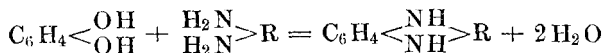


Collectivausdruck für die Umsetzung des Aethylen- und Propylendiamins mit Brenzcatechin:



Ohne Zweifel werden auch andere, dem Aethylen- und Propylendiamin analog constituirte Diamine in derselben Weise, also unter Ringbildung auf das Brenzcatechin (und orthoverwandte Phenole) einwirken.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

### 61. Chr. Brömme: Die Einwirkung von Brom auf die Naphtochinonoxime.

(Eingegangen am 28. Januar.)

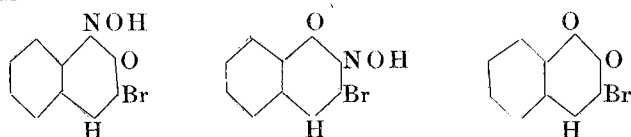
Bei der Reaction zwischen den Naphtochinonoximen und Brom konnten je nach den Versuchsbedingungen Additions- oder Substitutionsproducte entstehen; letztere konnten ihrerseits echte Nitrosokörper oder Oxime sein; endlich waren bei energischer Bromirung stickstofffreie Körper — Derivate der Naphtochinone — zu erwarten.

Ein Additionsproduct des Naphto- $\alpha$ -chinon- $\beta$ -oxims hat bereits Fuchs dargestellt; ich unternahm es nun auf Veranlassung des Hrn. Prof. Zincke, die Versuche in der oben angedeuteten Richtung auszudehnen.

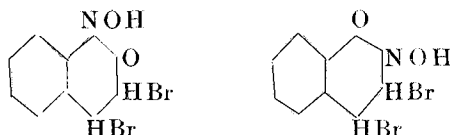
Beim Bromiren der *o*-Naphtochinonoxime in Chloroformlösung entstehen als Additionsproducte 2 Naphtochinonoximbibromide, aus diesen durch Alkali, Alkohol oder Eisessig 2 Bromnaphtochinonoxime, welche auch direct entstehen, wenn die Einwirkung von Brom in kaltem Eisessig stattfindet. Erwärmt man indessen die Naphtochinonoxime in Eisessig mit überschüssigem Brom, so entsteht aus den beiden Isomeren ein und dasselbe Bromnaphtochinon, welches sich gleichfalls bildet, wenn die Additions- oder Substitutionsproducte mit Eisessig und concentrirter Salzsäure erhitzt werden.

Dieses Bromnaphtochinon setzt sich mit Alkalien zu Bromoxy-naphtochinon, mit Anilin zu Bromanilidonaphtochinon um, welches seinerseits beim Behandeln mit Alkali in Bromoxynaphtochinon übergeht. Beide Verbindungen sind schon bekannt; in denselben nimmt das Brom die  $\beta$ -Stellung ein; man muss deshalb rückwärts schliessen,

dass auch in dem Bromnaphtochinon und dem Bromnaphtochinonoxim dem Brom die  $\beta$ -Stellung zukommt; ihre Constitution wäre durch die Formeln



auszudrücken; für die Bibromide ergeben sich ungezwungen die Formeln:



Hier begegnen wir indessen einer Schwierigkeit. Das Bromnaphtochinon von der oben angegebenen Constitution — das  $\beta$ -Bromnaphtochinon<sup>1)</sup> — ist schon bekannt, genau charakterisirt und nicht identisch mit meiner Verbindung. Andererseits zeigt diese letztere Eigenschaften, wie sie dem noch unbekanntem Brom- $\alpha$ -naphtochinon wohl zukommen könnten; die neue Verbindung verhält sich gegen Anilin und Alkalien analog dem bekannten  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -naphtochinon; aber die Entstehung eines  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -naphtochinons aus  $\beta$ -Brom- $\beta$ -naphtochinonoxim und aus dem  $\beta$ -Naphtochinonoxim selbst können wir durch irgend welche Wahrscheinlichkeit besitzende Formelgleichungen nicht ausdrücken. Der gleichzeitige Ersatz des in  $\beta$ -Stellung befindlichen Sauerstoffatoms oder der gleichwerthigen Oximgruppe durch Wasserstoff und die Einführung von Sauerstoff in die  $\alpha$ -Stellung ist vorläufig noch nicht zu verstehen.

Ganz anders verhält sich das dritte Isomere, das Naphto- $\alpha$ -chinon- $\alpha$ -oxim. In Chloroformlösung erhielt ich nur unerquickliche Schmierer; in Eisessig entstand nach Zugabe von Brom sowohl in der Kälte als auch in der Hitze Bibromnaphtochinonoxim. Es ist dies nicht zu verwundern, wenn man bedenkt, dass die beiden anderen noch untersuchten *p*-Chinonoxime, Benzochinonoxim<sup>2)</sup> und Oxybenzochinonoxim<sup>3)</sup> gleichfalls Bibromide geben. Auffallend ist, dass nicht, wie aus den Brom- $\beta$ -naphtochinonoximen Bromnaphtochinon, so hier aus Bibrom- $\alpha$ -naphtochinonoxim Bibromnaphtochinon sich darstellen lässt. Unter gleichen Bedingungen mit Säure behandelt, ist es beständig; erhitzt

<sup>1)</sup> Zincke, diese Berichte XIX, 2495. Frölich, Inaugural-Dissertation, Marburg 1887.

