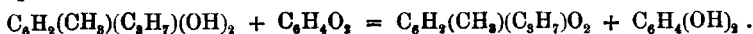


370 Grossmann: Einw. der drei isom. Aminophenole etc.
können. Diese Ansicht gilt für das Monochlorchinhydron, da die Reaktion



umkehrbar ist. Für die meisten in dieser Arbeit hergestellten gemischten Chinhydronen gilt sie jedoch nicht, da die entsprechenden Reaktionen nicht umkehrbar sind, z. B.



Diese Reaktion verläuft nur im Sinne der Gleichung und nicht umgekehrt. Auch zeigen die einzelnen Chinhydronen unter dem Mikroskope ein durchaus einheitliches Gepräge, und man kann sich ihrer zu qualitativen mikrochemischen Analysen¹⁾ auf das beste bedienen.

Über die Einwirkung der drei isomeren Aminophenole auf α -Naphtochinon;

von

Emil Grossmann.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Chem. Technologie organ. Stoffe
d. k. k. Techn. Hochschule in Wien.]

Wie aus der vorhandenen Literatur über die Reaktion zwischen Aminen und Chinonen der Naphtalinreihe zu entnehmen ist, führt die Einwirkung zumeist zu den wohl charakterisierten Anilidochinonen.

Die Arbeiten von Plimpton²⁾, Elsbach³⁾, Leicester⁴⁾, Balzer⁵⁾, Zincke-Kegel⁶⁾, Liebermann und Schlossberg, Miller, Hughes, Meldola⁷⁾, Kronfeld⁸⁾ und Hauschka⁹⁾, in welchen die verschiedensten Aminbasen mit α -Naphtochinon, sowie mit dessen Halogen-, Oxy- und Amino-derivaten in Reaktion gebracht wurden, führen zu den über-

¹⁾ Vgl. H. Behrens, *Mikrochemische Analyse organ. Verb.*, 1895. Erstes Heft.

²⁾ Ber. 12, 1645.

³⁾ Ber. 15, 690, 1810.

⁴⁾ Ber. 23, 1797, 2797.

⁵⁾ Ber. 14, 1901.

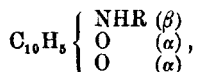
⁶⁾ Ber. 21, 1039.

⁷⁾ Ber. 32, 2101.

⁸⁾ Ber. 17, 715.

⁹⁾ Dies. Journ. [2] 90, 447.

einstimmenden Resultaten in der Entstehung von Monaniliden vom Typus



wo im Chinonkern ein Wasserstoffatom durch den Aminrest substituiert ist. In der Naphtalinreihe sind bisher nur vereinzelte Fälle einer Anilbildung und zwar in der β -Naphtochinonreihe bekannt, ebenso Anilidonaphtochinonanile, wo also ein primäres Amin in der Weise auf das Naphtochinon einwirkt, daß die Aminogruppe mit dem Chinonsauerstoff in Reaktion tritt, im zweiten Falle, der Anilidoanilbildung, zwei Moleküle Amin in zweifacher Weise einwirken.

In der α -Naphtochinonreihe sind also nur Monanilide bekannt; da der Aminrest nur die 2- oder 3-Stellung ersetzen kann, andererseits aber bisher bei der Bildung von Dianiliden in der Benzochinonreihe die zweifache Substituierung nur bei unbesetzter p-Stellung erfolge, so scheint ein zweifacher Eintritt von Aminresten in der o-Stellung auch im Naphtochinon ausgeschlossen.

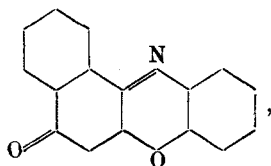
Meine Aufgabe sollte es nun sein, die drei isomeren Aminophenole auf α -Naphtochinon einwirken zu lassen. Mit Rücksicht auf die oben erwähnte Eigenschaft des α -Naphtochinons führte ich meine Versuche in alkoholischer Lösung mit dem Verhältnis der Komponenten 2 Mol. α -Naphtochinon und 1 Mol. Aminophenol durch. Es tritt je 1 Mol. Chinon mit je einem Molekül Aminophenol unter Bildung des Monanilids zusammen, während das zweite angewandte Chinonmolekül als Oxydationsmittel dient.

Zincke und Hebebrand¹⁾ haben in einer Arbeit „zur weiteren Charakterisierung der Chinone“, die Einwirkung von Aminophenolen auf Benzochinon ausgedehnt. Sie kamen zu dem Ergebnis, wenn die Aminogruppe und die Hydroxylgruppe im Aminophenol in p- oder m-Stellung stehen, die Dianilidobenzochinone entstehen, hingegen bei o-Stellung dieser Gruppen das Benzochinon auf das Aminophenol oxydierend wirkt unter Bildung von Basen, in welchen mehrere Moleküle Aminophenol, sowohl unter Beteiligung der Aminogruppe, als auch

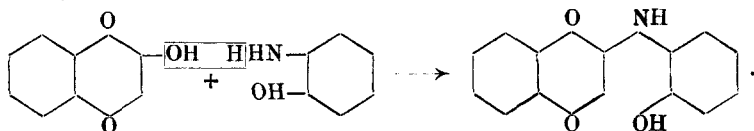
¹⁾ Ann. Chem. 226, 60.

der Hydroxylgruppe zu einem mehrfachen Ringkomplex oxydiert werden. Ich erhielt bei meinen Versuchen durchwegs mit allen drei Isomeren des Aminophenols Oxyanilido- α -naphtochinone, also ebenso auch beim o-Aminophenol, da das α -Naphtochinon gegen o-Aminophenol geringer oxydierend wirkt, als das Benzochinon, welches in diesem Falle die Anilidbildung verhindert.

Kehrmann¹⁾, welcher bei der Einwirkung von β -Oxy- α -naphtochinon auf o-Aminophenol in essigsaurer Lösung zu dem α -Naphtophenoxazon



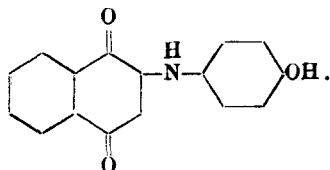
gelangte, führt an, daß bei Durchführung der Reaktion in alkoholischer Lösung gleichzeitig eine Substanz daneben entstehe, die dem Anilid entspreche, welche durch Wasseraustritt aus β -Oxy- α -naphtochinon und o-Aminophenol entsteht:



Die von mir bei meinen Versuchen erhaltenen Oxyanilido- α -naphtochinone sind im allgemeinen schön krystallisierende Substanzen, welche sich in bezug auf Löslichkeit, Aussehen, Farbe und chemisches Verhalten ziemlich gleichen. Sie tragen vermöge der enthaltenden Hydroxylgruppe den Typus eines Phenols.

