

59. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlorkalk und von unterchloriger Säure auf Chinone und Diketone.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

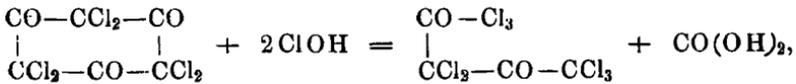
[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 3. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

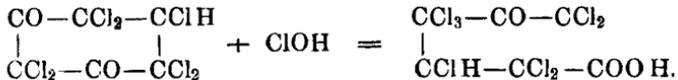
Bei den in den letzten Jahren ausgeführten Untersuchungen über Chlorderivate von Chinonen und Phenolen habe ich mich mehrfach mit der Einwirkung von unterchloriger Säure auf verschiedene der erhaltenen Verbindungen beschäftigt, so namentlich bei der Untersuchung der Ketochloride aus Phloroglucin¹⁾ und aus Resorcin²⁾.

Bei diesen Versuchen wurde die unterchlorige Säure allerdings nicht als solche angewandt, sondern anfangs Chlorhydrat und später Chlor bei Gegenwart von Eis benutzt; über den Verlauf der Reaction kann aber kein Zweifel aufkommen, es handelt sich hier um eine Addition von unterchloriger Säure, welche sich unter Sprengung des Hexamethylenringes jener Ketochloride vollzieht.

Das Hexachlortriketon aus Phloroglucin liefert mit Chlorhydrat neben Kohlensäure Orthochloracetylaceton,



das Heptachlordiketon aus Resorcin mit Chlor und Wasser eine Säure $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{H}_2\text{O}_4$,

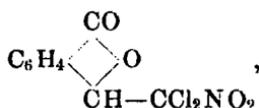


Bei der Fortsetzung der Versuche mit unterchloriger Säure wurden vorzugsweise solche Verbindungen berücksichtigt, welche durch Alkali oder auch durch Wasser in Derivate mit fünf- beziehungsweise neungliedrigen Ringen übergehen können; es sollte ein weiteres Material zur Beurtheilung der jenen Umwandlungen zu Grunde liegenden Reaction herbeigeschafft werden. Vollzieht sich dieselbe in der Weise, wie ich es früher dargelegt habe, so muss bei Anwendung von unterchloriger Säure zur Spaltung der betreffenden Verbindungen die Bildung neuer Ringe unterbleiben.

¹⁾ Zincke und Kegel, diese Berichte XXIII, 230.

²⁾ Zincke und Rabinowitsch, diese Berichte XXIII, 3766.

Nach den bis jetzt gemachten Beobachtungen ist das auch thatsächlich der Fall; so giebt z. B. das Nitro- β -naphthochinon bei der Einwirkung von Chlorkalk ein Phtalidderivat:



aus welchem durch Abspaltung von salpetriger Säure das Dichlor-

methylenphtalyl, C_6H_4 $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{CCl}_2 \end{array}$, dargestellt werden kann¹⁾.

Aehnlich leicht und glatt reagiren mit Chlorkalk Mono- und Dichlor- β -naphthochinon; bei dem ersteren scheint weder ein Inden- noch ein Hydrindenderivat zu entstehen; eben so wenig ist dieses bei dem β -Naphthochinon der Fall, dasselbe reagirt sehr leicht mit Chlorkalk, wobei chlorfreie Verbindungen entstehen, über welche unten das Nähere mitgetheilt wird.

Auch Oxynaphthochinone, Alizarin, Naphtazarin treten unter Bildung farbloser Körper mit Chlorkalk in Reaction; wie ich hoffe, wird sich auf diesem Wege die Constitution des Naphtazarins aufklären lassen.

Am meisten Interesse dürfte die Reaction aber wohl bei den Chinonen der Benzolreihe, speciell bei dem Benzochinon in Anspruch nehmen; Versuche sind im Gange, haben aber noch keine sicheren Resultate ergeben. Die Reaction vollzieht sich zwar leicht, die entstehenden Verbindungen wollen aber nicht gut krystallisiren.

