühren allmählich eingetragen; durch Drücken mit dem Spatel ist dafür zu sorgen, daß sich keine Substanzpartikeln der Reduktion entziehen. Unter Einbuße seiner gelben Farbe verwandelt sich das Azid sehr rasch in salzsaures 2-Amino-1-naphtol, welches nach etwa einstündigem Stehen in so reichlicher Menge ausgeschieden ist, daß der Gefäßinhalt einen steifen Brei bildet. Das abgesaugte und gründlich mit Äther gewaschene Salz wird durch Lösen in Wasser, Filtrieren und Zusatz konzentrierter Salzsäure gereinigt und auf diese Weise in Form glänzend weißer Blättchen erhalten, deren Analyse<sup>2)</sup> Herrn Böcking folgende Zahlen ergab:

Berechnet für  $C_{10}H_8(OH)NH_2, HCl$ :

N 7,18

Cl 18,11

Gefunden:

7,04 %

18,15 „

Das Salz zeigte die von Liebermann<sup>3)</sup> für 2-Amino-

<sup>1)</sup> Vgl. die Diss. von O. Böcking, Zürich 1894, S. 80.

<sup>2)</sup> Die Chlorbestimmung ist von Herrn Gansser 1897 ausgeführt.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 211, 55 (1881).

1-naphtol angegebenen Eigenschaften in deutlichster Weise. Neben demselben findet sich  $\alpha$ -Naphtol vor und zwar in dem zur Reinigung des Chlorhydrats verwendeten Äther (vgl. oben). Es wurde durch einmalige Dampfdestillation und Krystallisation aus Wasser in reinem Zustand erhalten. (Auf diesem Wege ist also  $\beta$ -Naphtylamin in  $\alpha$ -Naphtol übergeführt.)

Führt man die Reduktion in der Hitze aus, so verschiebt sich das Mengenverhältnis der beiden Produkte zugunsten des Naphtols.

#### Überführung von 2,1-Aminonaphtol in $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid.

4 g 2-Amino-1-naphtolchlorhydrat, durch Reduktion des Naphtochinondiazids erhalten, wurden in salzsäurehaltigem Wasser bei 0° mit 1,5 g Natriumnitrit versetzt; die sich alsbald unter starker Schaumbildung abscheidenden hellbraunen Flocken wurden nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Stehen abgesaugt, scharf ausgewaschen und im Dunkeln auf Ton getrocknet, wobei sie eine fast schwarze Farbe annehmen. Das Filtrat scheidet bei längerem ( $\frac{3}{4}$  stündigem) Stehen eine weitere Menge ab, die mit obiger vereinigt wird.

Als diese dunkeln, unerquicklichen Massen unter Tierkohlezusatz mit siedendem Ligroin (Schmp. 100—120°) extrahiert wurden, erhielt man eine orangegelbe Lösung, die bei freiwilliger Verdunstung gelbe Krystalle abschied, die sich schon durch ihren Habitus als Naphtochinondiazid charakterisierten. Einmal aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert, bilden sie goldgelbe, seideglänzende Nadeln, welche sämtliche Eigenschaften des genannten Azids in so zweifelloser Weise zeigten, daß Analysen überflüssig waren.

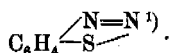
Die von obigen Ausscheidungen abfiltrierte, wäßrige Mutterlauge enthält weitere (geringe) Mengen derselben Substanz, welche — mittels Äther gesammelt — ebenfalls leicht als Diazid zu identifizieren waren.

Die aus Aminonaphtol erhältliche Menge ist äußerst spärlich.

#### $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid und Phosphorpentasulfid.

1 g des ersteren wurde mit 1,3 g des letzteren (dasselbe war für den Versuch frisch dargestellt worden) und 1 g Sand

innig gemischt und auf dem Wasserbad erwärmt. Bei etwa  $70^\circ$  tritt die von lebhafter Gasentwicklung begleitete Reaktion ein, zu deren Vollendung einige Zeit erwärmt wird. Der Kolbeninhalt wird mit Wasser übergossen, etwa 1 Stunde zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs auf dem erhitzten Wasserbad belassen und dann der Dampfdestillation unterworfen. Im Kühlrohr und im Destillat sammeln sich glänzend weiße, verfilzte Nadeln, welche durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser, Ligroin oder konzentrierter Salzsäure unschwer zu reinigen sind. Der bei  $91\text{--}91,5^\circ$  liegende Schmelzpunkt, sowie die übrigen Eigenschaften dieses Körpers beweisen seine Identität mit dem auf anderem Wege von P. Jacobson dargestellten Naphtylendiazosulfid von der Formel:



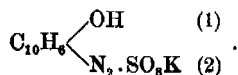
Auch unsere Substanz zeigte beim Erhitzen die vom Entdecker angegebene Eigentümlichkeit einer bei höherer Temperatur eintretenden Gasentwicklung.