Experimenteller Teil.

p-Oxy-2-anilido- α -naphtochinon,



¹⁾ Ber. 28, 354.

Es wurden die heißen, alkoholischen Lösungen von α -Naphtochinon und p-Aminophenol im Verhältnis 2 Mol. zu 1 Mol. vereinigt, wodurch eine tiefe Rotfärbung entstand. Die Lösung wurde zur Vervollständigung der Reaktion mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, daselbst langsam erkalten gelassen, wobei sich eine krystallinische, rot gefärbte Masse abschied. Dieselbe wurde abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos durchging, weiter mit warmem Petroläther, dann mit Alkohol-Äther überdeckt. Der Niederschlag wurde in heißem Alkohol wieder gelöst und durch Abkühlen umkrystallisiert, wobei das Anilidochinon rein, einheitlich in schönen dunkelroten Nadeln erhalten wurde, die nach dem Trocknen über konz. Schwefelsäure im Vakuum der Analyse unterworfen wurden. Aus Nitrobenzol umkrystallisiert, erhielt ich rote, sich fächerartig vereinende Krystallnadeln. Schmp. 225°.

Das Anilid ist in Wasser und Petroläther unlöslich, in Benzol, Äther, Alkohol, Nitrobenzol, Aceton, Chloroform ziemlich löslich, leicht löslich in Eisessig, Essigäther und Pyridin. In wäßrigen Alkalien, Ammoniak und Alkalikarbonaten wird es mit schön azurblauer Farbe gelöst, von konz. Säuren mit kirschroter Farbe. Gegen Reduktionsmittel, wie schwefelige Säure, Zinnchlorür, Titanchlorür, verhält sich das Anilid wie ein Farbstoff, indem sich bei der Reduktion der Leukokörper desselben zu bilden scheint, unter Aufhebung der chinoiden Bindung. An der Luft kehrt die ursprüngliche Rotfärbung bald wieder zurück. Es gelang mir nicht, die Leukoverbindung zu isolieren, wegen der großen Löslichkeit, ferner wegen der leichten Rückoxydation.

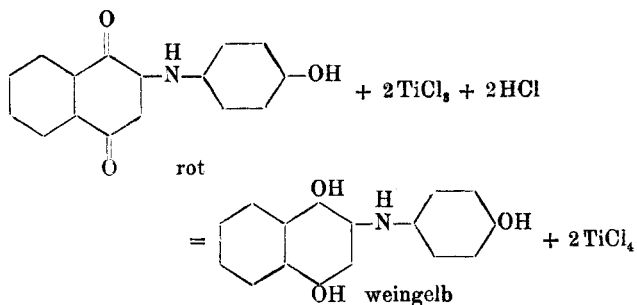
Analyse der durch Umkrystallisation gereinigten Nadeln.

- I. 0,1204 g gaben 0,3201 g CO₂ und 0,0457 g H₂O.
 II. 0,1101 g gaben 0,2926 g CO₂ und 0,0420 g H₂O.
 III. 0,1088 g gaben 5,2 ccm N bei 18° und 744 mm.

Berechnet für		Gefunden:		
C ₁₆ H ₁₁ NO ₃ :		I.	II.	III.
C	72,45	72,50	72,48	— %
H	4,15	4,24	4,26	— „
N	5,28	—	—	5,37 „

Zur Analyse verwendete ich auch die Überführung des chinoiden Körpers in seine Leukoverbindung durch Reduktion

mit einer salzsauren Titanchlortürlösung nach der Methode von Knecht und Hibbert¹⁾, welche auf Naphtochinon gestellt ist und so die dem Anilid entsprechende Naphtochinonmenge ergab. Um den Endpunkt der Titration deutlich wahrzunehmen, verwendete ich als Indikator Saffrarin E. Die Reduktion erfolgt nach der Gleichung:



- I. 0,1047 g Anilid, in Alkohol gelöst, verbrauchten 13,3 ccm TiCl_3 -Lösung vom Titer 0,004666, bezogen auf Naphtochinon.
 II. 0,0760 g verbrauchten 8,9 ccm TiCl_3 -Lösung vom Titer 0,005039.

	Berechnet für		Gefunden:
	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_3$:		I. II.
Naphtochinon	59,6		59,3 59,8 %

Ich verwendete bei all meinen Versuchen als Lösungsmittel Alkohol und nicht Wasser, da die beiden Komponenten im letzteren schwer löslich sind, und da voraussichtlich in beiden Fällen ein und dasselbe Produkt resultiert und nicht wie in der Benzochinonreihe Mono- und Disubstitutionsprodukte entstehen, von welchen erstere in Alkohol gewöhnlich löslich sind, hingegen letztere, die sich gleichzeitig gebildet haben, ausfallen.

Ich führte doch auch den Versuch in wäßriger Lösung durch; die Reaktion verlief aber äußerst träge, indem erst nach ca. 2 Monaten eine hinreichende Menge rotbrauner Flocken ausgefallen war. Ich benutzte diesen zweimonatigen Versuch in wäßriger Lösung auch zur quantitativen Bestimmung der Anfangs- und Endprodukte, um den quantitativen Reaktionsverlauf kennen zu lernen.

2,781 g α -Naphtochinon wurden in 1000 ccm, und 1 g p-Aminophenol in 200 ccm heißem Wasser gelöst, die Lösungen

¹⁾ Ber. 43, 3455.

wurden vereinigt und an einem dunklen Ort stehen gelassen. Die Flüssigkeit trübte sich nach einigen Tagen und nach ungefähr 2 Monaten wurden die ausgeschiedenen, rotbraunen Flocken abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und mit mit Alkohol-Äther überdeckt.

Die Ausbeute an Anilid betrug 1,39 g.

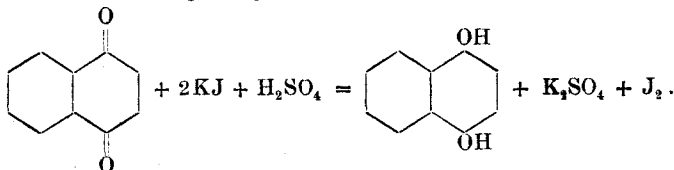
Die Flocken wurden in genau 100 ccm Alkohol gelöst und in 10 ccm Lösung davon durch Titration mit Titanlösung der Gehalt an Anilid bestimmt.

