

Das abgeschiedene Azin wird aus heissem Alkohol oder heisser Essigsäure umkrystallisirt.

Lange, gelbe, wollig zusammengeballte feine Nadeln, welche häufig wie Wollfäden die ganze Flüssigkeit durchziehen. Der Schmelzpunkt liegt bei 242—243°. Die Lösung in Alkohol und in Benzol zeigt starke blaue Fluorescenz, die in Essigsäure eine grüne.

0.1692 g Substanz lieferten 0.5291 g Kohlensäure und 0.0768 g Wasser.

0.2032 g Substanz lieferten 15.4 ccm Stickstoff bei 14° und 747 mm Druck.

	Ber. für C ₂₀ H ₁₂ N ₂	Gefunden
C	85.11	85.28 pCt.
H	4.96	5.04 »
N	9.93	10.39 »

191. Th. Zincke: Ueber Hexachlor- α -diketo-R-hexen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die von Cooksey und mir veröffentlichte Untersuchung ¹⁾ über das Chloradditionsproduct des Dichlor- α -naphtochinons, welches

wir durch die Formel: C₆H₄ $\begin{matrix} \diagup & \text{CO} - \text{CCl}_2 \\ & | \\ \diagdown & \text{CO} - \text{CCl}_2 \end{matrix}$, ausdrücken, hat Claus ²⁾

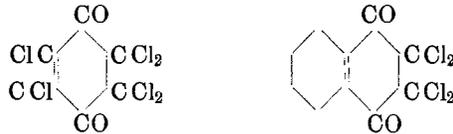
Veranlassung gegeben, seine abweichenden Ansichten über diese Verbindung darzulegen. Ich möchte mich aber jetzt nicht in eine theoretische Auseinandersetzung mit Claus einlassen, ich hoffe bei der fortgesetzten Untersuchung jener Verbindung genügend experimentelles Material zu gewinnen, um selbst Claus überzeugen zu können, dass es sich hier um eine Diketochlorverbindung handelt, und nicht, wie er meint, um den Unterchlorigsäureäther des Dichlorhydro-naphtochinons, denn etwas anderes ist sein Dichlor- α -naphtochinondichlorid, trotz aller Paraständigkeit der Sauerstoffatome, nun einmal nicht.

Die Veranlassung zu dieser kurzen Mittheilung giebt vielmehr die Bemerkung von Claus, dass er auch andere Chinone und Chinonderivate in den Kreis der Untersuchung hineinziehen werde.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **255**, 356.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. (N. F.) **41**, 285.

Von den Chinonderivaten, welche sich für derartige Versuche darbieten, steht das Chloranil obenan; es ist leicht zugänglich, und eine durch Addition von 2 Atomen Chlor entstehende Verbindung kann mit der Verbindung aus Dichlornaphtochinon direct verglichen werden.

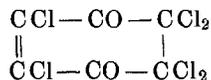


Die erstere Verbindung bietet dann ein weiteres Interesse durch ihre Isomerie mit der von Küster und mir untersuchten Orthodiketo-Verbindung.

Alles dieses hat dazu geführt, dass ich die Untersuchung des Chloranils schon vor einiger Zeit durch Hrn. stud. chem. Fuchs habe in Angriff nehmen lassen; abgeschlossen sind die Versuche noch nicht, aber da Hr. Fuchs zum Militärdienst einberufen worden ist, so sehe ich mich im Hinblick auf die Bemerkung von Claus und im Interesse von Fuchs veranlasst, die wichtigsten Resultate dieser Untersuchung schon jetzt zu publiciren, ohne damit der Absicht von Claus hindernd in den Weg treten zu wollen.

Das Chloranil verhält sich Chlor gegenüber genau so wie das von mir entdeckte isomere Orthotetrachlorchinon, d. h. es nimmt nur 2 Atome Chlor auf; die Addition erfolgt aber bedeutend schwieriger wie bei dem isomeren Körper, und wird am besten mit Hilfe von Braunstein und Salzsäure bewerkstelligt.

Das Additionsproduct, meiner Ansicht nach der Formel:



entprechend, und daher bis auf Weiteres als Hexachlor- α -diketo-R-hexen zu bezeichnen, ist farblos, in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol u. s. w. leicht löslich, es schmilzt bei 88° und spaltet sich, bei gewöhnlichem Luftdruck hoch erhitzt, in Chloranil und Chlor, während es im luftverdünnten Raum unzersetzt kocht (bei 55 mm Druck zwischen 182° und 185°).

