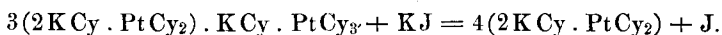
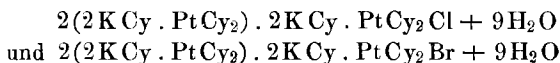


Blutlaugensalz oder Eisenoxydsalze; indem das Platincyanid (PtCy_3) zu Platincyanür (PtCy_2) reducirt und das abgespaltene Cyan mit dem Kalium des Jodkaliums Cyankalium bildend die Regeneration eines Moleküls Kaliumplatincyanür bedingt, wird ein Atom Jod in Freiheit gesetzt:



Die neue Verbindung liesse sich demnach als ein Kaliumplatincyanürcyanid charakterisiren.

Die früher als Chlor- oder Bromadditionsproducte beschriebenen Verbindungen würden analogerweise als nach demselben Typus zusammengesetzt zu betrachten und Kaliumplatincyanürchlorocyanid resp. Kaliumplatincyanürbromocyanid zu benennen, ihre Constitution aber symbolisch durch folgende Formeln zu interpretiren sein:



d. h. sie enthalten statt der Gruppe »Platincyanid« PtCy_3 in dem durch Oxydation aus dem Gmelinsalz entstehenden Kaliumplatincyanürcyanid die substituirte Gruppe — $\text{PtCy}_2 \text{Cl}$ resp. $\text{PtCy}_2 \text{Br}$. — Die Formeln erklären somit ungezwungen die leichte Abspaltung von Chlor oder Brom bei der Einwirkung von Jodkalium, sowie den Uebergang in das gewöhnliche Gmelin'sche Salz.

St. Petersburg, im März 1888.

Chem. Laborator. der Kaiserl. Nicolai-Ingenieurakademie.

255. F. Quincke: Ueber die Reactionsproducte des Acenaphtens mit der Salpetersäure und einige Derivate derselben.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Lab. No. DCCXII.]

(Eingegangen am 11. April.)

Seit den Arbeiten Berthelot's, Behr's und van Dorp's, sowie Blumenthal's ist das Acenaphten erst im letzten Jahre wieder Gegenstand chemischer Untersuchungen geworden: Bamberger und Philip¹⁾ haben durch ihre Synthese der Naphtalsäure aus Periamidonaphtoësäure die Constitution des Acenaphtens als die eines Peri-

¹⁾ Bamberger und Philip, diese Berichte XX, 273.

dimethylnaphtalins $C_{10}H_6$ $\begin{matrix} < CH_2 \\ < CH_2 \end{matrix}$ festgestellt; Bamberger und Lodter ¹⁾ hydrierten es mit Natrium in amyalkoholischer Lösung zu einem Tetrahydroacenaphten, das sie neuerdings ²⁾ auch bromirten; Graebe und Veillon ³⁾ beschäftigten sich mit den Oxydationsproducten.

Ich selbst ⁴⁾ endlich habe, von den Berthelot'schen Versuchen den Kohlenwasserstoff direct mit rauchender Salpetersäure zu behandeln ausgehend, um eine gemässiger und klarer verlaufende Reaction zu erhalten, abgerauchte Salpetersäure auf in Eisessig gelöstes Acenaphten wirken lassen und so ein Mononitroacenaphten vom Schmelzpunkt 101—102°, das sich mit Zinn und Salzsäure zu einem Amin reduciren liess, dargestellt. Auf ähnliche Weise, nämlich durch Eingiessen einer Salpetersäure von spec. Gewicht 1.34 in eine Eisessiglösung von Acenaphten, will dann auch Jandrier ⁵⁾ eine Mononitroverbindung vom Schmelzpunkt 155° erhalten haben; doch konnte ich bei einer Wiederholung dieses Versuches nur die Bildung des ersten Derivates feststellen.

