

$\beta$ -Naphtochinon wirke zum Theil so, wie es der Eine von uns <sup>1)</sup> bei anderen Chinonen beobachtet hat, nämlich unter Bildung von Kohlenwasserstoffen, wobei Stickstoff entweicht und das Chinon in Hydrochinon übergeht. Das so entstandene  $\beta$ -Naphtohydrochinon konnte dann durch unverändertes  $\beta$ -Naphtochinon zu  $\beta$ -Dinaphtyldihydrochinon oxydirt worden sein, was angesichts des sehr leichten Ueberganges des  $\beta$ -Naphtochinons in Dichinon nicht unmöglich erscheint.

Anfangs dachten wir daran, dass das Dichinon direct aus dem  $\beta$ -Naphtochinon entstanden sein könne; ein directer Versuch hat das Gegentheil erwiesen; unter den von uns eingehaltenen Bedingungen geht jenes Hydrochinon nicht in ein Dichinon über. Auch die Möglichkeit, dass das von uns angewandte  $\beta$ -Naphtochinon grössere Mengen von Dichinon enthalten hat, ist ausgeschlossen; wir haben die Versuche mit ganz reinem  $\beta$ -Naphtochinon wiederholt und dieselben Resultate erhalten <sup>2)</sup>).

Bei der Darstellung der  $\alpha$ -Naphtochinonhydrazide traten ähnliche Erscheinungen auf; aus den essigsauren Laugen konnte mit Eisenchlorid ein brauner krystallinischer Körper in geringer Menge ausgefällt werden. Wahrscheinlich liegt hier ein  $\alpha$ -Dinaphtyldichinon vor.

## 526. Th. Zincke: Untersuchungen über $\beta$ -Naphtochinon. I.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 14. August.)

Vor einiger Zeit habe ich aus dem Anilid des  $\beta$ -Naphtochinons durch Einwirkung von salpetriger Säure einen in rothen Nadeln krystallisirenden Körper dargestellt, dessen Zusammensetzung durch  $C_{16}H_{10}N_2O_3$  oder wahrscheinlicher durch  $C_{32}H_{18}N_4O_6$  ausgedrückt werden muss <sup>3)</sup>. Derselbe zeigt gegen Alkali ein bemerkenswerthes Verhalten, er geht zunächst in Lösung, dann aber scheidet sich sofort eine intensiv gelbe, sehr beständige, in Alkali unlösliche Verbindung aus. Die Beziehungen dieser letzteren zu dem Nitroso-derivat konnten nicht festgestellt werden, auch dann nicht, als Parallel-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 786.

<sup>2)</sup> Aus 1 Theil  $\beta$ -Naphtochinon und 1 Theil Tolyldiazinchlorhydrat wurden 0.8 Theile  $\beta$ -Naphtochinonhydrazid in 0.3 Theilen Dichinon erhalten.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 286 und 1972.

versuche mit dem Toluid des  $\beta$ -Naphthochinons angestellt wurden<sup>1)</sup>; aus den unter sich gut stimmenden Analysen liess sich keine dem Ausgangspunkt und den Bildungsverhältnissen ausreichend Rechnung tragende Formel herleiten. Die Versuche wurden damals nicht fortgeführt, weil weder Chinone resp. Chinonderivate in gleicher Richtung untersucht werden sollten. Bei keinem derselben sind ähnliche Umwandlungen beobachtet worden und so dürfen dieselben wohl auf die Natur des  $\beta$ -Naphthochinons zurückgeführt werden; es erscheint wenig wahrscheinlich, dass die Nitrosogruppe hier eine Rolle spielt.

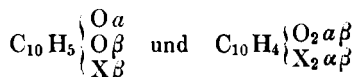
Am nächsten liegt ein Vergleich mit dem Phenanthrenchinon; wie dieses unter dem Einfluss von Alkali unter Aufnahme von Wasser in Diphenylenglycolsäure übergeht, so konnte jenes Nitrosoderivat auch zunächst Wasser aufnehmen und eine entsprechende Säure bilden, letztere aber weitere complicirte Reactionen erleiden, welche zu dem erwähnten gelben Körper führten.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, ist das Studium jener Reaction wieder aufgenommen; zuvor aber sind einige einfache Derivate des  $\beta$ -Naphthochinons, deren Beziehungen völlig klar liegen, auf ihr Verhalten gegen Alkali geprüft, um zu sehen, ob ähnliche Umwandlungen eintreten, wie sie vom Phenanthrenchinon und Benzil bekannt sind.

