

einem von Schotten¹⁾ aus Piperylurethan und Brom erhaltenen Dibromoxykörper, an welchen dasselbe auch in chemischer Hinsicht sehr erinnert. In Alkalien ist es vermöge seiner stark sauren Natur leicht löslich und durch Säuren unverändert fällbar. Ammoniakalische Silberlösung wird durch dasselbe leicht reducirt. Beim Versuch, die Acetylgruppe durch Kochen mit Alkalien zu entfernen, wurde dem Körper nicht das Acetyl, wohl aber das Chlor entzogen, wobei jedoch trotz aller Sorgfalt nur unerquickliche Substanzen resultirten. Auch wurde durch minder heftig wirkende Agenzien, wie z. B. Barythydrat, nur ein brauner Syrup erhalten, der in Wasser leicht löslich war und stark sauer reagirte, indess weder an sich noch in Form von Salzen in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden konnte.

Es mussten daher auch hier weitere Versuche aufgegeben werden, ächte hydroxyilirte Piperidine zu gewinnen, welche gewiss in mancher Hinsicht interessant sein würden und von denen bis jetzt nur ein künstlich dargestellter Repräsentant, nämlich das von E. Fischer²⁾ beschriebene Triacetonalkamin bekannt ist. Ebenso wurden nach den bisherigen ungünstigen Ergebnissen die Versuche zur Spaltung des Piperidinmoleküls durch Chlor abgebrochen; denn gleich demjenigen des Pyridins liefert es, wenn überhaupt, jedenfalls nur schwierig Spaltungsproducte der Fettreihe.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

320. Fr. Kehrman: Ueber die Einwirkung von Alkalinitrit auf die halogensubstituirten Chinone.

(Eingegangen am 14. Mai; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In einer kürzlich in diesen Berichten XXI, 1195 erschienenen Abhandlung von S. Meerson »Ueber einige Derivate des Diamido- α -naphthols« wird eine Reihe auf die Darstellung des noch unbekanntes Tetraketonaphthalins $C_6H_4(CO)_4$ hinzielender Versuche beschrieben. Obwohl dieselben noch nicht zu dem gewünschten Resultate geführt haben, so sehe ich mich doch, um Collision zu vermeiden, veranlasst, schon jetzt meine Versuche mitzuthellen, welche z. Th. in der gleichen Absicht unternommen sind, um mir zugleich dadurch das Recht des Weiterarbeitens im angedeuteten Sinne zu sichern.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 646.

²⁾ Diese Berichte XVI, 649.

Die Arbeiten zweier Forscher sind es insbesondere, welche uns den Weg zur Darstellung aromatischer Polyketone gewiesen haben, nämlich die Untersuchungen von Nietzki¹⁾ und seinen Schülern über Nitranilsäurederivate und diejenigen von Zinke und Gerland²⁾ über die Einwirkung der Halogene auf Diamido- α -naphtol. Während der von den letztgenannten eingeschlagene Weg meistens zu halogensubstituirten Polyketonen führt, ist es Nietzki's Verdienst, gezeigt zu haben, dass sich im Benzol successive sämtliche Wasserstoffatome durch Chinonsauerstoff ersetzen lassen und wir verdanken ihm die Kenntniss der theoretisch höchst wichtigen binären und ternären Benzochinone.

In Anbetracht der grossen Bedeutung, welche die Thatsache der Existenz solcher Körper für structurtheoretische Fragen auf dem Gebiete der aromatischen Chemie beansprucht, habe ich eine Reihe von Versuchen unternommen, welche die noch ziemlich lückenhafte Kenntniss hierher gehöriger Körper in etwas zu vervollständigen geeignet schienen.

J. U. Nef³⁾ hat vor einiger Zeit mitgetheilt, dass die Nitranilsäure, das Ausgangsmaterial zur Darstellung des Trichinoyls und der Rhodizonsäure sich ausserordentlich leicht und in quantitativer Ausbeute erhalten lässt, wenn Chloranil mit einer wässrig alkoholischen Lösung von Natriumnitrit oder Kaliumnitrit einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt wird. Diese Beobachtung von Nef giebt uns einen Fingerzeig, welcher Weg zur Darstellung der gesuchten Körper einzuschlagen ist.