Meine Versuche behandelten:

1. die Nitrirung des Acenaphtens in Eisessiglösung durch abgerauchte Salpetersäure: Mono- und Dinitroacenaphten;
2. die Reduction der beiden Nitrokörper, speciell eine Reihe von Derivaten des Monoamidoacenaphtens;
3. die Oxydation des Mononitroacenaphtens, sowie des Acenaphtens selbst mit verdünnter Salpetersäure: Nitronaphtalsäure und Nitro- γ -naphtochinon.

I. Nitrirung des Acenaphtens.

80 g Acenaphten wurden in 1 k Eisessig gelöst und die erkaltete Lösung in 50 cem abgerauchte Salpetersäure langsam eingegossen. Es scheiden sich alsbald schöne, gelbe Krystalle aus (circa 40 g); ein weiterer hellgelber Niederschlag wird beim Ausgiessen der Lösung in kaltes Wasser gewonnen (ungefähr 80 g). An ganz reinem Mononitroacenaphten waren hieraus 50 g, an reinem Dinitroacenaphten 20 g zu isoliren.

Mit Ligroin lässt sich nämlich aus beiden Producten das Mononitroacenaphten, das bei 101—102° schmilzt, ausziehen. Es destillirt in gelben Tröpfchen, die zu strahlenförmig um ein Centrum

¹⁾ Bamberger und Lodter, diese Berichte XX, 3077.

²⁾ Bamberger und Lodter, diese Berichte XXI, 836.

³⁾ Graebe, diese Berichte XX, 657.

⁴⁾ Quincke, diese Berichte XX, 609.

⁵⁾ Jandrier, Compt. rend. 104, 1858.

anschliessenden Krystallen erstarren, welche denselben Schmelzpunkt zeigen. Mit chromsaurem Kali, Kaliumpermanganat, am Besten aber durch Kochen mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.2 wird es zu Nitro- γ -naphtochinon und Nitronaphtalsäure oxydirt, enthält also, wie zu erwarten, die Nitrogruppe an den Naphtalinkern angelagert; somit ist seine Formel: $C_{10}H_5(NO_2)(CH_2)_2$.

Dinitroacenaphten wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren des mit Ligroïn ausgezogenen Productes aus Eisessig oder Alkohol oder durch Lösen des Rohproductes in Toluol, aus dem es beim Erkalten sich beinahe allein ausscheidet, und folgendes Umkrystallisiren aus denselben Reagentien in gelben, gegen 206° unter Verkohlungs schmelzenden Nadelchen erhalten. Die Analyse ergab der Formel $C_{12}H_8(NO_2)_2$ entsprechende Zahlen:

| | Berechnet | Gefunden | |
|---|-----------|----------|---------|
| | | I. | II. |
| C | 59.02 | 59.90 | — pCt. |
| H | 3.28 | 3.76 | — » |
| N | 11.48 | — | 11.57 » |

Mit dem von Berthelot¹⁾ durch directes Nitriren des Acenaphtens mit rauchender Salpetersäure dargestellten Körper, den ich bei dem nicht ganz genau angegebenen Verfahren trotz mehrfacher Versuche leider nicht erhalten konnte, scheint es identisch zu sein, da durch Verwendung einer grösseren Menge von Salpetersäure im Verhältniss zum angewandten Kohlenwasserstoff und durch schnelleres Zufliessenlassen der Eisessiglösung die Ausbeute an ihm gegenüber der an Mononitroverbindung steigt.

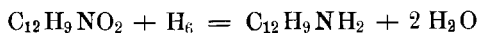
II. Reduction der Nitroverbindungen.

a) Monoamidoacenaphten und Derivate.

Beim Reduciren der Mononitroverbindung mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade oder mit alkoholischem Schwefelammonium im Einschlussrohr bei 100° bildet sich ein Monamin.

