

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

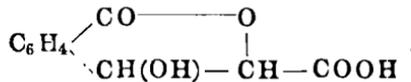
(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 26. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber das erste Product der Einwirkung von Chlorkalk auf β -Naphtochinon.

Wie O. Scharfenberg und ich in diesen Berichten XXV, 400* mitgetheilt haben, lassen sich aus dem β -Naphtochinon durch Einwirkung von Chlorkalk zwei Verbindungen: $C_{10}H_6O_4$ und $C_{10}H_8O_5$ darstellen. Erstere ist ein Dioxy-naphtochinon (α oder β), letztere ein Lacton der *o*-Phenylglycerincarbonsäure und zwar das δ -Lacton derselben, entsprechend der Formel:



Unsere erste Annahme, dass die Säure ein γ -Lacton sei, ist irrhümlich, die Säure zeigt, wie weitere demnächst mitzutheilende Versuche ergeben haben, durchaus das Verhalten einer β -Oxysäure, nicht das einer α -Oxysäure. Zwingende Gründe für die geltend gemachte Auffassung lagen übrigens nicht vor, wir haben uns lediglich durch verschiedene, bei anderen Verbindungen gemachte Beobachtungen verleiten lassen, eine α -Oxysäure anzunehmen.

Den Verlauf der Reaction haben wir soweit aufgeklärt, dass wir die Bildung eines Zwischenproductes nachgewiesen haben; durch Behandeln mit Chlorkalk geht dasselbe in die Lactonsäure, durch Einwirkung von Salzsäure in das Dioxy-naphtochinon über. Dieses Zwischenproduct dachten wir uns durch Addition von unterchloriger Säure, ClOH, an das Chinon entstanden, konnten es aber nicht isoliren.

Wie wir jetzt gefunden haben, bietet die Darstellung der fraglichen Verbindung keine Schwierigkeiten, man hat nur die mit der ausreichenden Menge von Chlorkalk hergestellte Lösung des β -Naphtochinons direct mit Aetber auszuschütteln. Säuert man vorher mit Salzsäure an, so gelingt die Darstellung nicht.

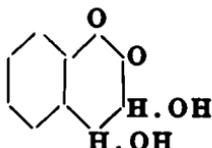
Die so erhaltene Verbindung besitzt indessen nicht die vorausgesetzte Zusammensetzung, sie entspricht der Formel: $C_{10}H_8O_4$, ist also aus dem β -Naphtochinon durch Aufnahme von H_2O_2 entstanden. Empirisch steht sie in einfacher Beziehung zu den beiden anderen Verbindungen:

$C_{10}H_6O_4$
Dioxy-naphtochinon.

$C_{10}H_8O_4$
Neue Verbindung.

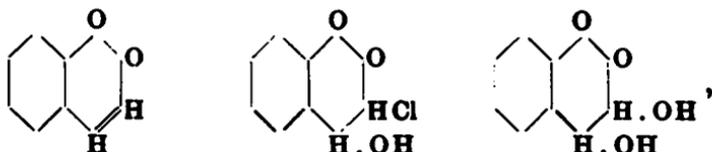
$C_{10}H_8O_5$
Lactonsäure.

Thatsächlich sind die Verhältnisse aber recht complicirt; die Verbindung $C_{10}H_8O_4$ zeigt ein merkwürdiges Verhalten, so dass eine allseitig befriedigende Constitutionsformel eigentlich nicht aufgestellt werden kann. Am besten trägt die Formel:



dem bis jetzt beobachteten Verhalten Rechnung, die Verbindung wäre demnach einerseits ein Glycol, andererseits ein Diketon und als Dioxydiketotetrahydronaphtalin zu bezeichnen.

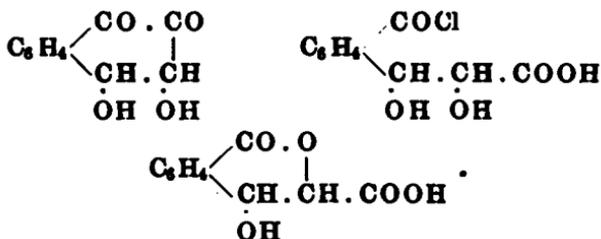
Dass eine directe Addition von 2 OH an das β -Naphtochinon stattfindet, ist wohl ausgeschlossen, es wird zunächst durch Aufnahme von ClOH ein Chlorhydrin sich bilden und dieses dann Chlor gegen Hydroxyl austauschen:



vielleicht tritt auch Salzsäure aus, das entstandene Oxyd addirt dann Wasser und geht so in das Glycol über.