Das  $\beta$ -Naphthochinon sowie das Nitroderivat desselben lösen sich leicht in Alkali, die eintretenden Reactionen scheinen aber complicirt zu sein und haben bis jetzt nur zu amorphen oder harzigen Producten geführt; es will aber scheinen, als ob durch Aenderungen der Versuchsbedingungen wenigstens bei dem Nitro- $\beta$ -naphthochinon bessere Resultate zu erhalten sein werden.

Interessante Ergebnisse hat die Untersuchung der Halogenderivate geliefert, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Weltner begonnen und mit Hrn. C. Fröhlich fortgesetzt habe und deren wichtigste Punkte ich hier kurz mittheile, das Weitere einer ausführlichen Publikation vorbehalten.

In das  $\beta$ -Naphthochinon lassen sich leicht ein resp. zwei Atome Halogen (Chlor oder Brom) einführen, beide treten in den Chinokern ein und können die Verbindungen durch die Formeln



ausgedrückt werden. Beide lösen sich, ohne dass Halogen austritt, in kalter, verdünnter Natronlauge; das Monoderivat nimmt hierbei an Stelle von Wasserstoff ein Hydroxyl auf, giebt aber nicht ein

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1970.

Derivat des  $\beta$ -Naphtochinons, sondern durch Umlagerung das Halogenderivat des Oxy- $\alpha$ -naphtochinons; das Biderivat liefert dagegen eine Säure, welche ihrem Verhalten nach eine Oxycarbonsäure zu sein scheint, so dass die Reaction unter Aufnahme von Wasser verlaufen sein muss und direct mit der Umwandlung des Phenanthrenchinons in Phenylenglycolsäure verglichen werden kann.



Nach den Versuchen von Dr. Weltner entsteht dasselbe leicht, wenn Brom auf in Eisessig vertheiltes  $\beta$ -Naphtochinon einwirkt; nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet es sich in intensiv rothen, feinen, verfilzten Nadeln aus. Dieselben sind indessen selten rein, sie sind meistens von kleinen, compacten, farblosen Krystallen durchsetzt, deren Anwesenheit leicht eine vollständige Zersetzung des Rohproductes, sowohl beim Trocknen als auch beim Umkrystallisiren, herbeiführen kann. Durch vorsichtiges Digeriren mit Eisessig müssen dieselben entfernt werden, dann krystallisirt man aus Benzol und zuletzt aus Eisessig um.

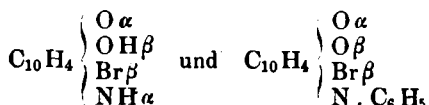
Das Brom- $\beta$ -naphtochinon bildet rothe bis bräunlichrothe Nadeln oder compacte, prismatische Krystalle, in Alkohol, Benzol oder Eisessig ist es in der Wärme ziemlich löslich, beim Erkalten der Lösungen scheidet sich der grösste Theil aus; es schmilzt bei  $177-178^{\circ}$  und sublimirt unzersetzt.

In kohlensaurem Alkali ist es unlöslich, in verdünnter Kali- oder Natronlauge löst es sich langsam mit intensiv braunrother Farbe; auf Zusatz von Säure fällt ein krystallinischer, gelber Körper aus. Derselbe ist nichts anderes als Bromoxy- $\alpha$ -naphtochinon, identisch mit dem von Merz und von Baltzer dargestellten Körper<sup>1)</sup>. Aus Alkohol oder aus Essigsäure krystallisirt er in gelben, bei  $196^{\circ}$  schmelzenden Nadeln. Natriumamalgam führt denselben in das gewöhnliche Oxynaphtochinon über, welches durch Schmelzpunkt und Darstellung der Anilinverbindung identificirt wurde. Die Ueberführung in das Oxyderivat zeigt, dass das Brom- $\beta$ -naphtochinon das Brom in der zweiten  $\beta$ -Stellung enthält.