Einwirkung von Chlorkalk auf β -Naphthochinon, von Th. Zincke und O. Scharfenberg.

Die Einwirkung von Chlorkalk auf β -Naphthochinon verläuft energisch, unter beträchtlicher Wärmeentwicklung geht das Chinon in Lösung; bei Anwendung von überschüssiger concentrirter Chlorkalklösung ist das Hauptproduct der Einwirkung das Kalksalz einer Säure $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$, welches sich krystallinisch ausscheidet; in kleiner Menge entstehen noch andere Säuren, welche in Lösung bleiben; untersucht sind dieselben noch nicht.

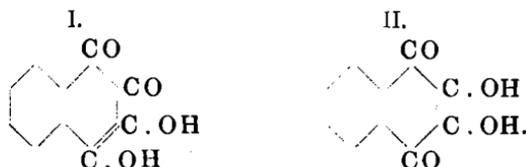
Ganz anders ist der Verlauf der Reaction, wenn eine verdünnte Lösung angewendet wird und nur so viel, als zur Lösung des β -Naphthochinons nöthig ist. Die klare, gelbliche Lösung giebt mit Salzsäure

¹⁾ Die Abhandlung über die Versuche mit Nitro- β -naphthochinon ist bereits vor einiger Zeit an die Redaction der »Annalen« eingesandt worden.

keinen Niederschlag, nimmt aber beim Stehen eine rothe Farbe an und scheidet in reichlicher Menge ein tiefrothes krystallinisches Product aus. Der Hauptsache nach besteht dasselbe aus einer Verbindung, welche dieselbe Zusammensetzung hat wie das Naphtazarin, $C_{10}H_6O_4$, und demselben täuschend ähnlich ist.

Ganz gleiche Erscheinungen treten ein, wenn die Lösung ohne Zusatz von Salzsäure stehen bleibt, sie wird rasch dunkler und die Abscheidung eines rothen Körpers beginnt bald.

Was die Constitution der Verbindung $C_{10}H_6O_4$ angeht, so müssen die beiden folgenden Formeln in Betracht gezogen werden:

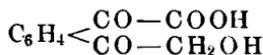


Die Verbindung ist ein Dioxy- β - oder ein Dioxy- α -Naphtochinon.

Die Einwirkung von Chlorkalk führt jedenfalls zunächst zu dem ersteren Derivat, aber es ist möglich, dass dasselbe die Unbeständigkeit gewisser Abkömmlinge des β -Naphtochinons theilt und in das isomere α -Naphtochinonderivat übergeht. Dann aber sollte es identisch sein mit dem von Merz und Diehl¹⁾ aus dem gewöhnlichen Oxynaphtochinon dargestellten Dioxyderivat; Eigenschaften und Verhalten stimmen nicht ganz überein, aber die Verschiedenheit ist doch keine sehr grosse und so darf die Frage nach der Identität nicht ohne Weiteres verneint werden, nur ein genaues vergleichendes Studium kann hier entscheiden. Vorläufig erscheint es uns aber wahrscheinlicher, dass unsere Verbindung ein β -Naphtochinonderivat ist.

Bestimmt verschieden ist sie vom Naphtazarin; die Lösungen beider in Alkali zeigen zwar genau die gleiche Farbe, aber das Naphtazarin ist gegen Alkali beständig, unsere Verbindung dagegen nicht, die Lösung wird bald farblos.