10 ccm verbrauchten 20,25 ccm TiCl_3 -Lösung vom Titer 0,0040879.

Dies entspricht 0,082779 g Naphtochinon, d. i. 0,1394 g Anilid,
in 100 ccm 1,394 g „ .

Das Filtrat samt Waschwasser, welches noch gelb gefärbt war, füllte ich auf 2000 ccm auf und bestimmte in aliquoten Teilen durch Titration das noch enthaltene α -Naphtochinon, andererseits das entstandene α -Naphtohydrochinon.

Das Naphtochinon wurde nach Willstätter und Majina¹⁾ auf jodometrischem Wege bestimmt, indem in saurer Lösung die Menge freies Jod bestimmt wurde, welche durch das Chinon nach der Gleichung freigemacht wird:



100 ccm des Filtrates wurden mit einigen Kubikzentimeter einer 30prozent. Jodkaliumlösung versetzt, angesäuert und das freiwerdende Jod mit Natriumthiosulfat bestimmt.

100 ccm benötigten 6,7 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

(1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$... 0,01348 g J ... 0,008385 g Naphtochinon, 1 g Naphtochinon = 1,8076 g Jod).

Das entspricht 0,05617 g Naphtochinon,
in 2000 ccm 1,124 g „ .

In weiteren 100 ccm wurde das Naphtochinon durch Titration mit TiCl_3 -Lösung ermittelt.

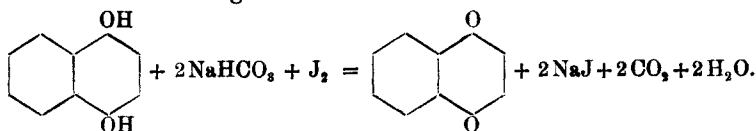
100 ccm verbrauchten 13,8 ccm TiCl_3 -Lösung vom Titer 0,0040879.

Das entspricht 0,05641 g Naphtochinon,
in 2000 ccm 1,128 g „ .

¹⁾ Ber. 43, 1174.

376 Grossmann: Einw. der drei isom. Aminophenole etc.

Die Bestimmung des Napthohydrochinons erfolgte jodometrisch nach Wieland¹⁾ in hydrocarbonatalkalischer Lösung nach der Gleichung:



100 ccm des Filtrats wurden mit NaHCO_3 versetzt und bis zur beginnenden Bläuung der mit Stärkekleister versetzten Lösung Jodlösung zufließen gelassen (Tüpfelprobe).

100 ccm brauchten 5,6 ccm J-Lösung (1 ccm = 0,007472 g Napthohydrochinon).

Das entspricht . . 0,04184 g Napthohydrochinon,
in 2000 ccm . . . 0,8368 g

Ferner wurden weitere 100 ccm mit Zink und Schwefelsäure reduziert, vom Zink abfiltriert, dann mit einem Überschuß von NaHCO_3 versetzt und schließlich das Gesamthydrochinon auf gleiche Weise durch Oxydation mit Jodlösung ermittelt.

100 ccm brauchten 13,2 ccm J-Lösung (1 ccm = 0,007472 g Napthohydrochinon).

Das entspricht . . 0,09883 g Napthohydrochinon,
in 2000 ccm . . . 1,976 g

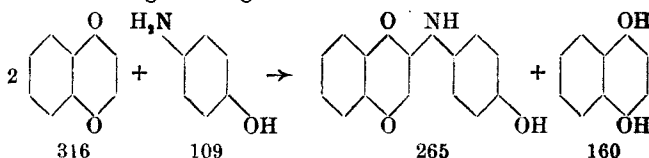
Sämtliche Titrationen wurden im Kohlensäurestrom ausgeführt.

Im Filtrat wurden gefunden:

α -Naphtochinon	1,126 g	das entspr. 1,1547 g Napthohydrochinon,
α -Napthohydrochinon	0,8368 g	0,8368 g
Gesamthydrochinon	1,976 g	Summe 1,9916 g Napthohydrochinon.

Eingewogenenes Naphtochinon	. . .	2,781 g
unverändertes	„ . . .	1,126 g
reagiertes	„ . . .	1,655 g.

Die Reaktionsgleichung lautet nun:



Berechnet:	1,655	1,3927	0,84 g
Gefunden:	1,655	1,394	0,836 „
Naphtochinon berechnet für Ausbeute	. . .	1,39	0,84 „

¹⁾ Ber. 43, 715, 716.

Aus der Reaktionsgleichung ist zu ersehen, daß also ein Molekül Naphtochinon sich mit einem Molekül Aminophenol vereinigt zu einem Monanilid, während das zweite Chinonmolekül die Rolle des Oxydationsmittels spielt, indem es die zwei freiwerdenden Wasserstoffatome bindet und gleichzeitig in 1,4-Dioxynaphtalin übergeht. Ich versuchte, das oxydierende Chinonmolekül durch ein anderes Oxydationsmittel, wie Wasserstoffsuperoxyd zu ersetzen, erzielte aber keinen Erfolg, da dasselbe auf das Aminophenol noch weiter oxydierend wirksam zu sein scheint und pechartige Massen bei einem solchen Versuche resultierten.

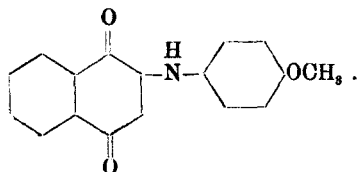
Ich versuchte nun, einige Derivate des p-Oxyanilido- α -naphtochinons, seinem Phenolcharakter entsprechend, darzustellen und zwar vor allem Phenolate. Ich stieß aber auf Schwierigkeiten, welche vorerst in der geringen Acidität dieser Phenole ihren Grund haben dürften, indem nämlich die salzbildende Eigenschaft der Hydroxylgruppe durch die Basizität der Amidgruppe zurückgedrängt erscheint. Ein weiterer Grund ist die Unlöslichkeit des Phenols in Wasser bzw. in wäßrigen Lösungen der Basen. Ich versetzte die alkoholische Lösung des Anilids mit der genau berechneten Menge alkoholischer Kalilauge; die Lösung färbte sich schön azurblau; beim Eindampfen im Vakuum hinterblieb ein blaues, amorphes Pulver, welches an der Luft sehr unbeständig ist. Die Lösung des Pulvers in Alkohol zeigt die gleiche Rotfärbung wie das Anilid. Alle weiteren Versuche, durch doppelte Umsetzung mit Schwermetallbasen zu anderen Phenolaten zu gelangen, erschienen ergebnislos. Weiter versuchte ich den Hydroxylwasserstoff durch Alkylreste zu ersetzen, um Äther des Oxyanilidonaphtochinons herzustellen.