Die Vermuthung von Bamberger und Kitschelt¹⁾, dass bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf β -Naphtochinon eine Verbindung von obiger Constitution sich bilde, findet damit ihre Bestätigung²⁾.

Was nun die Erklärung der Umsetzungen auf Grund der Dioxydiketonformel angeht, so lässt sich die Bildung der δ -Lactonsäure bei der weiteren Einwirkung von Chlorkalk leicht erklären, es findet unter Aufnahme von Cl.OH Spaltung des Ringes statt und das entstehende Säurechlorid geht unter Austritt von Salzsäure in die Lactonsäure über.



¹⁾ Diese Berichte XXV, 133.

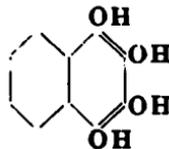
²⁾ Merkwürdigerweise haben wir, als wir genau nach Bamberger arbeiteten, das Zwischenproduct nicht erhalten können.

Weit schwieriger ist die Erklärung der Bildung des Dioxy-naphtochinons; selbstverständlich handelt es sich um einen Oxydationsprocess — die Verbindung $C_{10}H_8O_4$ verliert 2 At. Wasserstoff — aber man versteht nicht recht, in welcher Weise diese Oxydation stattfindet und was oxydirend wirkt.

Das Dioxy-naphtochinon bildet sich nämlich nicht bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, sondern nur wenn Mineralsäuren ¹⁾ vorhanden sind, nicht in rein essigsaurer Lösung, auch nicht, wenn Wasser allein angewendet wird. Dabei besitzt die Verbindung $C_{10}H_8O_4$ reducirende Eigenschaften, sie scheidet aus salpetersaurem Silber metallisches Silber ab, reducirt rothes Blutlaugensalz zu gelbem, Eisenchlorid zu Chlorür, aber bei keiner dieser Reactionen bildet sich Dioxy-naphtochinon; ebensowenig ist dieses der Fall, wenn kräftige Oxydationsmittel angewendet werden, wie Wasserstoffhyperoxyd, Brom, Chlor oder Salpetersäure.

Am wahrscheinlichsten ist es, dass die Oxydation durch die Verbindung selbst erfolgt, dass also ein Theil derselben reducirt wird. In der That geht beim Behandeln mit Wasser und etwas Mineralsäure nur ein Theil in das Dioxy-naphtochinon über, ein Theil bleibt in der sauren Lösung und kann mit Aether extrahirt werden. Das so erhaltene Product hat aber recht unerquickliche Eigenschaften, es krystallisirt nicht, färbt sich an der Luft rasch dunkel und verschmiert; wir haben nur constatiren können, dass die ursprüngliche Substanz nicht mehr vorliegt, es konnte weder Dioxy-naphtochinon noch die Lactonsäure erhalten werden.

Bei dieser Erklärung ist es schwer verständlich, welche Rolle die Säure spielt; wir haben deshalb auch an die Möglichkeit gedacht, dass in der sauren Lösung nicht mehr die ursprüngliche Verbindung, sondern die isomere

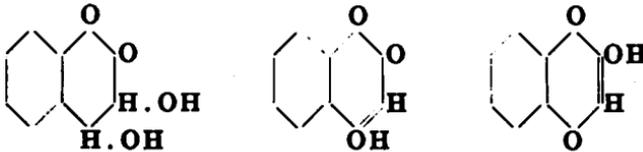


enthalten sei, eine solche Verbindung muss sich natürlich leicht oxydiren und könnte wohl, ähnlich wie Brenzcatechin und Pyrogallol durch gewöhnliche Oxydationsmittel weitgehend oxydirt werden. Bewiesen würde diese Ansicht sein, wenn es gelänge, die Verbindung $C_{10}H_8O_4$ aus dem Dioxy-naphtochinon darzustellen, was bis jetzt nicht gelungen ist.

¹⁾ Bemerkenswerth ist, dass die Bildung des Dioxy-naphtochinons auch bei Gegenwart von schwefliger Säure stattfindet.

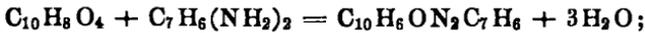
Von Interesse ist dann noch das Verhalten des Körpers $C_{10}H_8O_4$ gegen Natronlauge, gegen *o*-Diamine, Hydroxylamin und Anilin. Die eintretenden Umsetzungen lassen sich mit Hilfe der gegebenen Formel verstehen.