Für die Säure $C_{10}H_8O_5$ erschien uns anfangs die Formel

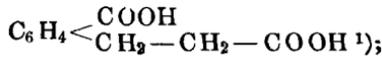


als die wahrscheinlichste; aus dem β -Naphtochinon lässt sich dieselbe leicht herleiten, auch giebt die Säure eine Acetylverbindung und nimmt nur ein Methyl auf. Weitere Versuche zeigten aber, dass die Säure eine Lactonsäure ist, sie vermag mit überschüssigem Natron erwärmt

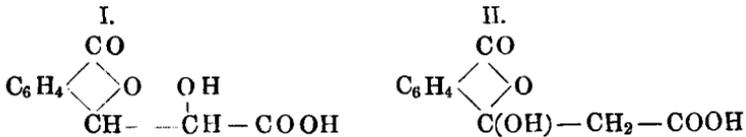
¹⁾ Diese Berichte XI, 1322.

zwei Aequ. Natron zu sättigen, was eine Säure von obiger Zusammensetzung nicht kann; auch liess sich ein Hydroxylaminderivat nicht erhalten.

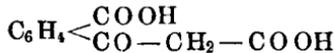
Entscheidend ist aber das Verhalten bei der Reduction mit Jodwasserstoff, hierbei entsteht eine zweibasische Säure $C_{10}H_{10}O_4$, welche in allen ihren Eigenschaften übereinstimmt mit der *o*-Hydrozimmtcarbonsäure,



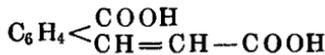
die Säure $C_{10}H_8O_5$ muss demnach dieselbe Kohlenstoffgruppierung besitzen, wie jene Säure und da sie sich als Lactonsäure herausgestellt hat, so können nur zwei Formeln in Betracht kommen:



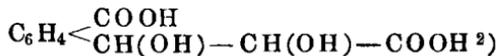
die letztere Säure würde der *o*-Benzoylessigcarbonsäure,



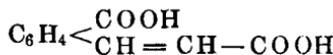
sehr nahe stehen, sie ist nichts anderes als die Lactonform dieser Säure und müsste sich mit Leichtigkeit in Phthalylessigcarbonsäure



überführen lassen. Unsere dahin gehende Versuche sind resultatlos verlaufen, somit bleibt nur die erste Formel, nach welcher die Säure das γ -Lacton der *o*-Phenylglycerincarbonsäure,



ist; wahrscheinlich wird sie sich in der einen oder anderen Weise aus der *o*-Zimmtcarbonsäure,



darstellen lassen, wodurch die obige Auffassung sicher festgestellt sein würde.

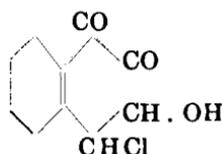
1) Gabriel und Michael, diese Berichte X, 2204. J. Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. 242, 39.

2) Auch von dem Lacton der Benzhydroessigcarbonsäure (Gabriel und Michael, diese Berichte X, 2200) kann die Säure $C_{10}H_8O_5$ abgeleitet werden.

Eine Oxydation unserer Säure zu der entsprechenden Ketosäure ist bis jetzt nicht gelungen; Salpetersäure greift nicht an und übermangansaures Kali hat zu Phtalsäure oxydirt.

Was die Entstehung des Dioxynaphtochinons und der Lactonsäure, $C_{10}H_8O_5$ aus dem β -Naphtochinon angeht, so lässt sich dieselbe ohne Schwierigkeit erklären. Wie oben dargelegt wurde, bildet sich die Säure nur bei Ueberschuss von Chlorkalk, das Dioxynaphtochinon dagegen, wenn wenig Chlorkalk angewendet wird, letzteres entsteht hierbei aber nicht direct, sondern ganz augenscheinlich durch eine Art von Oxydation aus einer farblosen Verbindung, welche ein directes Additionsproduct von unterchloriger Säure an β -Naphtochinon ist.

Aus diesem Additionsproduct, welchem man die Formel:



geben muss, kann nun sowohl die Lactonsäure als auch das Dioxiderivat hervorgehen.