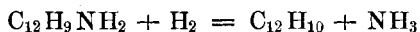
Die verhältnissmässig besten Ausbeuten ergaben sich nach vielen Versuchen, wenn man die salzsaure Lösung mit Alkali bis zur schwach alkalischen Reaction versetzte und nun mit Wasserdampf das schwer flüchtige Amin übertrieb. 30 g Mononitroacenaphten gaben so in 5tägigem Uebertreiben 10 g Amin.

Das so erhaltene Amin ist aber nicht ganz rein, da neben der Umsetzung



¹⁾ Berthelot, Bull. soc. chim. 8, 250.

eine Rückbildung des Kohlenwasserstoffs, der gleichfalls mit Wasserdämpfen flüchtig ist,



eintritt. Das Gemisch des Kohlenwasserstoffs und des Amins schmilzt aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt constant bei 96° , und nur durch Lösen in Salzsäure, Abtreiben des Acenaphtens mit Wasserdampf und folgendes Fällen mit Kalihydrat war das Amin in rein weissen, trocken nur langsam sich färbenden Nadeln vom Schmelzpunkt $108^{\circ 1)}$ zu erhalten; es zeigt mit Chloroform und alkoholischem Kali gekocht die Hofmann'sche Isonitrilreaction.

Die Salze des Monoamidoacenaphtens sind in Wasser meist schwer löslich, ebenso in den concentrirten Säuren.

Das Pikrat scheidet sich aus ganz verdünnter, wässriger Lösung in gelben, leicht sich bräunenden Krystallen ab; die Stickstoffanalyse stimmte mit der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{NH}_2)$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ überein:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| N | 14.07 | 13.72 pCt. |

Das Chlorhydrat wurde durch Lösen des Amins in verdünnter Salzsäure und Fällen mit concentrirter Salzsäure in feinen, nadelförmigen, nie ganz rein weissen Krystallen gewonnen; die Chlorbestimmung, auf die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{NH}_2)$, HCl berechnet, ergab:

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Cl | 17.27 | 17.25 pCt. |

Mit Platinchlorid in kalter Lösung versetzt, schied sich in röthlich gelben, feucht zersetzlichen Nadeln das Platindoppelsalz, $2(\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{NH}_2), \text{HCl}), \text{PtCl}_4$, ab:

| | Berechnet | Gefunden | | |
|----|-----------|----------|-------|------------|
| | | I. | II. | III. |
| Pt | 26.02 | 25.53 | 25.95 | 26.05 pCt. |

Die braunrothen, bei der Darstellung aus der salzsauren Lösung ausfallenden, prismatischen Krystalle des Zinndoppelsalzes, in deren Lösung Quecksilberchlorid einen Niederschlag erzeugt, zeigen nach der Stickstoffbestimmung die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{NH}_2)$, HCl , SnCl_2 :

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|-----------|
| N | 3.55 | 3.64 pCt. |

Die Monoacetylverbindung bildet sich beim Kochen des Amins mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid. Das mit heissem Wasser gewaschene, aus Alkohol umkrystallisirte Product zeigt in dunkelgelben Blättchen den Schmelzpunkt 176° und ergab bei der Analyse der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$ entsprechende Zahlen:

¹⁾ Hiernach ist der früher angegebene Schmelzpunkt (diese Berichte XX, 611) zu corrigiren.

| | Berechnet | Gefunden | | |
|---|-----------|----------|------|------|
| | | I. | II. | |
| C | 79.62 | 79.11 | — | pCt. |
| H | 6.16 | 6.32 | — | » |
| N | 6.64 | — | 6.64 | » |

Die Diacetylverbindung entsteht eigenthümlicher Weise fast allein bei gleicher Behandlung desamins mit Essigsäureanhydrid; aus Alkohol 1—2 mal unkrystallisirt zeigten die hellbraunen, constant bei 122° schmelzenden Flitter die Formel $C_{12}H_9N(C_2H_3O)_2$:

| | Berechnet | Gefunden | | |
|---|-----------|----------|------|------|
| | | I. | II. | |
| C | 75.89 | 76.26 | — | pCt. |
| H | 5.93 | 6.28 | — | » |
| N | 5.53 | — | 5.67 | » |