Natronlauge führt glatt in Oxynaphtochinon über; es findet also Austritt von Wasser und Umlagerung statt:



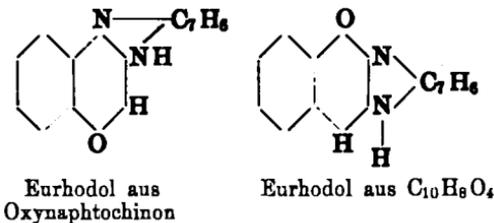
Beim Erhitzen für sich, wobei ebenfalls Wasserabspaltung stattfindet, bildet sich kein Oxynaphtochinon (vgl. unten).

Bei der Einwirkung von *o*-Diaminen — wir wandten *o*-Toluyldiamin an — verläuft die Einwirkung nach der Gleichung:



ein Azin resp. ein Eurhodol, welches den hydrirten Ring enthält, ist augenscheinlich nicht beständig, es geht unter Austritt von einem Molekül Wasser in ein Eurhodol der Naphtalinreihe über. Nach den soeben dargelegten Beziehungen der Verbindung $C_{10}H_8O_4$ zum Oxynaphtochinon war zu erwarten, dass das Eurhodol, $C_{10}H_6ON_2C_7H_6$, identisch sei mit der aus Oxynaphtochinon und *o*-Toluyldiamin darstellbaren Verbindung.

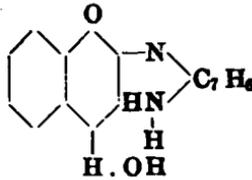
Merkwürdigerweise ist das nicht der Fall; das zum Vergleich aus Oxynaphtochinon dargestellte Eurhodol zeigt andere Eigenschaften, so dass es sich hier um zwei isomere Verbindungen handelt. Die Beziehungen derselben zu einander können durch die Formeln:



ausgedrückt werden.

Das *o*-Diamin kann demnach nicht mit den beiden Ketosauerstoffatomen reagiert haben, es wird wie beim Oxynaphtochinon eine

Ketogruppe und eine Hydroxylgruppe in Anspruch nehmen, das erste Product also eine Verbindung



sein, welche durch Wasseraustritt in das Eurhodol übergeht.

Mit den gewöhnlichen Eurhodolen, welche die beiden Stickstoffatome in der $\alpha\beta$ -Stellung enthalten, hat dieses Eurhodol wenig Aehnlichkeit, es erinnert äusserlich vielmehr an ein einfaches Azin, es ist fast farblos und giebt mit Alkali, sowie mit verdünnten Säuren keine Salze.

Von heissen verdünnten Mineralsäuren, sowie von heisser Essigsäure wird es mit tiefrother Farbe gelöst, wobei es in eine isomere Verbindung übergeht, welche mit Säuren rothe, durch Wasser zersetzbare Salze bildet. In seinem gesammten Verhalten steht dieses Product dem Eurhodol aus Oxynaphtochinon viel näher als die ursprüngliche Verbindung, ist aber nicht identisch mit demselben, was sich sofort aus dem Verhalten gegen Alkali und gegen Säuren ergibt (vergl. den experimentellen Theil).

Die oben für das erste Product gegebene Formel erlaubt eine ausreichende Erklärung dieser Umwandlung, man muss eine Wanderung des Imidwasserstoffatoms und Bildung einer Hydroxylgruppe annehmen:



Von den bis jetzt untersuchten Eurhodolen unterscheiden sich diese Verbindungen durch die $\beta\beta$ -Stellung der Stickstoffatome, es sind Derivate des von O. N. Witt¹⁾ dargestellten

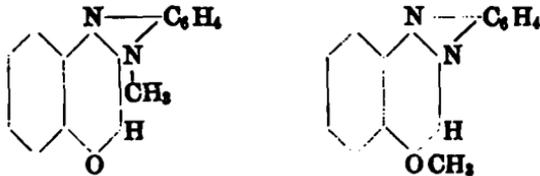
$\beta\beta$ -Naphtylentoluchinoxalins.

Interessant ist, dass hier beide theoretisch möglichen Formen existenzfähig sind, während in der $\alpha\beta$ -Reihe nur eine Form bekannt ist²⁾, welche wohl allgemein als tautomer angesehen wird; Alkyl-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 917.