Bei der Reduction entsteht Tetrachlorhydrochinon, bei energischer Einwirkung von Phosphorpentachlorid Hexachlorbenzol, bei weniger energischer eine Phosphorchlorverbindung, welche mit Wasser einen Phosphorsäureäther, $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OPO} \cdot (\text{OH})_2$, liefert ¹⁾.

¹⁾ Derselbe Aether entsteht auch aus Chloranil und die isomere Ortho-Verbindung verhält sich in gleicher Weise.

Untersucht ist das Verhalten des Hexachlor- α -diketohexens gegen Alkali, gegen Ammoniak, Methylamin und Anilin. Bezüglich der Natur der Verbindungen, welche durch Einwirkung von Ammoniak und von Methylamin entstehen, sind wir indessen noch unsicher, während sich die Beziehungen der mit Alkali und mit Anilin erhaltenen Verbindungen klar übersehen lassen.

Die Einwirkung von Alkali geht nicht so leicht vor sich wie bei der isomeren Orthoverbindung, man kommt hier nicht mit kohlensaurem Natron zum Ziel, sondern muss Aetznatron anwenden. Unter dem Einfluss desselben tritt Spaltung in Dichlormaleinsäure:

$\text{CCl}-\text{COOH}$
 \parallel
 $\text{CCl}-\text{COOH}$, und einen öligen Körper ein, welchen wir bis jetzt

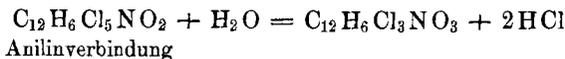
nicht rein erhalten konnten, den wir aber glauben für Tetrachlor- CCl_2H äthan, $\begin{array}{c} | \\ \text{CCl}_2\text{H} \end{array}$, ansprechen zu dürfen.

Die Dichlormaleinsäure haben wir sorgfältig untersucht, rein dargestellt und durch das Anhydrid und das Silbersalz, welches beim Erhitzen stark verpufft, charakterisirt. Nach den Angaben von Kauder¹⁾ und von Ciamician²⁾ soll die Säure hygroskopisch sein; das ist nicht der Fall, sie ist allerdings so leicht löslich, dass sie beim Anhauchen zerfließt; allein beim Stehenlassen an der Luft verdunstet das Wasser und die Säure wird wieder fest.

Bei der Einwirkung von Anilin wird ein Atom Chlor eliminirt und durch den Rest NHC_6H_5 ersetzt; die entstehende, schön krystallisirende, rothe Verbindung vom Schmelzpunkt 144° kann durch die Formel: $\begin{array}{c} \text{CCl}_2-\text{CO}-\text{CNHC}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CCl}_2-\text{CO}-\text{CCl} \end{array}$ ausgedrückt werden, mit welcher

Formel ihr Verhalten ganz im Einklang steht. Beim Behandeln mit Reductionsmitteln geht sie in Anilidotrichlorchinon: $\text{CCl}-\text{CO}-\text{CNHC}_6\text{H}_5$ über, durch Kochen mit Salzsäure wird sie $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{CCl}-\text{CO}-\text{CCl} \end{array}$ nicht zersetzt.

Interessant ist ihr Verhalten gegen Alkali, damit in Berührung geht sie in das Natriumsalz einer Verbindung: $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{NO}_3$ über, es werden also 2 Atome Chlor durch ein Atom Sauerstoff ersetzt,



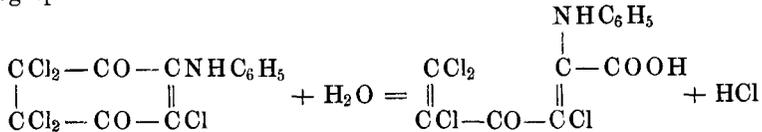
Die Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_3\text{NO}_3$ verhält sich wie eine gut charakterisirte Säure; sie giebt Salze und Aether; beim Erhitzen für sich

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. (N. F.) **31**, 2.

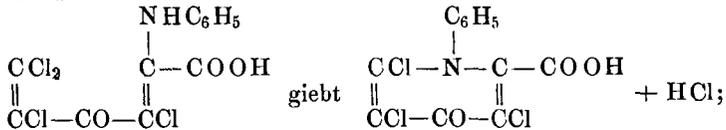
²⁾ Ciamician, diese Berichte **XVI**, 2395.

oder mit Wasser auf 150°, sowie beim Kochen mit Essigsäure und mit Alkohol verliert sie Kohlensäure und geht in eine indifferente Verbindung $C_{11}H_6Cl_3NO$ über, woraus ohne Weiteres geschlossen werden darf, dass sie der Formel: $C_{11}H_5Cl_3NO \cdot COOH$ entspricht. Da eine Phenylgruppe vorhanden ist, so kann diese Formel weiter aufgelöst und $C_5Cl_3NO(C_6H_5)COOH$ geschrieben werden.