Die Monobenzoylverbindung wurde beim Kochen desamins sowohl mit Benzoylchlorid, wie mit Benzoësäureanhydrid gleichmässig erhalten und durch Behandlung des Rohproductes mit Wasserdampf und heissem Wasser gereinigt; aus heissem Alkohol in seidenglänzenden, einen Stich ins Gelbe zeigenden Nadeln vom Schmelzpunkt 210° beim Erkalten oder auf Wasserzusatz herauskommend gab sie bei der Analyse auf die Formel $C_{12}H_9NH(C_6H_5O)$ stimmende Zahlen:

| | Berechnet | Gefunden | | |
|---|-----------|----------|------|------|
| | | I. | II. | |
| C | 83.51 | 83.56 | — | pCt. |
| H | 5.50 | 5.85 | — | » |
| N | 5.13 | — | 5.36 | » |

Der Thioharnstoff wurde durch Kochen desamins mit Schwefelkohlenstoff dargestellt, was bei 5 g Amin ungefähr 50 Stunden in Anspruch nahm. Das graue, krystallinische Reactionsproduct war aus Toluol allein umzukrystallisiren und zeigte dann feine, absbestartige, schwach gelb oder violett gefärbte Nadelchen vom Schmelzpunkt 192°, deren Analyse der Formel des erwarteten Schwefelharnstoffes $CS(C_{12}H_9NH)_2$ entsprach:

| | Berechnet | Gefunden | | |
|---|-----------|----------|------|------|
| | | I. | II. | |
| C | 78.94 | 78.63 | — | pCt. |
| H | 5.27 | 5.47 | — | » |
| S | 8.42 | — | 8.11 | » |

Mit Anilin gekocht setzt er sich in Diphenylsulfharnstoff und Monoamidoacenaphten um; die weissen Blättchen des Ersteren vom Schmelzpunkt 151° bleiben auf Zusatz von Salzsäure ungelöst zurück, das Amin geht, wenn man die Lösung abfiltrirt, mit Kalilauge versetzt und mit Wasserdampf behandelt, nach dem leichter flüchtigen Anilin rein über.

Das Senföl durch Kochen des Thioharnstoffs mit concentrirter Salzsäure darzustellen, gelang mir nicht. Wenn aber das Amin mit Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von alkoholischem Kali gekocht wurde, so zeigte nach dem Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung (bei 5 g in ungefähr 40 Stunden) das Reactionsproduct einen intensiven Geruch nach Schwefelkohlenstoff, erwies sich in Alkohol leicht löslich und schied beim Umkrystallisiren aus diesem braune, glänzende Blättchen, die bei 96° constant schmolzen, ab. Die Schwefelbestimmung ergab die unter dem Einflusse des alkoholischen Kalis vorgegangene Bildung eines festen Senföles $C_{12}H_9NCS$:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| S | 15.17 | 15.52 pCt. |

b) Diamidoacenaphten.

Die Reduction des Dinitroacenaphtens mit Zinn und Salzsäure durch Erhitzen auf dem Wasserbade oder mit Jodwasserstoffsäure und gewöhnlichem Phosphor im Einschlussrohr bei 100° lieferte äusserst zersetzliche Salze eines Diamidoacenaphtens. Beim Eindampfen der mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreiten salzsauren oder aus dem Rohproduct mit heissem Wasser ausgezogenen jodwasserstoffsäuren Lösung verringerte die Unbeständigkeit der Salze die Ausbeuten so sehr, dass nur wenige Versuche mit der Base angestellt werden konnten, zumal die mit Alkali gefällten weissen Nadelchen des freienamins, ehe sie abzufiltriren waren, unter Schwarzfärbung sich zersetzten und auch mit Aether oder Ligroin sich nicht ausziehen liessen.