²⁾ Vergl. besonders die Untersuchungen von Kehrman n u. Messinger, diese Berichte XXIV, 584 und 2167.

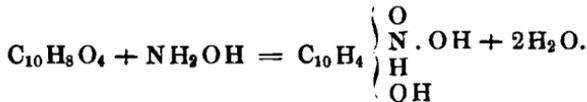
verbindungen sind auch in der $\alpha\beta$ -Reihe in zwei Formen bekannt; Kehrman und Messinger haben die Methylverbindungen:



dargestellt.

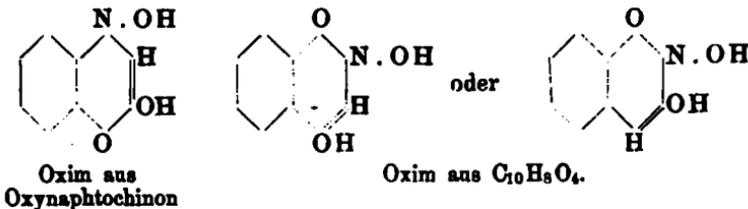
Wir werden das Studium der $\beta\beta$ -Eurhodole fortsetzen und vor Allem versuchen, sie in Azine überzuführen; sind die oben entwickelten Anschauungen richtig, so müssen die beiden isomeren Verbindungen ein und dasselbe Azin geben, das schon oben erwähnte von Witt dargestellte $\beta\beta$ -Naphthylentoluchinoxalin.

Mit Hydroxylamin reagiert der Körper $C_{10}H_8O_4$ ebenfalls sehr leicht, auch hier findet eine Abspaltung von Wasser statt:



Die entstehende Verbindung hat die Zusammensetzung des von Kostanecki¹⁾ aus Oxynaphtochinon dargestellten Oxims, besitzt aber ganz andere Eigenschaften, sie wird schon beim Kochen mit Wasser zersetzt und verpufft beim Erhitzen.

Die Isomerie beider Verbindungen kann durch die Stellung der Oximgruppe bedingt werden, die eine ist ein Oxim des α -Naphtochinons, die andere leitet sich vom β -Naphtochinon ab.

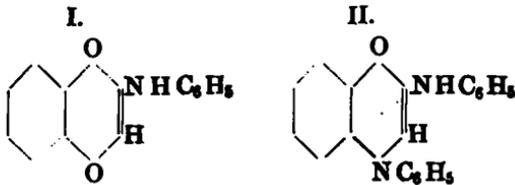


Als Nitrosoverbindung kann letzteres vom 1.4- oder 1.3-Dioxy-naphtalin abgeleitet werden.

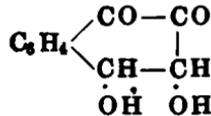
Auch durch Anilin wird die Verbindung $C_{10}H_8O_4$ leicht in Naphtochinonderivate übergeführt; in alkoholischer Lösung entsteht

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1342.

Anilidonaphtochinon (I), in essigsaurer Lösung dagegen Anilidonaphtochinonanilid (II).



Die beschriebenen Reactionen vollziehen sich leicht und schon in der Kälte, trotzdem ist bei keiner derselben ein Derivat erhalten worden, welches noch mit der ursprünglichen Verbindung, dem die Formel:

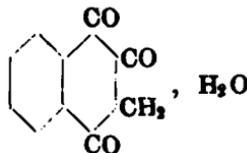


gegeben wurde, in nahem Zusammenhang steht; bei allen Reactionen ist Wasser ausgetreten.

An und für sich ist der Wasseraustritt nicht merkwürdig, da auch andere Verbindungen mit hydrirten Kernen leicht Wasser verlieren. Bemerkenswerth aber ist, dass die Ueberführung in Oxynaphtochinon, welche doch auf einem Austritt von Wasser beruht, durch einfaches Erhitzen nicht erreicht werden kann; ein Molekül Wasser spaltet sich auch so ab, aber nur unter Bildung eines Anhydrids — wohl eines Aethylenoxydderivates — welches leicht wieder in die ursprüngliche Verbindung zurückgeht.

Diese Gegensätze erklären sich vielleicht so, dass mit Natronlauge ein Dinatriumalkylat entsteht, das leicht Natronhydrat abgibt.