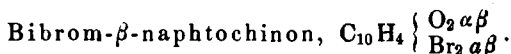
Ammoniak und Anilin wirken ebenfalls leicht auf das Brom- $\beta$ -naphtochinon ein; die nachstehenden, in Alkali löslichen Ver-

<sup>1)</sup> Dieses Bromoxy- $\alpha$ -naphtochinon entsteht auch in kleinen Mengen direct beim Bromiren des  $\beta$ -Naphtochinons; es ist in der Essigsäurelösung enthalten und kann durch Aether ausgezogen werden.

bindungen entsprechen in ihrer Constitution jedenfalls dem  $\beta$ -Naphtochinonanilid und müssen durch die Formeln



ausgedrückt werden; sie sind vorläufig nicht mehr untersucht worden.



Direct aus dem Chinon haben Weltner und ich diese Verbindung nicht erhalten können; bei Anwendung von überschüssigem Brom entstehen die schon erwähnten, weissen Krystalle in grösserer Menge; dieselben schmelzen unter Zersetzung bei 98—100° und scheinen ein Additionsproduct zu sein. Löst man aber das Monobromchinon in heisser Essigsäure, setzt viel Brom hinzu und lässt erkalten, so scheiden sich compacte Krystallnadeln ab, welche unreines Bibromchinon sind. Durch Umkrystallisiren aus heisser Essigsäure lässt sich dasselbe reinigen. Die Ausbeute ist keine grosse und häufig missglückt die Darstellung.

Viel leichter lässt sich das Bibrom- $\beta$ -naphtochinon durch Einwirkung von Brom auf  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphthol erhalten; man muss das letztere aber in freiem Zustande oder als schwefelsaures Salz anwenden und das Brom muss absolut frei von Chlor sein, sonst erhält man gleichzeitig Dichlor- $\beta$ -naphtochinon<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die bezüglichen Versuche sind von Fröhlich ausgeführt worden; bei Anwendung von salzsaurem Amido- $\beta$ -naphthol und gewöhnlichem Brom erhielten wir ein ganz einheitliches, constant schmelzendes, ohne Veränderung sublimirbares Product (184—185°). Die Analysen ergaben aber stets zu wenig Brom und zu viel Kohlenstoff; dasselbe war der Fall bei dem entsprechenden Hydrochinon, welches sich aus heissem Wasser umkrystallisiren liess, und auch das durch Oxydation zurückgewonnene Chinon enthielt zu wenig Brom. Eine Untersuchung des bei der Analyse erhaltenen Bromsilbers ergab beträchtlichen Chlorgehalt, (auf 33 pCt. Brom etwa 10 pCt. Chlor), welcher zunächst auf die Anwendung des salzsauren Salzes zurückgeführt wurde. Versuche mit reinem Amidonaphthol und dem schwefelsauren Salz ergaben aber kein günstigeres Resultat, der Gehalt eines bei 180—181° schmelzenden, ganz einheitlichen Productes an Chlor war noch 6.7 pCt. Jetzt wurde das Brom untersucht, es fand sich ein kleiner Gehalt von Chlor vor, welchen wir dadurch unschädlich zu machen suchten, dass wir das Brom bei Gegenwart von viel Bromwasserstoff oder Bromkalium einwirken liessen, aber auch so ist es nur einmal gelungen, ein chlorfreies Product zu erzielen, die meisten Präparate enthielten noch bis 4.9 pCt. Chlor; der Schmelzpunkt schwankte zwischen 175 und 179°. Das Chlor wirkt danach auch bei Gegenwart

Das Bibrom- $\beta$ -naphtochinon krystallisirt aus heisser Essigsäure oder heissem Benzol in dicken, scheinbar rhombischen, rothen Blättern oder Täfelchen, in Alkohol und Aether ist es schwer löslich. Der Schmelzpunkt wurde bei 172—174° gefunden, liegt aber wahrscheinlich etwas höher. Mit Ammoniak und Anilin liefert es dieselben Producte wie das Monobromchinon, woraus sich ohne weiteres seine Constitution ergibt; in Alkali löst es sich farblos auf und Salzsäure fällt eine in feinen, weissen Nadeln krystallisirende Substanz, deren Untersuchung vorläufig unterbleiben musste, da aus den angegebenen Gründen das Bibromchinon nicht so ganz leicht zu erhalten ist und zum Studium des allgemeinen Verhaltens dieser Derivate besser durch das Dichlor- $\beta$ -chinon ersetzt wird.