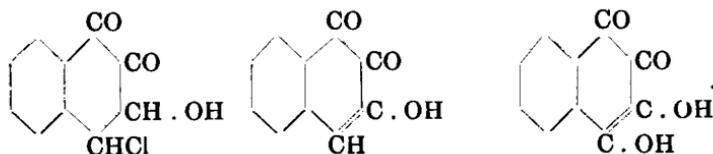
Beim Uebergang in die Lactonsäure wird nochmals unterchlorige Säure aufgenommen, welche sich an die Gruppe $CO-CO$ anlagert und diese in $COOH$ und $COCl$ spaltet; letzteres geht dann ebenfalls in Carboxyl über, wodurch schliesslich die Säure:



entsteht, die nun ihrerseits unter Abspaltung von Salzsäure in die oben formulierte Lactonsäure übergeht.

Eine Spaltung des Moleküls zwischen den beiden CO -gruppen ist bei den bisher untersuchten Diketonen und Chinonen nicht beobachtet worden, sie hat aber nichts Auffälliges und entspricht durchaus der Spaltung der Gruppen $CO-CCl_2$ in $COOH$ und CCl_3 .

Die Entstehung des Dioxynaphtochinons aus dem Additionsproduct wird dagegen auf einer Abspaltung von Salzsäure und darauf eintretender Oxydation beruhen.

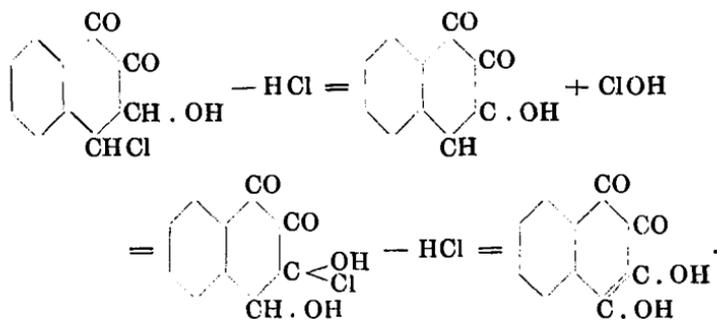


Diese Oxydation könnte durch Wasser veranlasst werden, ähnlich wie dieses beim Uebergang von Chlor- β -naphthochinon in Chloroxy-naphthochinon beim Kochen mit verdünntem Alkohol der Fall sein muss ¹⁾.



Durch unterchlorige Säuren dürfte die Oxydation kaum zu Stande kommen, da ein Ueberschuss von Chlorkalk sofort Bildung der Lactonsäure hervorruft. Man kann dieses sehr gut beobachten, wenn man die mit eben ausreichend Chlorkalk hergestellte Lösung des β -Naphthochinons in zwei Theile theilt, zu dem einen noch etwas Chlorkalk zufügt und den anderen stehen lässt. Im ersteren tritt sehr rasch Abscheidung des Kalksalzes der Lactonsäure ein, im letzteren bildet sich langsam eine rothe krystallinische Ausscheidung.

Sollte die unterchlorige Säure noch eine Rolle bei der Bildung des Dioxynaphthochinons spielen, so müsste dieses wohl im Sinne der folgenden Formeln geschehen

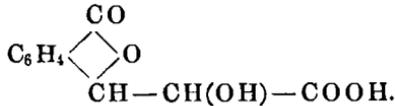


Verschiedene Versuche, das erste Product der Einwirkung von Chlorkalk auf β -Naphthochinon zu isoliren, sind bis jetzt resultatlos verlaufen.

Mit überschüssiger Chlorkalklösung reagirt das Dioxynaphthochinon heftig; es entsteht Phtalsäure, welche aber nur ein secundäres Product sein kann, als erstes Product wird eine Säure $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_5$ oder $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_6$ zu erwarten sein.

Versuche in grösserem Maassstabe, zu welchen augenblicklich das Material fehlt, werden zeigen, ob eine dieser Säuren zu fassen ist.

¹⁾ Nach meinen Erfahrungen ist dieses die beste Methode zur Darstellung von Chloroxy-naphthochinon.