Eine „saure Ätherifikation“ ist mangels eines stark sauren Charakters der Verbindung undurchführbar, andererseits war eine doppelte Umsetzung von Phenolaten mit Halogenalkylen nicht möglich wegen der Schwierigkeit, jene herzustellen, und außerdem ist im Molekül des Anilids noch ein ebenso durch Alkyl ersetzbares Imidwasserstoffatom vorhanden. Ich versuchte die alkoholisch-alkalische Lösung des Anilids mit Dimethylsulfat zur Umsetzung zu bringen, erhielt aber, wie im mikroskopischen Bilde des Reaktionsproduktes zu ersehen war,

ein Gemisch zweier Körper, schöne rotglänzende Nadeln, den später auf anderem Wege dargestellten Methyläther, und dunkelviolette Härchen, möglicherweise des mit dem Methylrest am Stickstoff gebundenen Körpers, welche nebeneinander entstanden sein dürften.

Um nun ein reines Produkt der Äther der Oxyanilido-naphtochinone zu erhalten, blieb mir nur der Weg übrig, das Chinon mit den entsprechenden Äthern des Aminophenols, dem Anisidin und Phenetidin in Reaktion zu bringen.

Methyläther des p-Oxyanilido- α -naphtochinons,



Die heißen Lösungen von 3,16 g α -Naphtochinon und 1,23 g p-Anisidin in Alkohol wurden unter Zugabe von etwas Eisessig vereinigt und die sich sofort schön rot färbende Lösung wurde einige Stunden lang gekocht. Beim langsamen Abkühlen hatte sich eine funkelnde Krystallmasse abgesetzt, die nach dem Waschen mit heißem Wasser, zur Entfernung des bei der Reaktion entstandenen α -Hydronaphtochinons, dann mit Petroläther und mit Äther überdeckt und getrocknet wurde.

Zur Reinigung krystallisierte ich den Äther nochmals aus Alkohol um, worauf die Analyse folgende Werte gab:

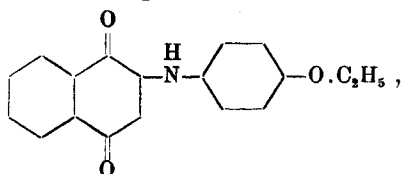
- I. 0,0814 g gaben 0,2184 g CO_2 und 0,0344 g H_2O .
- II. 0,0947 g gaben 4,3 ccm N bei 14° und 750 mm.
- III. a) 0,0462 g, in Alkohol gelöst, verbrauchten 5 ccm TiCl_3 -Lösung.
b) 0,0694 g, in Alkohol gelöst, verbrauchten 7,8 ccm TiCl_3 -Lösung vom Titer 0,005039, bezogen auf α -Naphtochinon.

Berechnet für	Gefunden:			
$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_3)$:	I.	II.	III a.	III b.
C 73,12	73,17	—	—	— %
H 4,66	4,72	—	—	— „
N 5,02	—	5,24	—	— „
Naphtochinon 56,63	—	—	56,71	56,72 „

Der Methyläther bildet prächtig feurig leuchtende, gedrungene Nadeln vom Schmp. 158° ; er ist ziemlich löslich in

allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit schön roter Farbe, ausgenommen in Wasser und Petroläther. Von wäßriger Lauge, sowie Carbonaten und Ammoniak wird er nicht angegriffen; alkoholische Lauge löst den Äther mit blauvioletter Farbe, während Carbonate und Ammoniak auch die alkoholische Phenolätherlösung unverändert lassen. Gegen Reduktionsmittel, sowie gegen konz. Schwefel- und Salzsäure zeigt der Methyläther das gleiche Verhalten, wie die Grundsubstanz.

Der entsprechende Äthyläther des p-Oxyanilido- α -naphtochinons,



wurde ebenfalls erhalten durch Kochen der alkoholischen Lösung der beiden Komponenten α -Naphtochinon und p-Phenetidin im Verhältnis 2:1, aus der er sich beim Abkühlen als schöner, roter, krystallinischer Niederschlag absetzte, der nach dem Waschen aus heißem Alkohol umkrystallisiert wurde. Dieser Äther bildet tiefrote, pfeilspitzartige Nadeln, welche nach dem Trocknen im Vakuum über konz. Schwefelsäure der Analyse unterworfen wurden. Die Ausbeute betrug 90% der theoretisch berechneten.

Die Löslichkeit des Phenoläthyläthers ist die gleiche, wie beim Methyläther. Schmp. 264°. Kalilauge greift den Äther nur in alkoholischer Lösung an, dieselbe mit rotvioletter Farbe verändernd; Ammoniak bewirkt den Farbenwechsel nur im geringen Maße. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit kirschroter Farbe, beim Verdünnen fallen rotviolette Flocken aus.

0,1430 g gaben 0,3863 g CO_2 und 0,0663 g H_2O .

0,1018 g gaben 4,4 ccm N bei 14° und 736 mm.

0,0608 g brauchten zur Reduktion 7 ccm TiCl_3 -Lösung (1 ccm TiCl_3 = 0,004666 g Naphtochinon). Farbumschlag von Rot in Weingelb.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)$: Gefunden:

C	73,72	73,67 %
H	5,12	5,19 „
N	4,78	4,90 „
Naphtochinon	53,92	53,72 „

Acetylderivat des p-Oxyanilido- α -naphtochinons.

Ich versuchte, den Essigsäurerest in die Phenolgruppe einzuführen durch Behandlung des p-Oxyanilido- α -naphtochinons mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in der Kälte.

Thiele¹⁾, welcher durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure auf α -Naphtochinon ein Trioxynaphtalintriacetat erhielt, fand, daß aber bei der Acetylierung von Oxychinon nur ein Essigsäurerest, und zwar in die Oxygruppe eintritt und bewies noch weiter, daß eine Hydroxylgruppe am Kern oder in der Seitenkette bewirke, daß die Acetylierung mit der Bildung eines Monoacetates stattfindet. Hauschka²⁾ fand, daß die Imidgruppe ebenso eine Triacetatbildung verhindere.