Es ist bekannt, dass das Chloranil, das Tetrachlorchinon, unter Einwirkung von Kaliumhydroxyd glatt zwei in Parastellung stehende Chloratome gegen Hydroxyle eintauscht, unter Bildung von Paradichlordioxychinon, während Mono-, Di- und Trichlorchinon durch die gleiche Behandlung grossentheils verharzen. Ebenso liefern Trichlortoluchinon, $\beta\beta$ -Dichlor- α -naphtochinon, Dichlorthymochinon mit Kaliumhydroxyd Chloroxychinone, welche in ihren Eigenschaften durchgreifende Analogie mit der Chloranilsäure zeigen, während die unvollkommen substituirten Chinone, wie z. B. Dichlortoluchinon, Monochlor- α -naphtochinon keine glatten Umsetzungen eingehen.

Da im Tetrachlorchinon durch Kaliumnitrit sämtliches Halogen herausgenommen und durch Nitrogruppen und Hydroxyle ersetzt wird, so lag der Gedanke nahe, dass alle diejenigen Chinone, welche mit Kaliumhydroxyd Chloroxychinone geben, mit Kaliumnitrit unter totalem Ersatz des Halogens Nitrooxychinone liefern könnten und eine Reihe von diesbezüglichen Versuchen hat mir in der That die Richtigkeit dieser

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 499; XIX, 2727, 303, 775; XX, 322, 3150.

²⁾ Diese Berichte XX, 2058, 3225; XXI, 491, 1027.

³⁾ Diese Berichte XX, 2027.

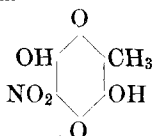
Voraussetzung gezeigt. Da meine Versuche jedoch noch keineswegs abgeschlossen sind, so will ich mich im Folgenden vorläufig darauf beschränken, die bisher erhaltenen Resultate an dieser Stelle im Auszuge mitzutheilen, indem ich mir vorbehalte, ausführliche Mittheilungen später folgen zu lassen.

Kaliumnitrit und Trichlortoluchinon.

Wird reines Trichlortoluchinon (oder Tribromtoluchinon, kürzlich von U. A. Jackson und mir dargestellt) mit etwas mehr als 5 Molekeln Kaliumnitrit in wässrig alkoholischer Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade digerirt, so färbt sich die Flüssigkeit sehr bald gelbroth, indem das Chinon in Lösung geht und an seiner Stelle scheidet sich ein schweres sandiges Krystallpulver aus, welches dem nitranilsauren Kali zum Verwecheln ähnlich ist. Durch Zusatz von Baryumchlorid zu seiner heissen wässrigen Lösung fällt das entsprechende Baryumsalz fast sogleich in gelben glänzenden Flittern zu Boden. Die Substanzen sind halogenfrei und es unterliegt keinem Zweifel, dass wir Salze der Tolunitranilsäure vor uns haben. Eine vorläufige Baryumbestimmung im Baryumsalz ergab folgende Werthe:

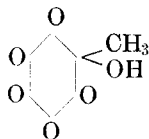
Ber. für $C_7H_3NO_6Ba$	Gefunden
Ba 41.01	40.8 pCt.

Es liegt also das Baryumsalz eines Nitrodioxytoluchinons von der voraussichtlichen Structur



vor.

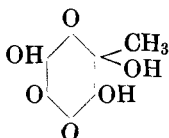
Durch Behandeln mit $SnCl_2 + HCl$ erhält man ganz wie bei der Reduction der Nitranilsäure, zunächst eine braunviolette, dann farblose Flüssigkeit, welche nach dem Einleiten von Salzsäuregas sehr bald farblose Nadeln eines Chlorhydrats abscheidet, die dem Diamidotetroxybenzolchlorhydrat von Nietzki und Benckiser ähneln. Durch Oxydation mit Salpetersäure in der Kälte erhält man daraus leicht einen Körper, der dem Trichinoyl¹⁾ von Nietzki und Benckiser vergleichbar ist, und der vielleicht das Methyloxypentaketone von der Structur



darstellt.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 499, 1833.

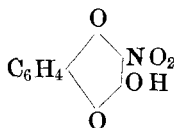
Durch starke kalte Schwefligsäure geht die Substanz gerade wie Trichinoyl fast farblos in Lösung und durch Neutralisation mit Natriumcarbonat erhält man eine rothgelbe Flüssigkeit, welche wohl Methylrhodizonsäure, vielleicht



enthält. Die Versuche konnten einstweilen aus Mangel an Material nicht vervollständigt werden und müssen daher eingehendere Mittheilungen noch verschoben werden. Jedenfalls kann aber bei der ganz durchgreifenden Analogie im Verhalten dieser Körper mit den Derivaten der Nitranilsäure über die Natur derselben kaum irgend ein Zweifel herrschen.