#### Chlorderivate des $\beta$ -Naphtochinons.

Wie die in Gemeinschaft mit C. Fröhlich ausgeführten Versuche zeigen, ist das Mono- und Dichlorderivat sehr leicht zugänglich. Ersteres wird aus dem  $\beta$ -Naphtochinon, letzteres aus  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphtol dargestellt.

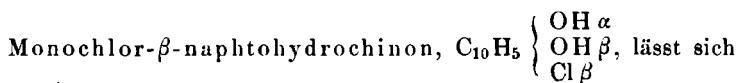
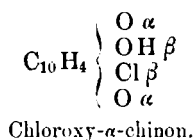
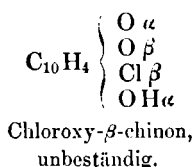
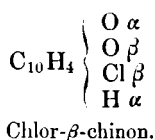


Als beste Darstellungsweise hat sich uns die folgende bewährt: Das  $\beta$ -Chinon wird in etwa der 10fachen Menge Eisessig gut vertheilt, ein rascher Strom von trockenem Chlor eingeleitet und mit dem Einleiten aufgehört, sobald sich aus der entstandenen, nur wenig gefärbten Lösung ein unlöslicher Körper abzuscheiden beginnt. Man verdünnt dann mit dem mehrfachen Volum Wasser und lässt stehen. Das Monochlorchinon scheidet sich in schön rothen, feinen Nadeln aus, gemengt mit beträchtlichen Mengen einer weissen, krystallinischen Verbindung. Dieselbe kann annähernd rein erhalten werden, wenn man mit weniger Wasser verdünnt und bald abfiltrirt. Dieselbe scheint ein Additionsproduct zu sein; lufttrocken ist sie beständig,

grosser Mengen von Brom energisch auf das  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphtol ein und es kann nur schwer durch Bromwasserstoff oder Bromkalium gebunden werden. Die entstehenden Producte sind isomorphe Mischungen von Bibrom- mit Dichlor- $\beta$ -naphtochinon. Anfangs dachten wir wohl, dass es möglich sein würde, ein einheitliches Bromchlor- $\beta$ -naphtochinon zu erhalten, alle Beobachtungen sprechen aber gegen das Vorhandensein dieser Verbindung.

Auch das isomere  $\beta$ -Amido- $\alpha$ -naphtol verhält sich in ganz derselben Weise, was insofern bemerkenswerth ist, als es bei der Oxydation kein  $\beta$ -Naphtochinon zu liefern pflegt.

über Schwefelsäure wird sie unter Abgabe von Chlorwasserstoff braun; sie kann leicht in das Chlor- $\beta$ -chinon übergeführt werden; beim Erwärmen mit Wasser geht sie zunächst in Lösung, dann aber scheiden sich sofort die rothen Nadeln desselben aus, während das Wasser freie Salzsäure enthält; in ähnlicher Weise verhält sie sich gegen Essigsäure. Die Behandlung des mit Wasser ausgefallenen Gemenges ergibt sich danach von selbst. Zur weiteren Reinigung eignet sich am besten Chloroform. Das Monochlor- $\beta$ -naphtochinon krystallisirt aus heissem Alkohol, Eisessig, Benzol oder Chloroform in rothen Nadeln, welche bei  $172^{\circ}$  schmelzen, vorher aber schon ein deutliches Erweichen und Dunkelwerden zeigen. In kohlen saurem Natron unlöslich, löst es sich langsam mit rothbrauner Farbe in verdünntem Alkali, die Lösung enthielt das gewöhnliche Chloroxy- $\alpha$ -naphtochinon, die Bildung desselben muss in zwei Reactionsphasen erfolgen. Das Zwischenproduct: Chloroxy- $\beta$ -naphtochinon ist unbeständig und geht in das isomere  $\alpha$ -Derivat über:



leicht durch Reduction der vorigen Verbindung mit schwefeliger Säure in essigsaurer Lösung erhalten; noch leichter gelingt die Darstellung mit der erwähnten weissen Verbindung, man löst dieselbe in heisser, wässriger, schwefeliger Säure auf. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird die Verbindung gereinigt. Farblose, lange Nadeln, welche bei  $116$ — $117^{\circ}$  schmelzen.