0,6 g p-Oxy-2-anilido- α -naphtochinon wurden in überschüssiges Essigsäureanhydrid gebracht und unter Kühlung und Umrühren einige Kubikzentimeter konz. Schwefelsäure hinzugefügt. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Lösung in kaltes Wasser gegossen, wobei das acetylierte Produkt in hellroten Flocken ausfiel. Dieselben wurden abfiltriert, bis zur Säurefreiheit mit Wasser, dann mit Äther-Alkohol gewaschen und getrocknet. Da das Anilidochinon aber außer dem phenolischen Hydroxylwasserstoff noch ein freies ersetzbares Imidwasserstoffatom enthält, ist die Möglichkeit vorhanden, daß letzteres ebenfalls durch den Acylrest ersetzt werden kann und ein Diacetylprodukt entstehen kann mit je einer Acetylgruppe am Phenolsauerstoff und am Stickstoff gebunden.

Da die Werte für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff des Mono- und Diacetylproduktes nicht allzusehr verschieden sind, mußte ich zur verlässlichen Analyse der erhaltenen Substanz außer der Elementaranalyse auch eine quantitative Acetylgruppenbestimmung durchführen.

- I. 0,1080 g gaben 0,2718 g CO₂ und 0,0418 g H₂O.
- II. 0,0648 g gaben 2,3 ccm N bei 15° und 756 mm.
- III. 0,0594 g, in Eisessig gelöst, verbrauchten 6,6 ccm TiCl₃-Lösung vom Titer 0,004089. Farbumschlag: Rot-Grün.

¹⁾ Ann. Chem. 311, 341.

²⁾ Dies. Journ. [2] 90, 461.

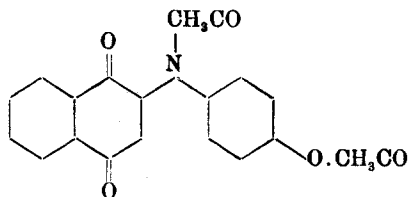
IV. 0,1183 g wurden mit 10,1 ccm alkoholischer Kalilauge versetzt und auf dem Wasserbade verseift. (1 ccm alkoholische Lauge = 0,01867 g KOH.) Nach dem Erkalten wurde der Überschuß von Lauge mit titrierter Salzsäure ermittelt. Bei der Titration ersetzt das Anilid die Rolle des Indikators, da die Farbe der Lösung in Alkali von Blau bei Säureüberschuß in Rot übergeht. Es wurden 25,7 ccm Salzsäure vom Titer 0,003757 verbraucht.

1 ccm HCl	0,003757 g HCl
1 ccm KOH	0,012172 g HCl
1 ccm KOH	0,01867 g KOH.
10,1 ccm alkohol. KOH angewandt . .	0,188608 g KOH
25,7 ccm HCl, überschüssiges	-0,150286 g „
zur Verseifung benötigt	0,038322 g KOH.
0,1183 g Anilid entspr. 0,038322 g KOH . .	0,041059 g Essigsäure
	= 34,70 % „ .

Die Analyse ergab folgende Werte:

	Berechnet für	Gefunden:			
	$C_{20}H_{15}NO_5$:	I.	II.	III.	IV.
C	68,77	68,59	—	—	— %
H	4,29	4,32	—	—	— „
N	4,01	—	4,11	—	— „
Naphtochinon	45,27	—	—	45,43	— „
Essigsäure	34,38	—	—	—	34,70 „ .

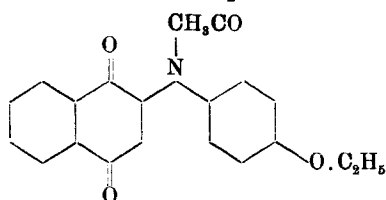
Wie die Gesamtanalyse zeigt, wurde eine Diacetylverbindung erhalten, der folgende Konstitutionsformel zukommt:



Die Acetylverbindung bildet ein ziegelrotes Pulver, im mikroskopischen Bilde zeigt es sich als rote, stäbchenartige Nadeln; Schmp. 170°. In Wasser und Petroläther ist die Acetylverbindung vollkommen unlöslich, schwer löslich ist sie in Alkohol, Äther, mit hellgelber Farbe löslich in Aceton, Essigäther, in Eisessig und Chloroform mit orangeroter Farbe. Konzentrierte Schwefel- und Salzsäure lösen sie mit kirschroter Farbe, ebenso Salpetersäure; beim Kochen wird die Lösung jedoch gelb, was auf Zerstörung deutet. Wäßrige Kalilauge verändert sie in der Kälte nicht, in der Wärme

löst sie sich schmutziggrün, schließlich braun auf. Alkoholische Kalilauge hingegen löst die Acetylverbindung mit schön blauer Farbe. Gegen Reduktionsmittel ist sie ebenso empfindlich, wie die übrigen Anilide; nur bei TiCl_3 -Lösung als Reduktionsmittel äußert sich der Farbumschlag von Rot in Grün.

p-Oxy-2-acetanilido- α -naphtochinonäthyläther,



Zum Nachweis, daß bei besetzter Hydroxylgruppe der Essigsäurerest den an den Imidstickstoff gebundenen Wasserstoff ersetzt, versuchte ich den p-Oxyanilido- α -naphtochinonäthyläther zu acetylieren.

0,4 g des p-Äthyläthers wurden in gleicher Weise mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure behandelt. Beim Eingießen der Lösung in kaltes Wasser fielen dunkelrote Flocken aus, die gewaschen und getrocknet bei der Analyse folgende Werte ergaben:

0,1056 g gaben 0,2768 g CO_2 und 0,0482 g H_2O .

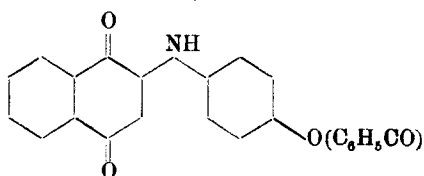
0,1320 g gaben 5 ccm N bei 18° und 750 mm.

0,0502 g, in Eisessig gelöst, verbrauchten 4,9 ccm TiCl_3 -Lösung vom Titer 0,004827. Farbumschlag: Rot-Grün.

Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_4$:		Gefunden:
C	71,64	71,48 %
H	5,07	5,11 „
N	4,17	4,28 „
Naphtochinon	47,16	47,11 „

Das Acetylderivat dieses Äthers ist ein dunkles, himbeerrotes Pulver vom Schmp. 175° , dessen krystallinische Struktur im vergrößerten Bilde erkennbar ist. Es ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, Äther, leicht löslich in Eisessig. Wäßrige Lauge verändert nicht, erst auf Alkoholzusatz entsteht eine schöne blaue Färbung. Die Einwirkung von Schwefel-Säure und von Reduktionsmitteln gibt gleiche Resultate, wie bei der vorigen Verbindung.

Benzoylderivat,



Zur Benzoylierung des p-Oxyanilido- α -naphtochinons verwendete ich die Einhornsche¹⁾ Methode der Veresterung von Phenolen unter Anwendung von Pyridin und Benzoylchlorid. 0,5 g p-Oxy-2-anilido- α -naphtochinon wurden in Pyridin gelöst und dann unter Eiskühlung Benzoylchlorid zuffießen gelassen. Das Gemisch blieb 6—8 Stunden lang stehen, während welcher Zeit sich die Lösung dunkelrot färbte. Dann wurden einige Kubikzentimeter konz. Schwefelsäure zugesetzt, wobei sich ein dickflüssiger, roter Brei bildete. Den Inhalt des Becherglases goß ich nun in kaltes Wasser, wobei himbeerrote Flocken ausfielen, während das gebildete Pyridinchlorid bzw. -sulfat in Lösung ging. Der Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser bis zur Säurefreiheit gewaschen, dann mit Alkohol und Äther zur Entfernung des Pyridins nachgedeckt und getrocknet. Die Substanz wurde in heißem Eisessig gelöst und langsam abkühlen gelassen, wobei die Benzoylverbindung in Form schöner, glänzender, hellroter, prismenartiger Stäbchen auskristallisierte.

0,1101 g gaben 0,3016 g CO_2 und 0,0420 g H_2O .

0,0864 g gaben 3 ccm N bei 15° und 754 mm.

0,0348 g, in Eisessig gelöst, brauchten 3,65 ccm TiCl_3 -Lösung vom Titer 0,004089. Farbumschlag von Rot in Grün.

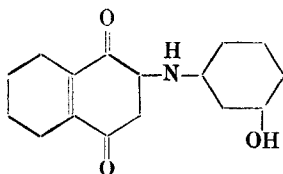
Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{NO}_4$:	Gefunden:
C 74,79	74,70 %
H 4,06	4,08 „
N 3,79	4,01 „
Naphtochinon 42,81	42,89 „

In der Benzoylverbindung ist also nur ein Benzoylrest und zwar nur in die Hydroxylgruppe eingetreten, so daß also anzunehmen ist, daß bei Vergrößerung des einzuführenden Acetylrestes die zweifache Substituierung erschwert ist und bloß ein Monobenzoylderivat entsteht. Das Benzoylderivat bildet dunkelorange-rote, leuchtende Nadeln, im Mikroskop als

¹⁾ Ann. Chem. 301, 95.

prismatisch erscheinende Stäbchen. Schmp. 210°. Es ist in Wasser, Salzsäure und Petroläther unlöslich, wenig löslich in Alkohol, Äther, Pyridin und Essigäther, in Aceton, Nitrobenzol, Benzol mit hellgelber Farbe, in Eisessig ziemlich löslich mit roter Farbe. In wäßriger Kalilauge bleibt es unverändert, alkoholisches Alkali löst blau, konz. Schwefelsäure kirschrot. Reduktionsmittel, wie schweflige Säure ändern die rote Lösung bis hellgelb, Titanchlorürlösung erzeugt einen grünen Farbumschlag.

m-Oxy-2-anilido- α -naphtochinon,



Das m-Oxyanilido- α -naphtochinon wurde analog der Paraverbindung unter den gleichen Bedingungen dargestellt und als eine dunkle Krystallmasse erhalten. Dieselbe wurde in einem Soxhletapparat mit Petroläther extrahiert und dann aus Alkohol umkrystallisiert, wobei das Anilid in im auffallenden Lichte dunkelvioletten, verfilzten Nadeln vom Schmp. 242° erhalten wurde. Das Anilidochinon ist löslich in Alkohol, Essigäther, Chloroform, Eisessig und Pyridin mit schön roter Farbe, weniger leicht löst es sich in Äther, Aceton, unlöslich ist es in Wasser und Petroläther. Schwefel- und Salzsäure lösen mit kirschroter Farbe. Kalilauge löst das Anilid mit schön azurblauer, Ammoniak und Carbonate mit schwach blauer Farbe. Reduzierende Agentien wirken wie bei dem p-Anilid.

0,1067 g gaben 0,2834 g CO₂ und 0,0402 g H₂O.

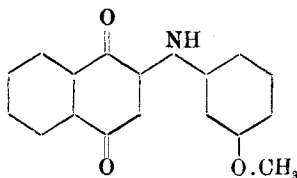
0,1108 g gaben 5,3 ccm N bei 20° und 742 mm.

0,0539 g verbrauchten 8 ccm TiCl₃-Lösung vom Titer 0,004089.

0,0582 g verbrauchten 7,2 ccm TiCl₃-Lösung vom Titer 0,004827.

Farbumschlag: Rot-Weingelb.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₁ NO ₃ :		Gefunden:
C	72,45	72,44 %
H	4,15	4,21 „
N	5,28	5,31 „
Naphtochinon	59,6	60,7 59,7 %

Methyläther des m-Oxyanilido- α -naphtochinons,

Auch der Methyläther sowie der Äthyläther des m-Oxyanilido- α -naphtochinons wurden durch Kondensation von α -Naphtochinon mit den entsprechenden Äthern des m-Aminophenols dargestellt, da die Alkylierung des Oxyanilidochinons infolge seiner Alkaliempfindlichkeit nicht ratsam scheint.

Da das m-Anisidin mir käuflich nicht zugänglich war, so stellte ich es aus m-Nitrophenol durch Methylierung nach Ullmann-Wenner¹⁾ mit Dimethylsulfat und Reduktion des m-Nitroanisols mit Zinn und Salzsäure dar. Die Ausbeute betrug 70% der berechneten.