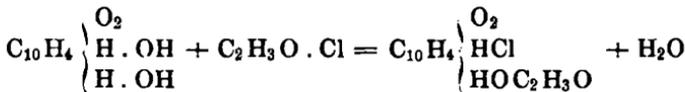
Dass die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ das Hydrat eines Triketons, also ein Aethylidenalkohol sein sollte, erscheint wenig wahrscheinlich; eine Verbindung



welche das H_2O als $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ < \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ enthielte, wäre gewissermaassen ein labiles Oxynaphtochinon und gewiss sehr reactionsfähig; es ist aber nicht möglich, mit dieser Formel die verschiedenen Reactionen einigermaassen plausibel zu erklären.

Auch das Verhalten der Verbindung $C_{10}H_8O_4$ gegen Acetylchlorid spricht gegen diese Auffassung; derartige Aethylidenverbindungen verlieren mit Acetylchlorid nur Wasser, geben aber keine Acetylverbindungen, während wir hier eine Verbindung erhielten, welche augenscheinlich 1 Atom Chlor und ein Acetyl enthielt.

Erwartet hatten wir die Bildung einer Diacetylverbindung, eines richtigen Glycolesters, und das Auftreten eines solchen wäre ein ausreichender Beweis für die angenommene Formel gewesen. Mit Essigsäureanhydrid wurden nur Schmierer erhalten, mit Acetylchlorid bei grosser Vorsicht ein krystallisirbarer, aber leicht veränderlicher Körper, dessen völlige Reinigung vorläufig noch nicht gelungen ist, welcher aber wohl nach der Gleichung:



entstanden sein wird.

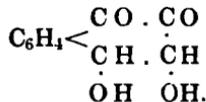
So wenig befriedigend diese Resultate sind, sie sprechen doch nicht gegen die Glycolformel, wohl aber gegen das Vorhandensein eines Triketohydrats.

Endlich kann man noch an Formeln mit gelöstem Ringe denken, construiren lassen sich solche, nicht aber in Uebereinstimmung bringen mit den Thatsachen.

Nach Allem, was bis jetzt über die Verbindung $C_{10}H_8O_4$ ermittelt worden ist, erscheint die eingangs gegebene als die wahrscheinlichste.

Experimenteller Theil.

1, 2, 3, 4-Diketodioxytetrahydronaphtalin,



β -Naphtochinon wird in Mengen von 10 g mit 200 ccm Wasser verrieben und dann 110—115 ccm Chlorkalklösung (3.6 pCt. unterchlorige Säure enthaltend) zugesetzt. Das Chinon geht rasch in Lösung; man filtrirt und schüttelt die Flüssigkeit, welche eine hellgelbe Farbe zeigen muss, sechs- bis achtmal mit Aether aus, destillirt den grössten Theil des Aethers ab und giesst in eine Schale. In dem Maasse, wie der Aether verdunstet, scheidet sich die Verbindung aus; man lässt zweckmässig nicht zur Trockne verdunsten, sondern giesst rechtzeitig ab, kleine färbende Beimengungen bleiben dann gelöst und die ausgeschiedene Verbindung ist völlig rein. Der aus dem Rest

der Aetherlösung erhaltene Theil kann durch Waschen mit wenig Aether leicht gereinigt werden.

Die Ausbeute beträgt bei gutem Verlauf 50 — 60 pCt. des angewandten Chinons.

Wichtig ist, dass die richtige Menge Chlorkalklösung angewendet wird, die Farbe der filtrirten Flüssigkeit muss weingelb, nicht röthlich sein; im letzteren Falle setzt man noch vorsichtig etwas Chlorkalklösung hinzu. Jedes Zuviel drückt aber die Ausbeute herab, da sich die Lactonsäure bildet. Ist die Chlorkalklösung stärker wie oben angegeben, so muss entsprechend weniger, ist sie schwächer, so muss mehr angewendet werden. Die Menge ist leicht durch einige Vorversuche zu finden.

Die ausgeschüttelte Flüssigkeit kann auch auf das in unserer ersten Mittheilung beschriebene Dioxynaphtochinon verarbeitet werden, man säuert mit Salzsäure an und erwärmt auf dem Wasserbade bis zur Ausscheidung der Verbindung.