#### Ammoniak- und Anilinderivat des Chlor- $\beta$ -naphtochinons.

Mit Ammoniak und Anilin reagirt das Chlor- $\beta$ -naphtochinon sehr leicht und genau in derselben Weise wie das  $\beta$ -Naphtochinon selbst, d. h. es entsteht kein Derivat des  $\beta$ -Chinons, welches nicht beständig zu sein scheint, sondern ein solches des  $\alpha$ -Naphtochinons, hier des Chloroxy- $\alpha$ -naphtochinons. Die betreffenden Derivate werden daher am besten durch die Bezeichnung: Chloroxy- $\alpha$ -naphtochinon-imid, resp. -anilid ausgedrückt, wie man auch an Stelle von  $\beta$ -Naphtochinon-anilid eigentlich Oxy- $\alpha$ -naphtochinonanilid sagen müsste.

Das Imid,  $C_{10}H_4$   $\left\{ \begin{array}{l} O \alpha \\ OH \beta \\ Cl \beta \\ NH \alpha \end{array} \right.$  entsteht, wenn die heisse alkoholische

Lösung des gechlorten Chinons mit alkoholischem Ammoniak versetzt wird. Noch leichter entsteht es aus dem vorhin beschriebenen weissen Produkt. Dunkle, metallglänzende Blättchen bei etwa  $260^{\circ}$  schmelzend, in Alkohol und Eisessig schwer löslich, in verdünnter Natronlauge mit dunkelvioletter Farbe löslich und durch Säuren als rothes krystallinisches Pulver fällbar. Andauerndes Kochen mit Salzsäure zerlegt die Verbindung und lässt Chloroxynaphtochinon entstehen.

Das Anilid,  $C_{10}H_4$   $\left\{ \begin{array}{l} O \alpha \\ OH \beta \\ Cl \beta \\ N . C_6H_5 \alpha \end{array} \right.$ , in ähnlicher Weise dargestellt,

bildet dunkle, metallglänzende Blätter, oder, wenn es sich langsam ausscheidet, compactere Krystalle; es ist leichter löslich wie das Imid, verhält sich aber sonst ganz ebenso. Der Schmelzpunkt liegt bei  $253^{\circ}$ .

Dichlor- $\beta$ -naphtochinon,  $C_{10}H_4$   $\left\{ \begin{array}{l} O_2 \alpha \beta \\ Cl_2 \alpha \beta \end{array} \right.$ .

Wir haben diese Verbindung einige Mal an Stelle des Monochlorderivats direct aus  $\beta$ -Naphtochinon erhalten, leichter stellt man sie aus dem  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naptol dar<sup>1)</sup>. Dasselbe wird in Eisessig vertheilt, Chlor eingeleitet, bis fast vollständige Lösung eingetreten ist, filtrirt und mit viel Wasser verdünnt. Die Dichlorverbindung scheidet sich dann als hellrothes krystallinisches Pulver aus, durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig wird sie gereinigt.

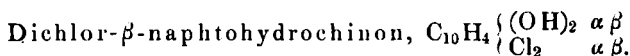
Das Dichlor- $\beta$ -naphtochinon krystallisirt aus heisser Essigsäure aus Benzol in schön rothen Blättchen, welche sich häufig zu langen flachen Nadeln aneinander reihen oder auch in dickeren rhombischen oder monoklinen Täfelchen von bräunlich rother Farbe. In Alkohol ist es schwer löslich, in Chloroform ziemlich leicht löslich. Es schmilzt bei  $184^{\circ}$  und sublimirt unzersetzt.

Mit Ammoniak und Anilin reagirt es in alkoholischer Lösung leicht, es entsteht das vorhin beschriebene Imid resp. Anilid und ergiebt sich so ohne Weiteres die Constitution des Dichlor- $\beta$ -naphtochinons; die beiden Chloratome sind im Chinonkern enthalten.