0,1016 g gaben 0,1280 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{l} \swarrow \text{N}_2 \\ \searrow \text{S} \end{array}$ :	Gefunden:
S 17,20	17,30 %.

### $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazid und Kaliumsulfid.

Oxynaphtyldiazosulfonsaures Kalium:



1 g Diazid wird mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 3 g käuflichem Kalium sulfurosum erhitzt, bis es klar gelöst ist; beim Abkühlen scheidet sich in reichlicher Menge das in der Überschrift bezeichnete Salz in Form eines glänzend krystallinischen, orangegelben Niederschlags ab, welcher durch Krystallisation aus kochendem Wasser leicht zu reinigen ist.

0,1054 g gaben 0,0870 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{SO}_4\text{K}$ :	Gefunden:
S 11,03	11,33 %.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 277, 260 (1894), wo der Schmp. zu  $89^\circ$  angegeben wird.

Derselbe Körper entsteht bei Anwendung der technischen Kaliumbisulfidlösung, welche übrigens ein Operieren mit nicht zu großen Mengen ratsam erscheinen läßt; wir fanden es zweckmäßig, für jeden Versuch nur etwa 0,2 g Azid zu benutzen. Die zunächst entstehende, tiefrote Lösung setzt das Diazosulfonat sehr bald — noch während des Erhitzens — in glänzenden Nadelchen ab, welche die Flüssigkeit nach dem Erkalten breiartig erfüllen.

0,1378 g gaben 0,1108 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{SO}_4\text{K}$ :

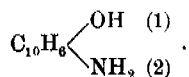
S 11,03

Gefunden:

11,04 %.

Das 1-Naphtol-2-diazosulfonsaure Kalium löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser und leicht in Alkalien. Eisenchlorid bewirkt in der verdünnt-wäßrigen Lösung eine dunkelrote Färbung, in konzentrierterer Lösung Ausscheidung rotbrauner Flocken.

Durch Reduktion des Sulfonats entsteht 2-Amino-1-naphtol:



Läßt man das Salz, in Eisessig suspendiert, in der Kälte mehrere Stunden in Berührung mit Stanniol, so tritt vollständige Entfärbung ein. Der (erst mit Natron, zum Schluß) mit Soda alkalisierten Lösung wird durch Äther ein Körper entzogen, welcher sämtliche von Liebermann<sup>1)</sup> angegebenen Eigenschaften des  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -naphtols zeigt. Herr Dr. Kraus oxydierte ihn mit Bichromat und Schwefelsäure und erhielt  $\alpha, \alpha$ -Dinaphtyl- $\beta$ -dichinon<sup>2)</sup>, welches er durch Überführung in das in metallglänzenden, dunkelroten Blättchen vom Schmp. 248—250° krystallisierende Tetranilid<sup>3)</sup> charakterisierte.

#### Verhalten des $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -diazids gegen Schwefelsäure. 1,4-Naphtohydrochinon.

Um 1,4-Naphtohydrochinon in reinem Zustand isolieren zu können, muß sowohl die Menge des zu verwendenden Diazids

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 211, 55 (1881).

<sup>2)</sup> Ber. 19, 2483 (1886).

<sup>3)</sup> Ebenda 17, 3022 (1884).

als auch die Menge und Konzentration der Säure richtig bemessen werden. Folgende Vorschrift ist empfehlenswert:

Portionen von je etwa 0,1 g Naphtochinondiazid werden im Reagenzrohr mit 15–20 ccm Schwefelsäure (1 Vol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 2 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ ) zunächst schwach erwärmt und dann, nachdem die lebhaft Stickstoffentwicklung fast aufgehört hat, stärker gekocht, was die Ausscheidung violetter Flocken zur Folge hat. Die durch Glaswolle filtrierte, heiße Lösung setzt beim Erkalten verfilzte, weiße Nadelchen ab, welche — aus siedendem Benzol und Ligroin umkrystallisiert — den konstanten Schmp.  $173^\circ$  und alle sonstigen Eigenschaften des 1,4-Dioxy-naphtalins zeigen.

0,1078 g gaben 0,2964 g  $\text{CO}_2$  und 0,0484 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})_2$ :

C	75
H	5

Gefunden:

74,98 %
4,99 „ .

Kochende Eisenchloridlösung verwandelt es in  $\alpha$ -Naphtochinon, das nach einmaliger Dampfdestillation in reinem Zustand vorlag.

Da die Bildung des 1,4-Dioxy-naphtalins aus 2,1-Naphtochinondiazid recht unerwartet ist<sup>1)</sup>, haben wir die Identität des weiteren dadurch festgestellt, daß wir es durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in 1,4-Diacetyl-naphtohydrochinon überführten — glitzernde, weiße Nadelchen, welche alle für diesen Körper von Korn<sup>2)</sup> angegebenen Eigenschaften aufwiesen.