Dichlor- α -naphtochinon und Natriumnitrit.

Dichlor- α -naphtochinon (durch Chloriren von α -Naphtholsulfonsäure nach einem später zu beschreibenden Verfahren in guter Ausbeute zu erhalten) wurde mit einem kleinen Ueberschuss einer wässrig alkoholischen Lösung von Natriumnitrit auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. Beim Erkalten erstarrt die tief gelbroth gefärbte Lösung zu einem Brei glänzender, gelber, blättriger Krystalle, welche nach dem Abpressen und einmaligem Umkrystallisiren rein sind. Die Ausbeute ist sehr gut. Die Krystalle sind identisch mit dem Natriumsalz der sogenannten Nitronaphtalinsäure (Nitrooxy- α -naphtochinon) von Diehl und Merz¹⁾, der also nach ihrer Entstehung aus β - β -dichlor- α -naphtochinon die Structur



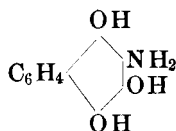
zuzuschreiben ist. Man könnte die Substanz auch Naphtonitranilsäure nennen, denn sie gleicht der wahren Nitranilsäure in Aussehen und Reactionen ausserordentlich.

Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man zunächst einen blauschwarzen Krystallbrei eines Zwischenproducts und nun beim Erwärmen mit einem Ueberschuss des Zinnchlorürs eine fast farblose Lösung, aus welcher durch Salzsäure oder nach einigem Stehen salzsaures Amidotrioxynaphtalin (von Diehl und Merz nicht isolirt²⁾ leicht

¹⁾ Diese Berichte XI, 1314—25.

²⁾ Diese Berichte XI, 1314—25.

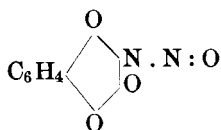
erhalten wird. Es bildet weisse Nadeln und der freien Base ist nach ihrem Entstehen die Structur



zuzuschreiben.

Auf Zusatz von Eisenchlorid zur wässrigen Lösung des Salzes scheidet sich Amidooxy- α -naphthochinon (Amidonaphtalinsäure von Diehl und Merz) als grauvioletter Krystallbrei aus, welcher von Alkalien mit der Farbe der ammoniakalischen Kupferlösungen aufgenommen wird.

Wird das Amidotrioxynaphtalinchlorhydrat in kalte starke Salpetersäure unter Kühlung eingetragen, so löst es sich unter Entwicklung von Stickoxyd schnell auf. Giesst man die erhaltene gelbe Lösung in die 10fache Menge bis nahe zum Sieden erhitzten Wassers und kühlt dann ab, so erfüllt sich die Flüssigkeit mit einer prachtvollen Krystallisation centimeterlanger, rothgelber Nadeln, welche ich anfangs geneigt war, für das gesuchte Tetraketon zu halten. Die Analyse hat jedoch gezeigt, dass der Körper Stickstoff enthält und nach seinen Eigenschaften als das Nitrosamin eines Triketoimidonaphtalins von der Structur



aufgefasst werden muss.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$	Gefunden
C	55.55	— pCt.
H	1.85	2.30 »
N	12.96	13.40 »

Versucht man dasselbe bei 100° zu trocknen, so zersetzt es sich plötzlich unter Verpuffen und Ausstossen eines gelben Rauches, welcher sich an kalten Stellen in Gestalt kleiner weisser Nadeln ansetzt. Zur Analyse wurde daher über Schwefelsäure getrocknete Substanz verwendet. Versuche, die Nitrosamingruppe durch Sauerstoff zu ersetzen, sind bisher ohne Resultat geblieben; der Körper verschmiert sich beim Erhitzen mit Säuren und wird in der Kälte nicht angegriffen. Er ist in heissem Wasser und Alkohol etwas löslich, zersetzt sich jedoch bei längerem Kochen damit unter Braunfärbung. In Chloroform löst er sich ziemlich leicht und kann daraus umkrystallisirt werden. Sehr leicht löst er sich in kalter starker Salpetersäure ohne Veränderung und kann durch Eingiessen dieser Lösung in die mehr-

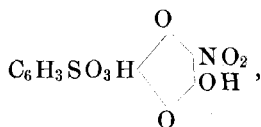
fache Menge auf 80° erwärmten Wassers in zolllangen Krystallen erhalten werden.