Aus 3,16 g α -Naphtochinon und 1,23 g m-Anisidin erhielt ich in alkoholischer Lösung 2 g Methyläther des m-Oxyanilido- α -naphtochinons. Er bildet hellrote, ca. 5 mm lange, spitze Nadeln vom Schmp. 172°; er ist löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform mit blutroter Farbe, in Benzol, Essigäther und Salzsäure mit orangeroter, und in Pyridin und Äther mit hellgelber Farbe. Schwefelsäure löst kirschrot, wäßrige Lauge greift nicht an, ebenso Ammoniak, alkoholische Kalilauge löst den Äther hingegen mit rotvioletter Farbe. Gegen Reduktionsmittel verhält sich der Äther, wie die entsprechende Paraverbindung.

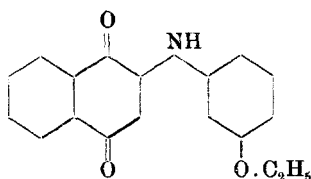
0,1134 g gaben 0,3038 g CO₂ und 0,0495 g H₂O.

0,0900 g gaben 4 ccm N bei 17° und 748 mm.

0,0240 g verbrauchten 2,8 ccm TiCl₃-Lösung vom Titer 0,004827.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₃ NO ₃ :		Gefunden:
C	73,12	73,07 %
H	4,66	4,87 „
N	5,02	5,05 „
Naphtochinon	56,63	56,38 „

¹⁾ Ann. Chem. 340, 210.

Äthyläther des m-Oxylanilido- α -Naphtochinons,

Er wurde aus α -Naphtochinon und m-Phenetidin erhalten. Das m-Phenetidin stellte ich aus dem m-Nitrophenol durch Äthylierung mit Bromäthyl und Reduktion des m-Nitrophenol-äthyläthers mit Zinn und Salzsäure nach den Angaben von Wagner¹⁾ dar.

Den Äthyläther des m-Oxylanilido- α -naphtochinons erhielt ich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als schöne, dunkelrote, spitze Nadeln vom Schmp. 195°, welcher in bezug auf Löslichkeit und sonstiges Verhalten ganz dem Äthyläther der Paraverbindung gleicht.

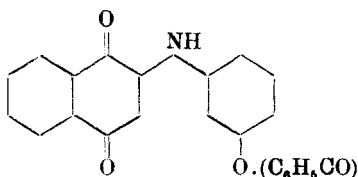
0,1126 g gaben 0,3043 g CO₂ und 0,0524 g H₂O.

0,0984 g gaben 4,3 ccm N bei 20° und 548 mm.

0,0484 g verbrauchten 5,4 ccm TiCl₃-Lösung vom Titer 0,004827.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₅ NO ₃ :	Gefunden:
C 73,72	73,70 %
H 5,12	5,21 „
N 4,78	4,89 „
Naphtochinon 53,92	53,85 „

Benzoylverbindung,



Dieselbe erhielt ich, der p-Verbindung analog, durch Behandlung des m-Oxylanilido- α -naphtochinons mit Benzoylchlorid nach der Pyridinmethode und Ausfällen des Benzoylderivates mit Wasser. Die erhaltenen roten Flocken wurden, aus Eisessig umkrystallisiert, in schönen, dunkelroten, prismatischen

¹ Dies. Journ. 32, 73.

Nadeln vom Schmp. 208° erhalten. Sie sind unlöslich in Wasser, Petroläther, schwer löslich in Alkohol, Äther und Pyridin, werden von wäßriger Lauge nicht angegriffen, sind aber in alkoholischer Lauge mit blauer Farbe löslich.

Wie die Analyse ergab, erwies sich auch die m-Verbindung als ein Monobenzoylderivat.

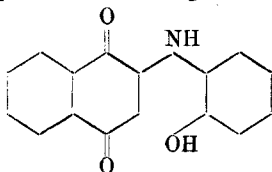
0,1200 g gaben 0,3288 g CO_2 und 0,0438 g H_2O .

0,0986 g gaben 3,4 ccm N bei 20° und 748 mm.

0,0340 g, in Eisessig gelöst, brauchten zur Reduktion 3 ccm TiCl_3 -Lösung vom Titer 0,004827. Farbenumschlag: Rot-Grün.

Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{NO}_4$:		Gefunden:
C	74,79	74,72 %
H	4,06	4,08 „
N	3,79	3,86 „
Naphtochinon	42,81	42,59 „

o-Oxyanilido- α -naphtochinon,



Das o-Oxyanilido- α -naphtochinon erhielt ich ebenfalls durch Vereinigung der heißen alkoholischen Lösungen von α -Naphtochinon und o-Aminophenol im Verhältnis von 2:1 Mol. Die Lösung färbte sich sofort dunkelrot und wurde einige Stunden lang am Wasserbade gekocht. Beim Erkalten schieden sich geringe Mengen eines Niederschlages aus, was auf der großen Löslichkeit des Anilids zu beruhen scheint. Die o-Verbindung besitzt eben gegenüber den beiden anderen Isomeren geringere Krystallisationsfähigkeit. Aus Alkohol erhielt ich dunkelviolette, fast schwarze, glänzende Krystallkomplexe, während der Versuch, es in schönerer Form krystallisiert zu erhalten, bei allen sonstigen Lösungsmitteln erfolglos war, indem zähe, pechartige schwarze Massen sich ergaben.

Ich versuchte in einem anderen Versuch, aus der alkoholischen Lösung durch Eingießen in eine große Wassermenge und Verjagen des Alkohols am Wasserbade das Anilid zu fällen.

Es schieden sich braune Flocken aus, welche sich durch Ansäuern zusammenballten und leichter filtrierbar wurden.

Diese Flocken wurden filtriert, mit heißem Wasser bis zur Säurefreiheit gewaschen, dann mit Äther überdeckt und getrocknet. Ein Teil wurde in Alkohol gelöst und ergab identisch aussehende Krystalle, wie das aus Alkohol auskrystallisierte Anilid.

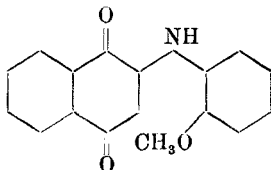
Der andere Teil wurde zur Trocknung einige Male abwechselnd im Trockenschrank auf 105° gehalten und hernach über Schwefelsäure im Exsiccator evakuiert. Die durch Wasser gefällten Flocken bilden dann ein schokoladbraunes, im Mikroskop fein krystallinisches Pulver, welches bei der Elementaranalyse für Wasserstoff etwas zu hohe Werte lieferte.