Das Diketodioxytetrahydronaphtalin krystallisirt in weissen, am Licht röthlich werdenden Nadeln, welche bei 95—96° schmelzen; in Alkohol, in Eisessig und in heissem Wasser ist es leicht löslich, schwerer in kaltem Wasser. Benzin löst es kaum, auch Chloroform und Benzol nehmen nur wenig auf; etwas leichter ist es in Aether löslich. Zum Umkrystallisiren muss man in warmem Aether lösen und Benzin zusetzen, es scheiden sich dann bald lange weisse Nadeln der Verbindung aus.

I. 0.1696 g lieferten 0.3909 g Kohlensäure und 0.0662 g Wasser.

II. 0.1621 g lieferten 0.3730 g Kohlensäure und 0.0629 g Wasser.

| Ber. für $C_{10}H_8O_4$ | | Gefunden | |
|-------------------------|-------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| C | 62.49 | 62.85 | 62.75 pCt. |
| H | 4.18 | 4.34 | 4.25 „ |
| O | 33.33 | — | — „ |

In wässriger, alkoholischer und essigsaurer Lösung ist die Verbindung auch in der Wärme ziemlich beständig. Die wässrige Lösung färbt sich zwar etwas gelb, scheidet aber beim Stehen einen Theil des Gelösten wieder in farblosen dicken Nadeln aus. Bei Gegenwart von Mineralsäuren tritt beim Erhitzen rasch Bildung von Dioxynaphtochinon ein, doch wird nicht alles in diese Verbindung übergeführt (vergl. die Einleitung). Mit Chlorkalklösung zusammengebracht geht das Diketodioxytetrahydronaphtalin in die Säure $C_{10}H_8O_5$ (δ -Lacton der *o*-Phenylglycerincarbonsäure) über. Beim Erhitzen verliert es Wasser, mit Acetylchlorid entsteht eine chlorhaltige Verbindung, mit Natronlauge, *o*-Diaminen, Hydroxylamin und Anilin entstehen Derivate des Naphtochinons (vergl. die Einleitung).

Sehr bemerkenswerth sind die reducirenden Eigenschaften des Diketodioxihydronaphtalins; in wässriger Lösung scheidet es aus salpetersaurem Silber langsam metallisches Silber aus, rasch und unter Spiegelbildung tritt die Reduction auf Zusatz von etwas Ammoniak ein; auch Eisenchlorid und rothes Blutlaugensalz werden in wässriger Lösung beim Erwärmen reducirt. Die entstehenden Oxydationsproducte konnten wir noch nicht untersuchen, ebensowenig die mit stärkeren Oxydationsmitteln sich bildenden.

Verhalten beim Erhitzen. Wird das Diketodioxihydronaphtalin im Wasserstoffstrom auf $100 - 103^{\circ}$ erhitzt, so entweicht 1 Mol. Wasser.

0.6587 g Substanz verloren 0.0580 g = 8.80 pCt., während sich 9.38 pCt. berechnen.

Ganz ohne Nebenreactionen erfolgt die Abspaltung von Wasser jedoch nicht, es tritt Färbung und etwas Harzbildung ein. Der gelbliche Rückstand ist in Aether schwer, in Benzol leicht löslich, in Berührung mit Wasser geht er wieder in die ursprüngliche Verbindung über; Oxynaphtochinon konnte nicht nachgewiesen werden.

Verhalten gegen Acetylchlorid. In der Kälte wirkt Acetylchlorid nicht ein, bei gelinder Wärme macht sich eine Einwirkung bemerkbar, doch wird Salzsäure nur in sehr geringer Menge frei. Man erwärmt gelinde, bis Alles in Lösung gegangen ist, und lässt dann den grössten Theil des Acetylchlorids bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Der braune, etwas krystallinische Rückstand wird mit Eisessig angerührt, abgesogen und abgepresst. Zum Umkrystallisiren wurde warmer Eisessig benutzt, doch zersetzte sich hierbei stets ein Theil, die Lösung nahm eine dunkle Farbe an.

So gereinigt stellte die Verbindungen kleine glänzende, fast farblose Tafeln dar, welche bei etwa $131 - 132^{\circ}$ unter Zersetzung schmolzen.

Von verdünnter Natronlauge wird die Verbindung mit brauner Farbe und unter Bildung von Oxynaphtochinon gelöst.

0.1803 g Substanz lieferten 0.0921 g Chlorsilber = 12.63 pCt. Chlor; für die wahrscheinliche Formel: $C_{10}H_4 \begin{cases} O_2 \\ HCl \\ HOC_2H_3O \end{cases}$ (vergl. d. Einleitung) berechnen sich 14.06 pCt. Chlor.