Das pikrinsaure Salz fällt in gelben Nadeln, die ebenfalls sehr unbeständig sind.

Das Chlorhydrat zeigt eine leicht bräunliche Farbe, und entsprach eine Chlorbestimmung ziemlich genau der Formel $C_{12}H_8(NH_2)_2, 2HCl$:

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Cl | 27.64 | 27.16 pCt. |

Die wässrige Lösung gab mit Platinchlorid versetzt einen Niederschlag hellgelber Krystalle des Platindoppelsalzes, deren Analyse die sehr schnelle Zersetzung in der Lösung aber auch verhinderte.

Das Jodhydrat färbt sich an der Luft rasch braun und violett; zur Analyse ward es über Schwefelsäure getrocknet, zur Befreiung von ausgeschiedenem Jod mit Aether gewaschen und nochmals kürzere Zeit im Vacuum getrocknet. Die Zahlen stimmten annähernd mit der Formel $C_{12}H_8(NH_2)_2, 2HJ$:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| J | 57.72 | 58.22 pCt. |

III. Oxydationsproducte.

Mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure, mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oder endlich besser mit Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.2 gekocht, bildet das Mononitroacenaphten eine mit Natronlauge oder Baryumcarbonat ausziehende, in gelben Nadelchen vom Schmelzpunkt 220° sublimirende Säure; daneben entsteht jedoch ein aus der salpetersauren Lösung z. B. in gelbrothen prismatischen Krystallen beim Erkalten ausfallender, chinonartiger Körper. Weit bequemer und in besserer Ausbeute sind dieselben beiden Oxydationsproducte aber beim Kochen des Acenaphtens selbst mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.2 zu erhalten, die zugleich oxydirend und einfach nitrirend wirkt. 30 g Acenaphten wurden so 3 Stunden am Rückflusskühler mit 600 ccm Salpetersäure gekocht bis zum Aufhören der Gasentwicklung und fast vollständig oxydirt, so dass an reinem Nitronaphtochinon 15 g, an Säure 2 g gewonnen werden konnten.

Eine verdünntere Salpetersäure (vom specifischen Gewicht 1.1) ergab zwar neben der Oxydation auch noch eine Nitrirung, wirkt aber nicht mehr genügend ein.

a) Nitronaphtalsäure

ist hauptsächlich in den rothbraunen, öligen, beim Erkalten erstarrenden Tropfen, die sich in der Salpetersäure bilden, enthalten; mit verdünnter Natronlauge aus ihnen ausgezogen und mit Salzsäure vorsichtig partiell gefällt, wird sie in feinen gelben Nadeln erhalten, die in Aether, Alkohol, Ligroin kaum, in Eisessig bei stärkerem Kochen löslich sind. Die bei der Analyse der einen Tag im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gefundenen Zahlen entsprechen der Formel $C_{10}H_5(NO_2)(COOH)_2$:

| | Berechnet | Gefunden | | pCt. |
|---|-----------|----------|------|------|
| | | I. | II. | |
| C | 55.18 | 55.20 | — | » |
| H | 2.68 | 2.62 | — | » |
| N | 5.36 | — | 5.47 | » |

Bei $140-150^{\circ}$ zersetzt sich die Säure unter Schwärzung und zeigt dann theilweise den Schmelzpunkt des

Anhydrids von 220° ; wie die Naphtal-¹⁾ und Bromnaphtalsäure²⁾ bildet sie dies sehr leicht: sublimirt, mit Eisessig gekocht, beim längeren Stehen im Exsiccator, schneller im Vacuum über

¹⁾ Behr und van Dorp, Ann. Chem. Pharm. 172, 263.

²⁾ Blumenthal, diese Berichte VII, 1096.