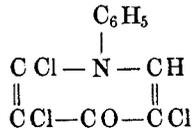
Der Vorgang ist jetzt leicht zu interpretieren; das Alkali führt Spaltung des sechsgliedrigen Ringes zwischen einer Carbonyl- und einer CCl_2 -gruppe herbei, Wasser wird aufgenommen und Salzsäure abgespalten:



Die so entstehende Carbonsäure verliert wieder 1 Molekül Salzsäure; der Ring schliesst sich wieder unter Bildung eines Pyridonderivats



es entsteht eine Phenyltrichlorpyridoncarbonsäure, welche durch Abgabe von Kohlensäure in Phenyltrichlorpyridon:

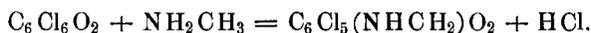


übergeht.

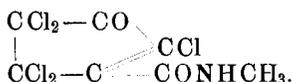
Die Phenyltrichlorpyridoncarbonsäure schmilzt unter Abgabe von Kohlensäure bei 245°, in heissem Wasser, in kaltem Alkohol, in kalter Natronlauge ist sie ohne Zersetzung löslich; beim Kochen mit Alkohol verliert sie Kohlensäure, beim Erwärmen mit Natronlauge wird 1 Atom Chlor durch die Hydroxylgruppe ersetzt, es entsteht eine Phenyl-dichloroxy-pyridoncarbonsäure: $C_5Cl_2(OH)N(C_6H_5)COOH$. Dieselbe schmilzt unter Zersetzung bei 206° (Abspaltung von Kohlensäure?), giebt einen Dimethyläther und ein Silbersalz mit 2 Atomen Silber. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entweicht Kohlensäure und es entsteht die Acetylverbindung des Phenyl-dichloroxy-pyridons, welche bei 143° schmilzt. Die Stellung der Hydroxylgruppe in dem Oxyderivat hat noch nicht ermittelt werden können.

Das oben erwähnte Phenyltrichlorpyridon ist ganz indifferent und wenig reactionsfähig; es schmilzt bei 245°.

Die Einwirkung von Methylamin verläuft empirisch in derselben Weise, wie die des Anilin, also nach der Gleichung:



Die entstehende Verbindung hat aber ganz andere Eigenschaften als die Anilinverbindung, sie ist farblos und giebt mit Natronlauge kein Pyridonderivat. Wahrscheinlich bewirkt Methylamin direct Spaltung des Sechsringes, wodurch ein Derivat: $\text{CCl}_2\text{H} - \text{CCl}_2 - \text{CO} - \text{CCl} = \text{CCl} - \text{CONHCH}_3$ entstehen muss, dieses verliert Salzsäure und giebt: $\text{CCl}_2 = \text{CCl} - \text{CO} - \text{CCl} = \text{CCl} - \text{CO} - \text{NHCH}_3$, oder falls wieder Ringschliessung stattfindet



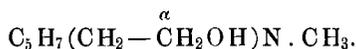
An ausreichenden Beweisen für die eine oder die andere von diesen Formeln fehlt es zur Zeit noch.

192. Alfred Einhorn: Ueber die Beziehungen des Cocaïns zum Atropin.

[Mittheilung aus dem organ. Laborat. der königl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 1. Mai.)

Dem basischen Spaltungsproducte des Atropins, dem Tropin, hat Ladenburg¹⁾ auf Grund seiner eingehenden Studien die folgende Formel gegeben:



Dieselbe soll die Thatsache zum Ausdruck bringen, dass das Tropin als ein am Stickstoff methylirtes, tetrahydrirtes Pyridin aufzufassen ist, in welchem ein in der α -Stellung befindliches Wasserstoffatom durch die Oxyäthylgruppe ersetzt ist. Ueber den chemischen Ort der Lücke oder der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome geben, wie Ladenburg²⁾ auch besonders hervorhebt, die bisherigen Untersuchungen des Tropins noch keinen Aufschluss. Dessen ungeachtet ertheilt Buchka³⁾ dem Tropin folgende willkürliche Constitutions-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 149; diese Berichte XX, 1648; XXII, 2587.

²⁾ Diese Berichte XX, 1648.

³⁾ Buchka, die Chemie des Pyridins und seiner Derivate S. 167 u. f.