Einwirkung von Alkali. In verdünnter Natronlauge löst sich die Verbindung $C_{10}H_3O_4$ sofort auf, die Lösung erscheint im ersten Augenblick fast farblos, wird aber rasch dunkler, zuletzt rothbraun und scheidet dann das Natronsalz des Oxynaphtochinons in rothen, schön metallisch glänzenden Schuppen oder Nadelchen aus. Das durch Salzsäure ausgeschiedene Oxynaphtochinon zeigte alle diesem Körper zukommenden Eigenschaften; es schmolz unter Zersetzung bei 180°

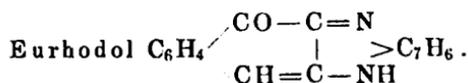
und gab in Eisessiglösung das charakteristische Anilido- α -naphtochinon vom Schmelzpunkt 190° .

Einwirkung von Anilin. Mit Anilin reagirt das Diketodioxyhydro-naphtalin, je nachdem man die Einwirkung in alkoholischer Lösung oder in essigsaurer vor sich gehen lässt, verschieden. Löst man in der Kälte in Alkohol und setzt Anilin zu, so färbt sich die Lösung bald roth und scheidet beim Stehen schön rothe Nadelchen ab, welche bei 190° schmolzen, es ist Anilido- α -Naphtochinon entstanden. Wendet man dagegen zur Lösung Eisessig an, so färbt sich die Flüssigkeit nach dem Zusatz von Anilin tief violett, beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich dunkelrothe Flocken von Anilidonaphtochinonanilid aus (vergl. in Bezug auf die Formeln die Einleitung).

Durch einfaches Umkrystallisiren lässt sich übrigens dies Dianilid nicht reinigen, wahrscheinlich entsteht gleichzeitig in kleiner Menge das Anilidonaphtochinon. Man verwandelt zweckmässig zuerst in das gut krystallisirende salpetersaure Salz¹⁾, zersetzt dieses und krystallisirt aus heissem Alkohol um. Die Verbindung zeigt dann den richtigen Schmelzpunkt ($179-180^{\circ}$) und krystallisirt in den charakteristischen, tiefrothen Nadeln von schönem Metallglanz.

Einwirkung von Toluyldiamin.

Wie in der Einleitung ausgeführt worden ist, lassen sich aus der Verbindung $C_{10}H_8O_4$ zwei verschiedene Azinderivate erhalten, welche wir als Eurhodole mit $\beta\beta$ -ständigen Stickstoffatomen auffassen. Die Verschiedenheit beruht unserer Meinung nach auf der verschiedenen Stellung des einen Wasserstoffatoms.



Entsteht, wenn die Verbindung $C_{10}H_8O_4$ in wässriger Lösung mit der ausreichenden Menge von salzsaurem *o*-Toluyldiamin versetzt wird. Die Flüssigkeit trübt sich bald und das Azin scheidet sich in dicken, fast weissen Flocken aus. Zur Reinigung eignet sich am besten Benzin, dem etwas Benzol zugesetzt wird.

Die Verbindung krystallisirt aus heissem Benzin-Benzol in feinen fast weissen, verfilzten Nadeln, welche bei $183-184^{\circ}$ schmelzen. Aus heissem Methyl- oder Aethylalkohol krystallisirt sie in dickeren gelblichen Nadeln. Sie ist indifferent und giebt weder mit Alkali noch mit Säuren Salze; beim Kochen mit Eisessig oder mit verdünnter Salzsäure geht sie mit tief rothbrauner Farbe in Lösung, indem das zweite

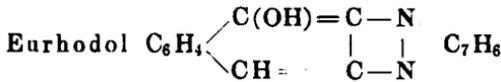
¹⁾ Zincke, diese Berichte XV, 482.

Eurhodol entsteht. Dieselbe Umwandlung führt Essigsäureanhydrid, sowie Acetylchlorid herbei.

I. 0.1490 g lieferten 0.4283 g Kohlensäure und 0.0662 g Wasser.

II. 0.1612 g lieferten 14.4 ccm Stickstoff bei 11° und 745 mm Druck.

| | Ber. für C ₁₇ H ₁₂ N ₂ O | Gefunden | | |
|---|---|----------|-------|------|
| | | I. | II. | |
| C | 78.42 | 78.40 | — | pCt. |
| H | 4.62 | 4.94 | — | „ |
| N | 10.77 | — | 10.43 | „ |
| O | 6.19 | — | — | „ |



bildet sich, wenn die obige Verbindung mit Essigsäure oder verdünnter Salzsäure erhitzt wird, und fällt auf Zusatz von Wasser oder etwas verdünntem Ammoniak in dicken gelben Flocken aus; durch Umkrystallisiren aus heissem Methyl- oder Aethylalkohol wird es gereinigt.