Schwefelsäure. 0.25 g ergaben so nach 4 Tagen bei der Analyse die auf $C_{10}H_5NO_2(CO)_2O$ berechneten Zahlen:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 59.27 | 59.44 pCt. |
| H | 2.06 | 2.55 » |

Die Salze zeigten sich im Wasser leicht löslich: das Silbersalz erhielt man in gelben, schlecht ausgebildeten Nadeln, das Baryumsalz in rothbraunen, das Calciumsalz in gelben Blättchen, das Ammoniumsalz endlich in gelben Nadeln. Die beiden Letzten ergaben bei der Analyse Zahlen, welche auf die nach Analogie der Naphtalsäuresalze¹⁾ mit einem Molekül Krystallwasser berechneten Formeln stimmten:

| | Ca | N |
|---------------------------------------|-------|---|
| für $C_{10}H_5(NO_2)(COO)_2Ca + H_2O$ | | für $C_{10}H_5(NO_2)(COONH_4)_2 + H_2O$ |
| berechnet Ca | 12.62 | 13.42 pCt. |
| gefunden N | 12.24 | 13.70 » |

b) Nitro- γ -naphtochinon.

Die gelbrothen Nadeln sind in Alkohol und Eisessig löslich und steigen nach öfterem Umkrystallisiren zu dem Schmelzpunkt 208° ; sie ergaben nach mehrfachen Bestimmungen die Zusammensetzung $C_{10}H_5NO_4$:

| | Berechnet | Gefunden | | | |
|---|-----------|----------|-------|-------|--------|
| | | I. | II. | III. | IV. |
| C | 59.12 | 58.59 | 58.82 | 58.78 | — pCt. |
| H | 2.46 | 2.25 | 2.55 | 2.83 | — » |
| N | 6.9 | — | — | — | 7.13 » |

Der Körper ist somit das Nitroderivat eines Naphtochinons, $(NO_2)C_{10}H_5O_2$, dessen Bildung nur durch Wegoxydation der beiden CH_2 -Gruppen des Acenaphtens, $C_{10}H_6 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}$, zu erklären ist; wie beim α -Naphtochinon die Sauerstoffatome an die 1. 4-, beim β -Naphtochinon an die 1. 2-Kohlenstoffatome sich anlagern, so würde dieses γ -Naphtochinon sie in der 1. 1'-Stellung haben.

Die Reduction zu einem Hydrochinon ward mit schwefliger Säure auf die verschiedensten Weisen versucht, dann mit Zinnchlorür und Salzsäure, endlich mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor; aber trotz der offenbar eintretenden, bei den beiden letzten Methoden sogar recht heftigen Reaction gelang es nicht, eine analysirbare Substanz zu isoliren.

¹⁾ Behr und van Dorp, l. c.

Besser liess sich die Chinonnatur durch die Bildung der von Hofmann¹⁾ zuerst dargestellten, dann von Zincke²⁾ weiter bearbeiteten Chinonanilide nachweisen.

Das Anilid bildete sich schon beim Stehen mit Anilin oder (mit ohne Zusatz von Alkohol) und ward aus der abfiltrirten Lösung durch Salzsäure in rothbraunen Flocken gefällt, die von den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur in Eisessig sich löslich erwiesen, aber auch aus ihm nur durch Füllen mit Wasser zu gewinnen waren. Die so gereinigten, dunkelvioletten, schlecht ausgebildeten Nadelchen schmolzen unter Zersetzung und Schwärzung bei 128° und zeigten sich, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, bei der Analyse als die Verbindung $(C_6H_5NH)C_{10}H_4(NO_2)_2$:

| | Berechnet | Gefunden | | |
|---|-----------|----------|-------|------|
| | | I. | II. | |
| C | 65.31 | 64.88 | — | pCt. |
| H | 3.40 | 3.66 | — | » |
| N | 9.53 | — | 10.15 | » |