Die bereits erwähnten, durch Filtration entfernten Flocken verdanken ihre Entstehung wahrscheinlich der Einwirkung heißer Schwefelsäure auf 1,4-Naphtohydrochinon und dürften das von Korn beschriebene Dinaphtyldihydrochinon darstellen. Als wir jenes Nebenprodukt über Zinkstaub destillierten, erhielten wir tatsächlich eine aus erkaltendem Alkohol in perlmutterglänzenden, weißen Blättchen krystallisierende Substanz, die den dem  $\beta$ , $\beta$ -Dinaphtyl<sup>3)</sup> eigenen Schmp. von  $187^\circ$  zeigte.

<sup>1)</sup> Vgl. übrigens Bamberger und Kitschelt, Ber. 23, 880 (1890).

<sup>2)</sup> Ebenda 17, 3025 (1884).

<sup>3)</sup> Ebenda 3026 (1884).

**Anhang: Über Böhmers Dibromchinondiazide.**Von **Emil Kraus**.

Durch Bromierung von p-Diazophenolsalzen erhielt Böhmer<sup>1)</sup> ein Dibromchinondiazid  $O: \text{C}_6\text{H}_2(\text{Br})_2 : \text{N}_2$  vom Ver-

puffungspunkt 137°. Reduktionsmittel verwandeln es in ein Dibromaminophenol  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{Br})_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{OH}$ , aus dem nach Böhmer durch Diazotierung ein mit obigem isomeres Dibromchinondiazid vom Zersetzungspunkt 145° hervorgeht.

Da diese Isomerie Bedenken erregte, ließ ich (Bamberger) die Angaben Böhmers durch Herrn Dr. Kraus nachprüfen. Er konnte sie nicht bestätigen. Beide Azide — genau nach den Angaben des Entdeckers dargestellt — erwiesen sich nach sorgfältiger Reinigung identisch. Der von Böhmer gefundene Schmelzpunktsunterschied dürfte auf ungenügender Reinheit seiner Präparate beruhen.

Die Chinonazide — das durch Bromierung und das durch Diazotierung erhaltene — verpuffen, im gleichen Bad erhitzt, bei derselben Temperatur, nämlich — je nach dem Erhitzungstempo — bei 145—154°. Auch im Übrigen besteht völlige Identität. Alkalische Lösungen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, Resorcin..., ferner eisessigsäures  $\alpha$ -Naphthylamin erzeugen augenblicklich intensive Färbungen.

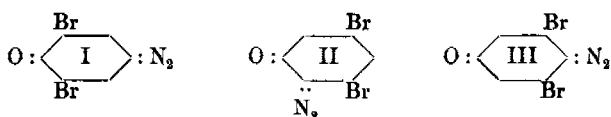
Das durch Bromierung von salzsaurem Diazophenol erhaltene Präparat enthielt 57,44% Brom, während sich 57,54 berechnen.

Die Diazotierung des in Alkohol gelösten salzsauren Dibromaminophenols wurde sowohl nach Böhmers Vorschrift mit salpetriger Säure als auch mit Amylnitrit ausgeführt.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. 24, 449. Merte, Diss. Marburg 1895.

<sup>2)</sup> Die irrtümliche Schmelzpunktsangabe Böhmers ist inzwischen für das durch Bromierung von Diazophenol erhaltene Chinondiazid auch von Hantzsch-Davidson [(Ber. 29, 1531 (1896))] korrigiert worden. Der Isomeriefrage scheinen diese Forscher nicht nachgegangen zu sein.

Somit sind nur 3 Dibromchinondiazide bekannt:



Böhmer      Bamberger u. Kraus      Silberstein.

Die Struktur ergibt sich eindeutig aus den einschlägigen Arbeiten<sup>1)</sup> — diejenige des von Böhmer dargestellten insbesondere aus folgenden Tatsachen: Es wird durch Brom-

wasserstoff und Kupfer in Tribromphenol  $\text{HO} \begin{array}{c} \text{Br} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \end{array} \text{Br}$  übergeführt, das identisch ist mit dem durch Bromierung erhältlichen symmetrischen Tribromphenol.<sup>2)</sup> Alkohol und Kupferpulver reduzieren es zu dem ebenfalls auf dem Wege direkter

Bromierung entstehenden Dibromphenol  $\text{HO} \begin{array}{c} \text{Br} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \end{array} \text{H}$ <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Bamberger u. Kraus, Vierteljahresschrift der naturforsch. Ges. in Zürich 44, 257 (1899); s. auch: Ber. 39, 4248 (1906); 45, 2058 (1912). Orton, zitiert Ber. 39, 4248 (1906). Silberstein, Dies. Journ. 27, 108.

<sup>2)</sup> Böhmer, Dies. Journ. 24, 449; Merte, Diss. Marburg 1895.

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium des eidgen. Polytechnikums 1897.