Lacton der *o*-Phenylglycerincarbonsäure,

β -Naphtochinon wird in Mengen von 3 g mit Wasser zu einem feinen Brei verrieben und dann unter gutem Umrühren 80—90 ccm einer concentrirten Chlorkalklösung¹⁾ zugesetzt; es tritt starke Erwärmung ein und das β -Naphtochinon geht bis auf einige Flocken von Dichinon rasch in Lösung; manchmal beobachtet man auch das Freiwerden von etwas Chlor. Nach kurzer Zeit, rascher beim Umrühren, scheidet die Lösung ein weisses krystallinisches Salz aus, welches nach völligem Erkalten abfiltrirt, mit etwas Wasser ausgewaschen und nun in heissem Wasser vertheilt (auf 3 g β -Naphtochinon 150—160 ccm) mit concentrirter Salzsäure zersetzt wird; man filtrirt heiss ab und lässt erkalten, der grösste Theil der Säure scheidet sich hierbei ab, der Rest kann durch Eindampfen gewonnen werden. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, eventuell unter Zusatz von etwas Thierkohle wird die Säure gereinigt.

Die Ausbeute ist gut, sie beträgt 70—75 pCt. des angewandten Chinons. Der Rest desselben geht in andere Verbindungen über.

Die Lactonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$, krystallisirt aus heissem Wasser in schmalen, langen, schiefwinkligen Tafeln, welche sich leicht spalten lassen, oder auch in rhombischen, sich aneinander reihenden Blättchen; häufig haben die Krystallisationen grosse Aehnlichkeit mit denen der Phtalsäure. Bei langsamer Krystallisation entstehen glänzende, oft recht gut ausgebildete Krystalle von monoklinem Habitus, sie stimmen in der Form mit den bekannten Gypskrystallen überein. In Benzol, Chloroform und Aether ist die Säure schwer löslich, in heissem Alkohol und heisser Essigsäure leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 202°, die Schmelze erstarrt glasartig.

- I. 0.1741 g mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0.3650 g Kohlensäure und 0.0646 g Wasser.
- II. 0.1904 g ebenso verbrannt gaben 0.3989 g Kohlensäure und 0.0676 g Wasser.
- III. 0.1928 g mit Bleichromat gemischt verbrannt gaben 0.4094 g Kohlensäure und 0.0712 g Wasser.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	57.69	57.18	57.20	57.91 pCt.
H	3.85	4.13	3.95	4.11 »
O	38.46	—	—	—

¹⁾ Zur Herstellung der Lösung wurden 500 g Chlorkalk mit 1 L Wasser gut verrieben, das Ganze auf ein Filter gebracht und mit so viel Wasser nachgewaschen, dass 1½ L Lösung entstand. Durch Vorversuche mit je 1 g Chinon kann man leicht die anzuwendende Menge Lösung feststellen.

Wird die Säure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so tritt unter Zersetzung Sublimation ein, das Sublimat besteht aus breiten, farnkrautartig verzweigten Blättern, welche bei etwa 233° schmelzen; beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser werden Nadeln von gleichem Schmelzpunkt erhalten. Dasselbe Product entsteht auch beim Erwärmen der Lactonsäure mit concentrirter Schwefelsäure, seine Natur konnte noch nicht festgestellt werden.

Gegen Salpetersäure ist die Lactonsäure beständig, sie kann aus einer Säure von 1.4 spec. Gew. umkrystallisirt werden, die sich langsam ausscheidenden Krystalle sind meistens gut ausgebildet.

Uebersäurehaltiges Kali wirkt oxydierend, als Endproduct entsteht Phtalsäure, welche durch ihre charakteristischen Eigenschaften — Schmelzpunkt, Anhydridbildung, Löslichkeitsverhältnisse — sicher erkannt werden konnte.