Die Verbindung mit Diphenylamin entsteht beim Kochen desselben mit dem Nitrochinon in alkoholischer Lösung. Aus der klaren, grünen Flüssigkeit fällt Salzsäure grüne, schwach krystallinische Flocken, die in Alkohol, Eisessig, Ligroïn, weniger in Aether löslich aber aus keinem Lösungsmittel in besseren Krystallen zu erhalten sind. Die unter 80° schon sich zersetzende Verbindung hat der Stickstoffbestimmung nach eine dem Anilinkörper analoge Zusammensetzung: $(C_{12}H_8N)C_{10}H_4(NO_2)_2$:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|-----------|
| N | 7.57 | 7.56 pCt. |

Die Neigung des Acenaphtens, mit Salpetersäure solch ein nitrirtes Naphtochinon zu bilden, lässt vermuthen, dass auch anderen Oxydationsmitteln gegenüber das Acenaphten die CH_2 -Gruppen abspalten und das γ -Naphtochinon bilden werde. Es wäre möglich, dass Graebe und Veillon³⁾ in den gegen 230° schmelzenden, durch Oxydation des in Eisessig gelösten Kohlenwasserstoffs mit Chromsäure oder chromsaurem Kali erhaltenen, gelblichrothen Krystallen dies γ -Naphtochinon schon in Händen hatten. Graebe hält die chinonartige Verbindung für ein mit Naphtalsäureanhydrid verunreinigtes Acenaphtenchinon, $C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} >$, da er den Kohlenstoffgehalt bei Analysen, deren Zahlen er leider nicht angiebt, zwischen dem für diese beiden

¹⁾ A. W. Hofmann, Proc. roy. soc. Lond. XIII, 4.

²⁾ Zincke, diese Berichte XVIII, 785.

³⁾ Graebe, diese Berichte XX, 659.

Körper berechneten fand. Nun entspricht der Formel des Naphtal-säureanhydrids, $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle O$, ein Gehalt von 72.73 pCt. Kohlenstoff, der des Acenaphtenchinons, $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle$, ein solcher von 79.12 pCt., der des Naphtochinons, $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{c} O \\ O \end{array} \right\rangle$, aber ein solcher von 75.95 pCt., eine Zahl, die also gerade mitten zwischen den beiden Ersten liegt. Eine Oxydation des γ -Naphtochinons zu Naphtalsäure, die Graebe mit Permanganat aus seinem Chinon erhalten hat, wäre natürlich unmöglich; die Säure müsste vorher als Nebenproduct dem Chinon beigemischt gewesen sein, wofür auch das von Graebe bemerkte Steigen des Kohlenstoffgehaltes des Chinons beim Behandeln mit kohlsaurem Natron spricht.

Ein aussergewöhnliches, chemisches Verhalten ergaben die vorstehenden Versuche für das Acenaphten und seine Derivate somit:

1. bei dem Monoamidoacenaphten in der Bildung der Diacetylverbindung durch Essigsäureanhydrid, während Acetylchlorid die monosubstituirte Verbindung giebt, und in der des Senföles durch Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Kali, wo Schwefelkohlenstoff allein den Thioharnstoff erzeugt;

2. bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Mononitroacenaphten oder Acenaphten selbst, welche beide die Neigung, die CH_2 -Gruppen abzuspalten und Nitro- γ -naphtochinon zu bilden, zeigen.

256. S. Levy und A. Andreocci: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinylobernsteinsäureäther.

(Eingegangen am 10. April.)

Im Anschluss an die von dem Einen von uns ausgeführten Untersuchungen über Chloranilsäure, deren Beziehungen zum Dioxychinondicarbonsäure- resp. zum Succinylobernsteinsäureäther von A. Hantzsch unzweideutig nachgewiesen worden sind, haben wir uns seit einiger Zeit mit der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Aethyläther der Succinylobernsteinsäure beschäftigt. Ueber dieses Thema hat bereits vor 13 Jahren Ira Remsen ¹⁾ eine Arbeit veröffentlicht, welche jedoch über die bei der genannten Reaction erhaltenen Sub-

¹⁾ Ira Remsen, diese Berichte VIII, 1408 und IX, 4.