Zinnchlorür und Salzsäure reduciren zunächst zu einer blutrothen, dann farblosen Lösung, welche auf Zusatz von concentrirter Salzsäure Amidotrioxynaphtalinchlorhydrat abscheidet. Beim Aufbewahren werden die anfangs schön glänzenden durchsichtigen Krystalle des Nitrosamins allmählich opak und zerfallen schliesslich zu einem feinen gelblich weissen Pulver. Dieser Vorgang ist von einer Zersetzung der Substanz begleitet, wie das Freiwerden von Stickoxyd beweist. Der Körper muss daher sofort analysirt werden. In der That fand sich in einer Probe, die etwa 8 Tage im Schwefelsäure-Exsiccator verweilt hatte, ein um einige Procent zu hoher Kohlenstoffgehalt.

Ber. für C ₁₀ H ₄ N ₂ O ₄	Gefunden
C 55.55	59.40 pCt.

Diehl und Merz¹⁾ erhielten durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure im Rohr bei 170—180° auf das Amidooxynaphtochinon in guter Ausbeute ββ-Dioxy-α-naphtochinon. Es muss für möglich gelten, dass sich Letzteres durch gemässigte Oxydation in das gesuchte Tetraketon wird überführen lassen. Da die Beschaffung beliebiger Quantitäten von Amidooxy-α-naphtochinon nach den oben mitgetheilten Beobachtungen keine Schwierigkeiten mehr bietet, habe ich diesbezügliche Versuche bereits begonnen und werde über die erlangten Resultate seinerzeit ausführlich berichten.

Auch die ββ-Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure von Claus und Schoneveld van der Cloët²⁾ wird durch Alkalinitrit zu einer Nitroxy-α-naphtochinonsulfonsäure,



deren Salze denen des Nitroxy-α-naphtochinons ähnlich sind. Das Kaliumsalz bildet leicht lösliche, gelbe, concentrisch strahlig gruppirte haarfeine Nadeln. Bei 100° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für C ₁₀ H ₂ K ₂ SN O ₈	Gefunden
S 8.54	9.00 pCt.
K 20.80	20.00 »

Durch Zusatz von Baryumchlorid fällt das entsprechende Baryum-salz nach kurzer Zeit als in kaltem Wasser wenig löslicher gelber

¹⁾ Diese Berichte XI, 1322.

²⁾ Journal für prakt. Chemie [2] 37, 181.

krystallinischer Niederschlag. Die Analyse der bei 100^o getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

Ber. für C ₁₀ H ₃ BaSNO ₃	Gefunden
C 27.6	27.5 pCt.
H 0.7	2.3 » (verunglückt)
Ba 31.5	30.8 »

Abwesenheit von Chlor und Anwesenheit von Stickstoff wurde in allen in Betracht kommenden Präparaten vorläufig qualitativ nachgewiesen.

Die ausführliche Mittheilung der im Vorigen nur kurz skizzirten Resultate, sowie die weitere Anwendung der Reaction auf andere halogensubstituirte Chinone, wird einstweilen vorbehalten.

Freiburg i./Br., im Mai 1888. Universitäts-Laboratorium.

321. A. Jeaurenaud: Ueber die Condensation von Phenylessigaldehyd mit Ammoniak und Acetessigäther.

(Eingegangen am 18. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Durch die Einwirkung der drei oben genannten Substanzen sollten Benzyl-Pyridinderivate, mit der γ -Stellung dieses vom Phenylessigaldehyd herrührenden Radicales C₆H₅.CH₂ erhalten werden und hätten dieselben bei der Oxydation Ketone und diese wieder bei der Reduction Alkohole der Pyridinreihe liefern können. Indessen nahmen die betreffenden Reactionen sehr bald einen unerwarteten Verlauf, welcher ihrem weiteren Studium ein Ziel setzen musste.

8 g (1 Molekül) Phenylessigaldehyd, nach den Angaben von Erlenmeyer und Glaser ¹⁾ dargestellt, 17 g (2 Molekül) Acetessigäther und 20 g 8 procentiges alkoholisches Ammoniak (reichlich 1 Molekül) reagiren beim Vermischen nur unvollständig, glatter beim Erwärmen im Wasserbad und am besten, wenn man zur Erhöhung des Druckes auf dem Rückflusskühler einen Quecksilberschluss von etwa 20 ccm Höhe anbringt. Nach dem Erkalten verwandelt sich die dunkelgelbe, dickgewordene Flüssigkeit langsam in einen Krystallbrei, aus welchem nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol eine Substanz vom constanten Schmelzpunkt 115^o gewonnen wird.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 140; 147, 83 u. 98. — Diese Berichte XIII, 303.