Verhalten gegen Natronlauge. In der Kälte vermag die Säure nur 1 Aequivalent Aetznatron zu sättigen, mit überschüssigem Aetznatron erwärmt, werden 2 Aequivalent aufgenommen; die Lösung enthält jetzt das Natronsalz der 2 basischen Phenylglycerincarbonensäure. Sehr beständig ist dieses Salz nicht, wird der Ueberschuss der Natronlauge durch Salzsäure genau neutralisirt, so zeigt die Lösung nach einiger Zeit wieder alkalische Reaction, ein Theil des Salzes hat Natron abgegeben und ist in das Salz der einbasischen Lactonsäure übergegangen.

Die beim Titriren mit $\frac{1}{100}$ Norm. Natronlauge erhaltenen Zahlen sind folgende:

0.1575 g Säure, in kalter wässriger Lösung mit Phenolphthaleïn als Indicator titirt verbrauchten 7.5 ccm = 0.02998 g Natronlauge, während sich 0.03028 g berechnen.

0.2516 g Säure mit überschüssiger Natronlauge kurze Zeit erhitzt und nach deren Erkalten mit $\frac{1}{100}$ Norm. Salzsäure zurücktitirt erforderten 24.2 ccm $\frac{1}{100}$ Natronlauge = 0.0967 g Natronlauge, während sich 0.0969 g berechnen.

Derivate der Lactonsäure.

Ausser dem Kalk- und Silbersalz haben wir den Methyl-ester, die Acetylverbindung und den Acetyl-Methylester dargestellt; die ätherartigen Verbindungen zeichnen sich wie die Säure durch grosser Krystallisationsfähigkeit aus.

Das Kalksalz $(C_{10}H_7O_5)_2Ca$ durch Fällen des Ammonsalzes mit Chlorcalcium dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in langen farblosen, concentrisch gruppirten Nadeln; in kaltem Wasser ist es schwer, in heissem leicht löslich.

0.1890 g über Schwefelsäure getrocknet, hinterliessen beim Glühen 0.0220 g Calciumoxyd.

Berechnet	Gefunden
CaO = 12.33	11.64 pCt.

Das Silbersalz $C_{10}H_7O_5 Ag$ bildet einen weissen krystallinischen Niederschlag, in viel heissem Wasser ist es löslich, beim Erkalten scheidet es sich in Blättern oder kleinen Täfelchen wieder aus.

0.1765 g hinterliessen beim Glühen 0.0605 g Silber.

Berechnet	Gefunden
Ag = 34.26	33.90 pCt.

Der Methylester C_6H_4 $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} - \text{CH} - \text{COOCH}_3 \end{array}$ OH bildet, aus dem

Silbersalz mit Jodmethyl dargestellt und aus einem Gemisch von Aether mit etwas Methylalkohol umkrystallisirt, wasserbelle, derbe rhombische Tafeln, welche bei 131° schmelzen, in Aether schwer löslich. Natronlauge löst den Ester langsam unter Verseifung auf.

0.1703 g lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt 0.3694 g Kohlensäure und 0.0720 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	59.45	59.16 pCt.
H	4.51	4.70 »
O	36.04	—

Die Acetylverbindung C_6H_4 $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \end{array}$ $\text{OC}_2\text{H}_5\text{O}$ entsteht

beim Erhitzen der Säure mit Acetylchlorid auf 100° . Die Säure geht in Lösung und scheidet sich beim Erkalten in feinen Nadeln wieder ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin sie leicht löslich ist, kann sie gereinigt werden.

Farblose, glänzende lange Nadeln, welche bei 187° schmelzen.

0.1700 g lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt 0.3580 g Kohlensäure und 0.0601 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	57.59	57.41 pCt.
H	4.01	3.93 »
O	38.40	—

Die Acetylverbindung zeigt das Verhalten einer einbasischen Säure, das Silbersalz, aus dem Ammonsalz durch Fällen mit salpetersaurem Silber bereitet, bildet einen weissen krystallinischen Niederschlag.