<sup>2)</sup> O. Fischer, Hepp, diese Berichte XX, 2479.

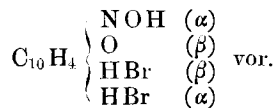
<sup>3)</sup> Fevre Bl. 39, 590.

man es dagegen mit Alkali, durch welches die Brom- $\beta$ -naphtochinon-oxime nicht zersetzt werden, so wird ausser der Oximgruppe noch ein Bromatom in den Bereich der Reaction gezogen, und es entsteht Bromoxynaphtochinon.

Naphto- $\beta$ -chinon- $\alpha$ -oxim und Brom.

Durch Zugeben eines kleinen Bromüberschusses zu einer conc. Chloroformlösung des Naphto- $\beta$ -chinon- $\alpha$ -oxims werden nach längerem Stehen (bei richtiger Concentration) sofort farblose Nadelchen vom Schmelzpunkt  $130-131^{\circ}$  erhalten, welche sich über Schwefelsäure, Chlorcalcium oder bei  $100^{\circ}$  unter Abgabe von Bromwasserstoff zersetzen. An der Luft zerfallen sie zu einem weissen Pulver; bei längerem Liegen wird seine Farbe orange; in diesem Zustande löst es sich roth in Alkali und stellt einen neuen, nicht näher untersuchten Körper dar.

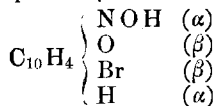
Es liegt ein Additionsproduct von der Formel:



Ber. für $C_{10}H_7NO_2Br_2$	Gefunden
Br 48.05	48.13 pCt.

In kaltem Eisessig löst es sich unverändert; wird es aber in Eisessig oder Alkohol erhitzt oder in Alkali gelöst, so giebt es Bromwasserstoff ab und geht in

$\beta$ -Brom-naphto- $\beta$ -chinon- $\alpha$ -oxim,



über. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $172^{\circ}$ . In Alkali löst es sich schwer mit braungrüner Farbe (das Natronsalz ist grün). In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin, Eisessig ist es braun, in concentrirter Schwefelsäure purpurn löslich. Aus Alkohol krystallisirt es in langen gelben Nadeln. Das Silbersalz ist roth.

Derselbe Körper entsteht beim Bromiren in kaltem Eisessig.

Ber. für $C_{10}H_6BrNO_2$	Gefunden
N 5.55	5.36 pCt.
Br 31.74	32.07 »

Wurde in heissem Eisessig operirt, so fielen nach dem Erkalten braune Krystalle aus, die, aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt  $200-201^{\circ}$  zeigten. Sie sind frei von Stickstoff und lösen sich braun in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Aether, Benzol,

Ligroin, Schwefelkohlenstoff, concentrirter Schwefelsäure. Die Analysen weisen auf ein

### Bromnaphtochinon

hin; wenn sie auch an Genauigkeit viel zu wünschen übrig lassen, so stellen doch die unten zu erwähnenden Umwandlungsproducte die Formel ausser Zweifel.

	Ber. für $C_{10}H_5BrO_2$	Gefunden
C	50.63	49.62 pCt.
H	2.11	3.03 »
Br	33.75	32.97 »

Derselbe Körper wird erhalten durch Erhitzen der  $\beta$ -Naphtochinonoximbibromide oder der Brom- $\beta$ -naphtochinonoxime mit concentrirter Salzsäure und Eisessig. Gleicher Schmelzpunkt, gleiches Verhalten gegen Alkali und Anilin bewiesen die Identität. Im Filtrat konnte ich Hydroxylamin durch seine reducirenden Eigenschaften nachweisen.

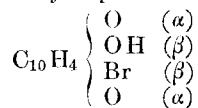
Durch Zusatz von wässriger schwefliger Säure zur Eisessiglösung des Bromnaphtochinons fällt

### Bromnaphtohydrochinon

in gelben Nadelchen, welche durch Wiederholung der Operation gereinigt werden können. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $193^{\circ}$ . Durch Chromsäure in Eisessiglösung werden sie in Bromnaphtochinon zurückverwandelt.

Durch Einwirkung von Natronlauge oder alkoholischem Ammoniak entsteht aus dem Bromnaphtochinon

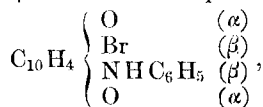
### Bromoxynaphtochinon,



vom Schmelzpunkt  $195^{\circ}$  (angegeben  $196.5^{\circ}$ ).