Mit Alkali giebt es keine Spur von Chloroxynaphtochinon; es löst sich völlig farblos in kalter, verdünnter Natronlauge, beim

<sup>1)</sup> Wir behalten uns Versuche mit anderen  $\alpha$ -Amidophenolen in derselben Richtung vor.

Erhitzen trübt sich die Lösung und scheidet einen flockigen, grau-weißen Niederschlag ab.



Die Reduction gelingt am besten, wenn das gechlorte Chinon in Eisessig gelöst, in überschüssige, schwach erwärmte, wässrige, schwefelige Säure eingetragen und dann bis zur Farblosigkeit gekocht wird. Feine, weisse Nadeln von 125° Schmelzpunkt, in Alkohol, Aether, Eisessig leicht löslich.

Neben dem Hydrochinon entsteht bei der Reduction eine gelbliche, sehr schwer lösliche Verbindung, welche bei 220° schmilzt. Dieselbe ist vielleicht ein Dichinonderivat.

#### Verhalten des Dichlor- $\beta$ -naphtochinons gegen Alkali.

Wie wir bereits hervorgehoben, löst sich das zweifach gechlorte  $\beta$ -Naphtochinon in kalter, verdünnter Natronlauge völlig farblos auf; in der Kälte bleibt die Lösung klar, beim Erwärmen trübt sie sich und scheidet einen grauen, flockigen Niederschlag aus.

Die kalte alkalische Lösung enthält eine gut charakterisirte Säure, deren Natur wir bis zu einem gewissen Grade haben feststellen können; in warmer, alkalischer Lösung zersetzt sich dieselbe, daher die Trübung beim Erhitzen.

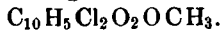
Zur Darstellung dieser Säure übergiesst man das Dichlor- $\beta$ -naphtochinon mit verdünnter, kalter Natronlauge, lässt unter häufigem Schütteln bis zur Lösung stehen und säuert schwach mit Salzsäure an; etwa entstandene Nebenproducte scheiden sich aus und können abfiltrirt werden. Auf Zusatz von viel Salzsäure fällt dann ein Theil der Säure als rasch erstarrendes Oel oder auch in Krystallnadeln aus, während der Rest in Lösung bleibt und durch Aether extrahirt werden muss. Um die Säure zu reinigen, löst man sie in kalter Sodalösung und setzt viel Salzsäure zu oder krystallisirt aus heisser, verdünnter Salzsäure um.

Die Säure bildet feine, weisse Krystallnadeln, welche bei 98—100° schmelzen; in Alkohol und Essigsäure ist sie leicht löslich, in Wasser schwerer löslich. Beim Erhitzen der Lösungen tritt Zersetzung der Säure ein, bei Gegenwart von viel Salzsäure kann sie ohne Veränderung aus heissem Wasser unkrystallisirt werden.

Die Analysen ergaben Zahlen, welche nur auf eine wasserhaltige Verbindung gut stimmten, am besten auf die Formel:  $C_{10}H_6Cl_2O_3 + H_2O$ ; ein directer Versuch lieferte auch den Beweis von dem Vorhandensein des Krystallwassers, doch konnten genaue Bestimmungen wegen der Zersetzlichkeit der Säure nicht ausgeführt werden. Etwaige

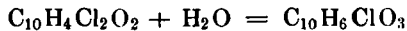


Zweifel an der Richtigkeit der Formel  $C_{10}H_6Cl_2O_3$  werden aber durch die Untersuchung des leicht darzustellenden Methyläthers beseitigt, derselbe erwies sich zusammengesetzt nach der Formel:



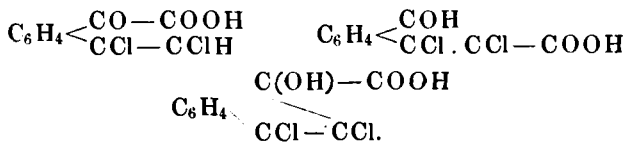
Der Methyläther entsteht, wenn die Säure in Methylalkohol gelöst und dann Salzsäure eingeleitet wird. Durch Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt man ihn rein. Er bildet dicke, farblose Blättchen, welche bei  $137-138^\circ$  schmelzen; in Alkohol, Aether, Benzol ist er leicht löslich. Die ätherische Lösung liefert bei langsamem Verdunsten sehr gut ausgebildete, glänzende Krystalle (sechseckige Tafeln), anscheinend dem monoklinen System angehörend.