Methyl-Acetylester C_6H_4 $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} - \text{CH} - \text{COOCH}_3 \end{array}$ $\text{OC}_2\text{H}_5\text{O}$ Wir

haben diesen Ester aus dem Silbersalz der acetylirten Säure mit Jodmethyl, sowie aus dem Methylester der Säure durch Einwirkung

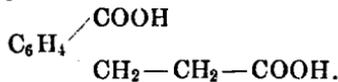
von Acetylchlorid dargestellt. Er krystallisirt aus Aether in sehr schönen glänzenden, tafelförmig ausgebildeten Krystallen, welche ihrem optischen Verhalten nach asymmetrisch sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 108°.

0.1628 g lieferten mit chromsaurem Blei¹⁾ verbrannt 0.3525 g Kohlensäure und 0.0693 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	50.08	59.04 pCt.
H	4.55	4.73 »
O	36.37	—

Verhalten der Lactonsäure gegen Jodwasserstoff.

Hydrozimmt-*o*-carbonsäure,



Wie schon oben ausgeführt wurde, wird die Lactonsäure durch Jodwasserstoff zu einer Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ reducirt, welche wir für Hydrozimmt-*o*-carbonsäure halten müssen.

Die Reduction geht leicht von Statten; man erhitzt mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure von 127° Sdp. und rothem Phosphor einige Stunden auf 150—160°, filtrirt den Phosphor nebst den ausgeschiedenen farblosen Nadeln ab und zieht die letzteren mit heissem Wasser aus.

Die so erhaltene Säure krystallisirt in hübschen, concentrisch gruppirten, farblosen Nadeln, welche bei 163—164° schmelzen.

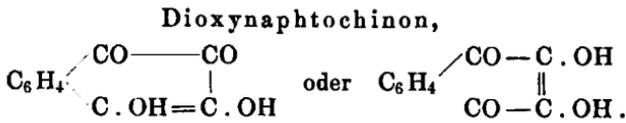
0.1623 g lieferten mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt 0.3676 g Kohlensäure und 0.0760 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	61.85	61.77 pCt.
H	5.16	5.21 »
O	32.99	— »

Dass eine zweibasische Säure vorliegt, beweist eine Analyse des Silbersalzes, welches zur Darstellung des Methylesters dienen sollte. Dasselbe, durch Fällen dargestellt, enthielt 50.44 pCt. Silber, während sich 52.94 pCt. berechnen. Die Differenz rührt wohl davon her, dass keine besondere Sorgfalt auf die Darstellung gelegt worden war; es wird sich etwas saures Salz beigemischt haben.

¹⁾ Bei keiner der untersuchten Verbindungen sind die Verbrennungen mit Kupferoxyd gelungen, bei den Estern wurden bei zahlreichen Verbrennungen bis zu 3 pCt. Kohlenstoff zu wenig erhalten. Der Grund hierfür liegt vielleicht darin, dass sich bei der Zersetzung Kohlenoxyd bildet, welches unverbrannt entweicht. (Vergl. auch J. Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. 242, 27 und folgende).

Der aus dem Silbersalz dargestellte Ester ist bis jetzt flüssig geblieben.



Bei der Darstellung dieser Verbindung muss ein Ueberschuss von Chlorkalk vermieden werden, da sich sonst Lactonsäure bildet, auch wendet man die Chlorkalklösung nur halb so stark an. Man macht auch hier am besten einige Vorversuche, wobei das β -Naphtochinon mit etwa 10 Theilen Wasser angerührt und dann nach und nach soviel Chlorkalklösung zugesetzt wird, bis alles Chinon in Lösung gegangen ist; nach dem Filtriren muss dieselbe eine gelbliche Farbe zeigen, sie darf nicht farblos sein.