Mit Anilin in Eisessig entsteht aus meinem Bromnaphtochinon das von Baltzer<sup>1)</sup> und Gerland<sup>2)</sup> beschriebene

### $\beta$ -Brom- $\beta$ -anilido- $\alpha$ -naphtochinon,



welches durch seinen Schmelzpunkt bei  $167^{\circ}$  (angegeben  $165-166^{\circ}$  B.,  $186-189$  G.) und sein Verhalten gegen Alkali, von welchem es

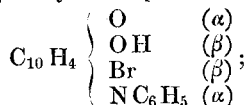
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1901.

<sup>2)</sup> Dissertation, Marburg 1886.

schon in der Kälte in Anilin und Bromoxynaphtochinon gespalten wird, charakterisirt wurde.

Ganz anders verhält sich das von Zincke dargestellte  $\beta$ -Brom- $\beta$ -naphtochinon gegen Anilin; es liefert gegen Alkali beständiges

$\beta$ -Brom- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -naphtochinonanilid,



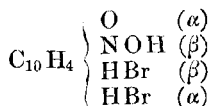
mit alkoholischem Ammoniak liefert Zincke's  $\beta$ -Brom- $\beta$ -naphtochinon einen rothen, bei 260° schmelzenden Körper.

Naphto- $\alpha$ -chinon- $\beta$ -oxim und Brom.

Die Reaction verläuft in durchaus gleicher Weise wie vorhin; das Verhalten der beiden entstehenden Isomeren ist das gleiche. Ich beschränke mich daher darauf, kurz ihre Eigenschaften anzugeben.

Naphto- $\alpha$ -chinon- $\beta$ -oximbibromid.

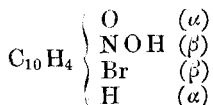
Das Additionsproduct



wird in grauen Blättchen erhalten, die den Schmelzpunkt 154—155° zeigen (Fuchs giebt 144—145° an, was wohl auf einem Druckfehler beruht). In kaltem Eisessig sind sie unverändert löslich und scheinen bei längerem Liegen beständiger zu sein, als die isomere Verbindung; eine Zersetzung wurde nicht beobachtet.

$\beta$ -Bromnaphto- $\alpha$ -chinon- $\beta$ -oxim.

Das Bromnaphtochinonoxim



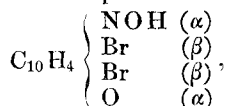
krystallisirt aus Alkohol in gelben, aus Eisessig in dunkelbraunen Krystallen. In Alkohol, Chloroform, Eisessig, Benzol, Aether, Ligroin, concentrirter Schwefelsäure löst es sich braun, in Alkali orange. Der Schmelzpunkt liegt bei 175°.

Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{BrNO}_2$

N 5.56

Gefunden

5.98 pCt.

Naphtho- $\alpha$ -chinon- $\alpha$ -oxim und Brom. $\beta$ -Bibrom- $\alpha$ -naphthochinonoxim,

dessen Entstehungsweise schon oben angegeben wurde, krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 174—175° schmelzen. In Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, ätzenden und kohlensauren Alkalien sind sie braunroth löslich, in Ligroin und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Von verdünnter Schwefelsäure werden sie nicht angegriffen, ebensowenig von kalter concentrirter (wenn auch hier unter Lösung). Heisse concentrirte Schwefelsäure setzt aus ihnen Bromwasserstoffsäure in Freiheit, durch Wasserzusatz fallen weisse Flocken.

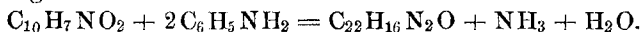
Durch Erhitzen mit Alkali entsteht Bromoxynaphthochinon; concentrirte Salzsäure und Eisessig lassen das Bibromnaphthochinon unverändert.

Ber. für $C_{10}H_5Br_2NO_2$	Gefunden
N 4.23	4.36 pCt.
Br 48.33	48.32 »

## 62. Chr. Brömme: Die Einwirkung von Monaminen auf die Naphthochinonoxime.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Das Verhalten der Chinonoxime gegen Amine ist von Fuchs <sup>1)</sup> und gleichzeitig von Kimich <sup>2)</sup> untersucht worden; während aber letzterer eine echte Nitrosophenolreaction, die Entstehung von Oxyazobenzol als Nebenproduct bei der Darstellung des Azophenins aus Nitrosophenol und Anilin, beobachtete, stellte Fuchs für die Reaction zwischen dem sogenannten  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol und Anilin folgende Gleichung auf:



Die Reaction war also nicht analog der Beobachtung von Kimich verlaufen.

Es lag nun nahe, einestheils die Constitution des Körpers  $C_{22}H_{16}N_2O$  aufzuklären zu suchen, anderentheils die beiden anderen sogenannten

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1023.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 1027.