Das o-Anilid ist am dunkelsten gefärbt von den drei Isomeren. Das p-Anilid ist rotbraun, das m-Anilid dunkelviolet und das o-Anilid fast schwarz. Das o-Anilid ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Pyridin, Chloroform und Nitrobenzol, weniger leicht in Äther, Benzol und Essigäther. Wäßriges Alkali löst mit grüngelber Farbe, alkoholisches Alkali löst schön azurblau, Ammoniak und Alkalicarbonat lösen mit rotvioletter Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure löst das o-Anilid rotviolett, Salzsäure hellrot. Gegen Reduktionsmittel scheint es resistenter zu sein; schweflige Säure ändert die blutrote Färbung zu Hellrot, Zinn und Salzsäure zu Gelb, Titanchlorürlösung bis Gelbrot. Der Schmelzpunkt liegt bei den Krystallen bei 205° , die Flocken schmelzen bei 175° .

Beide Produkte, die aus Alkohol krystallisierenden, sowie die mit Wasser gefällten Flocken, wurden der Analyse unterworfen, gaben gleiche Werte mit Ausnahme des Wasserstoffes, der bei letzteren etwas zu hoch gefunden wurde.

- I a. 0,1843 g gaben 0,4876 g CO_2 und 0,0786 g H_2O .
 b. 0,1124 g gaben 0,2988 g CO_2 und 0,0438 g H_2O .
 II. 0,1558 g gaben 7,2 ccm N bei 17° und 748 mm.
 III a. 0,0842 g, in Alkohol gelöst, brauchten 6 ccm TiCl_3 -Lösung.
 b. 0,0347 g, in Alkohol gelöst, brauchten 4,3 ccm TiCl_3 -Lösung.
 (Titer: 1 ccm TiCl_3 = 0,004827 g Naphtochinon). Der Farbumschlag ist schwer erkennbar: Rot-Gelbrot.

Berechnet für		Gefunden:				
	$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{NO}_3$:	I a.	I b.	II.	III a.	III b.
C	72,45	72,17	72,50	—	—	— %
H	4,15	4,77	4,35	—	—	— „
N	5,28	—	—	5,25	—	— „
Naphtochinon	59,6	—	—	—	60,04	59,8 „ .

Methyläther des o-Oxylanilido- α -naphtochinons,

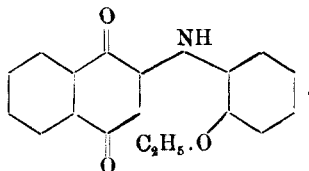
Dieser wurde analog den früheren Äthern aus α -Naphtochinon und o-Anisidin erhalten, als prächtige, dunkelrote Krystallnadeln vom Schmp. 146° . Er ist ziemlich leicht löslich in den bisher verwendeten Lösungsmitteln, er wird nur von alkoholischer Kalilauge blau gelöst, nicht jedoch von wäßrigen Alkalien; sein sonstiges Verhalten ist gleich jenem der isomeren Äther.

0,1225 g gaben 0,3284 g CO_2 und 0,0535 g H_2O .

0,1164 g gaben 5,1 ccm N bei 15° und 752 mm.

0,0346 g, in Alkohol gelöst, verbrauchten 4,8 ccm TiCl_3 -Lösung vom Titer 0,004089. Farbenumschlag: Rot-Weingelb.

Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_3$:		Gefunden:
C	73,12	73,11 %
H	4,66	4,88 „
N	5,02	5,05 „
Naphtochinon	56,63	56,73 „

Äthyläther des o-Oxylanilido- α -naphtochinons,

Er wurde aus α -Naphtochinon und o-Phenetidin in alkoholischer Lösung dargestellt, und als sehr schön ausgebildete, feurigglänzende, hellrote Krystallnadeln vom Schmp. 152° erhalten. Die Löslichkeitsverhältnisse und Reaktionen sind analog denen des Methyläthers.

0,1404 g gaben 0,3794 g CO_2 und 0,0660 g H_2O .

0,1116 g gaben 4,6 ccm N bei 12° und 754 mm.

0,0576 g verbrauchten 7,6 ccm Titanlösung vom Titer 0,004089. Farbenumschlag von Rot in Weingelb.

Berechnet für $C_{18}H_{15}NO_3$:		Gefunden:
C	73,72	73,69 %
H	5,12	5,13 „
N	4,78	4,83 „
Naphtochinon	53,92	53,95 „

Zum Schlusse erlaube ich mir meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Suida für die Anregung zu vorliegender Arbeit, sowie für die freundlichen Ratschläge meinen besten Dank auszusprechen.

Die katalytische Fetthärtung mittels Nickeloxiden;

von

W. Meigen.

Bedford und Erdmann¹⁾ haben vor einiger Zeit die Behauptung aufgestellt, daß bei der Verwendung von Nickeloxiden zur katalytischen Reduktion ungesättigter Fette als eigentlicher Katalysator ein Nickelsuboxyd wirksam sei. Sie begründeten diese Ansicht damit, daß es ihnen nicht gelungen war, in den gebrauchten Katalysatormassen freies Nickel aufzufinden. Wie ich in einer in Gemeinschaft mit G. Bartels²⁾ ausgeführten Untersuchung gezeigt habe, ist dieser Schluß irrig, indem es bei geeigneter Versuchsausführung immer möglich ist, das gebildete freie Nickel nachzuweisen. Auf Grund unserer Versuche konnten wir feststellen, daß Nickeloxycle nur dann als Katalysatoren bei der Reduktion ungesättigter Fettsäuren, bei der Fetthärtung, wirken, wenn sie vorher wenigstens teilweise zu Metall reduziert werden. Unser Befund ist seitdem sowohl von Normann und Pungs³⁾, wie auch von Bosshard und Fischli⁴⁾ bestätigt worden, während Sieg-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 87, 425 (1913).

²⁾ Dies. Journ. [2] 89, 290 (1914).

³⁾ Chem.-Ztg. 39, 29 (1915). Diese Arbeit, in der auch die von Erdmann gewünschte größere Zahl von Analysen beigebracht ist, wird von ihm in seiner Veröffentlichung in diesem Journal mit keinem Wort erwähnt, während er sie an anderer Stelle aufs heftigste angreift mit ebensowenig stichhaltigen Gründen, wie die gegen uns gerichteten.

⁴⁾ Z. angew. Chem. 28, 365 (1915).