Bei unseren Versuchen brauchten wir auf 2 g β -Naphtochinon, welche mit 20 g Wasser angerührt waren, 25—30 cbm der Chlorkalklösung; also etwa halb soviel, wie zur Darstellung der Säure.

Die filtrirte Lösung des Chinons wird dann mit Salzsäure angesäuert und einige Tage stehen gelassen¹⁾; die Abscheidung des rothen Dioxychinons tritt meist rasch ein und ist in 2—3 Tagen beendet; man filtrirt ab, zieht die Nebenproducte mit wenig Alkohol oder Aether aus und krystallisirt zuletzt aus siedendem Toluol um.

Das Dioxynaphtochinon bildet, aus Toluol umkrystallisirt, feine, rothe Nadelchen, welche bei 250° noch nicht schmelzen. Es löst sich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol und kaltem Toluol nur in geringer Menge; reichlicher in Aceton. In heissem Toluol ist es ebenfalls viel löslicher. In höherer Temperatur sublimirt es und bildet ein aus metallglänzenden Blättchen bestehendes Sublimat, ganz ähnlich wie Naphtazarin. In Alkali ist es mit tiefblauer Farbe löslich, beim Stehen wird die Lösung farblos, vielleicht unter Bildung von Spaltungsproducten.

0.1555 g lieferten, mit PbCrO_4 verbrannt, 0.3592 g Kohlensäure und 0.0476 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	63.15	63.00 pCt.
H	3.16	3.40 „
O	33.69	— „

¹⁾ Zieht man die angesäuerte Lösung mit Aether aus, ehe sie sich oxydiren kann, so erhält man eine gelbliche Aetherlösung, welche im Vacuum verdampft, sich röthet und einen metallglänzenden Körper zurücklässt, der mit brauner Farbe in Alkohol löslich ist. Die ausgezogene saure Flüssigkeit giebt beim Stehen Dioxynaphtochinon.

Beim Behandeln mit überschüssiger Chlorkalklösung liefert das Dioxynaphtochinon Phtalsäure (vergl. oben).

Die als Nebenproducte entstehenden, in Alkali mit braunrother Farbe löslichen Verbindungen konnten bis jetzt nicht ausreichend gereinigt werden.

Nachschrift. Die obigen Versuche waren bereits abgeschlossen, als ich das erste Heft der diesjährigen Berichte erhielt, in welchem Bamberger und Kitschelt über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf β -Naphtochinon berichten; dieselben haben das oben beschriebene Dioxynaphtochinon ebenfalls erhalten, scheiden es aber, was entschieden vortheilhafter ist, in der Hitze ab und nennen es Isonaphtazarin. Ihre Beobachtungen über die Eigenschaften stimmen mit den unsrigen überein.

Marburg, im Januar 1891.

60. H. v. Pechmann: Ueber die Einführung von Säureradicalen in den Acetessigäther.

[Notiz aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 11. Februar.)

Seit Schotten¹⁾ durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Basen in Gegenwart von wässrigen Alkali Urethane und mittels Benzoylchlorid unter denselben Bedingungen benzoylirte Basen dargestellt hat, ist von anderen Chemikern diese Reaction verallgemeinert worden, insofern sie einerseits auf andere Säurechloride, andererseits auch auf Alkohole und Phenole ausgedehnt wurde. Sie ist bekanntlich zu einer vielseitig angewendeten, brauchbaren Methode zur Verkettung von Säureradicalen mit Stickstoff oder Hydroxylsauerstoff geworden. Baumann²⁾ und seinen Schülern hat man die Gewinnung von Benzoaten aus Alkoholen und Phenolen auf diesem Wege zu ver-

¹⁾ Schotten, diese Berichte XV, 1947; Schotten und Baum, diese Berichte XVII, 2549 und Baum, diese Berichte XIX, Ref. 387.

²⁾ Baumann, diese Berichte XIX, 3218 und Hinsberg und Udránsky, Ann. Chem. Pharm. 254, 252 u. A.