Die Einwirkung von Alkali auf das Dichlor- $\beta$ -naphtochinon kann demnach durch die Gleichung:



ausgedrückt werden.

Die Aufnahme von Wasser findet jedenfalls unter Bildung einer Carboxylgruppe statt; die leichte Aetherificirung, sowie die Abspaltung von Kohlensäure beim Behandeln mit Barytwasser oder Alkali können hierüber kaum Zweifel lassen. Man kann daher unter anderen an folgende Formeln für die Säure denken:



Uns will vorläufig die letztere als die wahrscheinlichste erscheinen; die Einwirkung des Alkalis würde dann genau so verlaufen wie beim Phenanthrenchinon. Die Säure verhält sich in der That wie eine Oxysäure; der Methyläther derselben giebt mit Acetylchlorid ein in farblosen, bei  $75-76^\circ$  schmelzendes Acetylderivat, welches der Formel:  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} C(OC_2H_5O)COOCH_3 \\ C_2Cl_2 \end{array} \right.$  entspricht.

Die Säure unterliegt leicht verschiedenen Umwandlungen, deren Studium hoffentlich erkennen lassen wird, ob unsere Auffassung bezüglich der Constitution die richtige ist. Für jetzt heben wir nur Folgendes hervor: Mit Wasser erhitzt tritt rasch Zersetzung ein, die anfangs klare Lösung trübt sich und neben anderen Producten entsteht ein öliger, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiger, gelber Körper von intensivem, eigenthümlichem Geruch. Beim Erwärmen der Säure mit Barytwasser entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure ein indifferentere, weisser Körper. In essigsaurer Lösung mit concentrirter

Schwefelsäure erhitzt, tritt, wenn die Temperatur nicht über 120° steigt, nur Chlorwasserstoff aus und man erhält eine gelbrothe, krystallinische Verbindung, welche sich aus Essigsäure umkrystallisiren lässt; sie schmilzt bei 224—226°. löst sich ohne Veränderung in Alkali und wird aus dieser Lösung durch Mineralsäuren nicht, aber durch Essigsäure gefällt.

Das Verhalten der Säure gegen Alkali erinnert einigermaassen an das der Nitroverbindung des  $\beta$ -Anilids.

#### 527. Ad. Claus und F. Collischonn: Zur Kenntniss des Chinolins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 14. August.)

Im Anschluss an die frühere kurze Mittheilung des Einen von uns (Diese Berichte XVIII, 1305) haben wir die Additionsproducte, welche die Propylhalogenverbindungen des Chinolins mit den Halogenen zu bilden vermögen, eingehender studirt.

Propylbromidchinolin bildet sich leicht, wenn molekulare Mengen der beiden Componenten für sich, oder besser mit etwa 10-procentigem Alkohol, im geschlossenen Gefässe 5—6 Stunden auf 90—100° C. erhitzt werden; jedoch ist dazu zu bemerken, dass Theerchinolin, auch wenn dasselbe vollkommen farblos ist, sich nicht zur Gewinnung dieses Präparates eignet, insofern bei seiner Anwendung stets sehr beträchtliche Mengen violetter Farbstoffe gebildet werden, von denen sich das übrigens nur in schlechter Ausbeute entstandene Additionsproduct nur sehr umständlich und mit grossem Verluste befreien lässt, während synthetisches Chinolin namentlich bei Zusatz von Alkohol nur sehr untergeordnete Mengen von rothen Farbstoffen entstehen lässt und leicht 80 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Additionsproduct liefert. Die Verbindung ist in Wasser und Weingeist äusserst leicht löslich und krystallisirt aus den sehr concentrirten Lösungen in grossen, farblosen, tafelförmigen Krystallen, deren meist mehrere über einander geschoben sind; diese Krystalle enthalten 2 Moleküle Krystallwasser, die jedoch nicht, ohne dass gleichzeitig eine Zersetzung des Bromids eintritt, durch Erhitzen vollständig entfernt werden können.

Zwei Brombestimmungen der kurze Zeit über Schwefelsäure getrockneten Krystalle liessen finden: Brom = 27.81 und 27.96 pCt.,