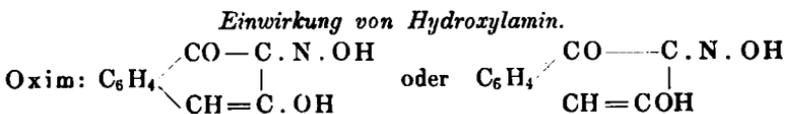
Intensiv gelbfeine Nadeln, in Alkohol und in Benzol in der Hitze leicht löslich, weniger in Benzin; in Eisessig löst es sich unter Salzbildung mit tiefrother Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bei 169—170°.

0.1601 g lieferten 0.4600 g Kohlensäure und 0.0692 g Wasser.

| | Ber. für C ₁₇ H ₁₂ N ₂ O | Gefunden |
|---|---|------------|
| C | 78.42 | 78.36 pCt. |
| H | 4.62 | 4.81 „ |

Im Gegensatz zu der isomeren Verbindung ist dieses Eurhodol sowohl Säure als Base; mit Natron bildet es ein intensiv rothes, in überschüssiger Natronlauge unlösliches, in Alkohol mit violetter Farbe lösliches Salz. Die Verbindungen mit Säuren sind tiefroth gefärbt, das salzsaure Salz krystallisirt in kleinen dunkelrothen Nadeln aus der heissen Lösung des Eurhodols in verdünnter Salzsäure; durch Wasser sowie beim Liegen an der Luft wird es zersetzt.

Von dem isomeren $\alpha\beta$ -Eurhodol, (vergl. die Einleitung) welches leicht aus Oxynaphtochinon und *o*-Toluyldiamin dargestellt werden kann, unterscheidet sich die beschriebene Verbindung wesentlich durch die Farbe der Salze und durch den Schmelzpunkt; die Alkalisalze des $\alpha\beta$ -Eurhodols sind gelbroth, das salzsaure Salz ist orangefarben, der Schmelzpunkt liegt über 265°.



Man löst die Verbindung in möglichst wenig kaltem Alkohol, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser und setzt überschüssiges salz-

saures Hydroxylaminsalz in wässriger Lösung hinzu. Die Abscheidung des Oxims in Gestalt feiner, glänzender, gelblicher Nadeln beginnt bald. In Alkohol und Aether ist dasselbe leicht löslich, in Benzol und Benzin schwer löslich, beim Kochen mit Wasser tritt unter Abscheidung eines braunen Körpers Zersetzung ein.

Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 152—155°, doch tritt beim Schmelzen sofort sehr heftige explosionsartige Zersetzung ein.

I. 0.1784 g lieferten 0.4146 g Kohlensäure und 0.0635 g Wasser.

II. 0.1552 g lieferten 9.3 ccm Stickstoff bei 10° und 755 mm Druck.

| | Ber. für $C_{10}H_7NO_3$ | Gefunden | | pCt. |
|---|--------------------------|----------|------|------|
| | | I. | II. | |
| C | 63.47 | 63.37 | — | > |
| H | 3.70 | 3.96 | — | > |
| N | 7.40 | — | 7.13 | > |
| O | 25.43 | | | |

Von dem isomeren Oxim aus Oxynaphtochinon unterscheidet sich die Verbindung ganz wesentlich durch ihre leichte Zersetzlichkeit; wie durch Wasser in der Hitze wird sie auch durch kalte Natronlauge zersetzt, es entsteht eine blauschwarze Lösung, aus der Säuren schwarzgraue Flocken fallen.

172. F. W. Semmler und Ferd. Tiemann: Ueber sauerstoffhaltige Bestandtheile einiger ätherischer Oele.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. März von Hrn. Tiemann.)

Die Arbeiten des einen wie des anderen von uns haben mehrfach der Erforschung von organischen Riechstoffen gegolten, welche im Verlaufe des Pflanzenlebens gebildet werden. Wir sind uns auf diesem Gebiete begegnet und haben uns vereinigt, um zusammen die Untersuchung einer Anzahl riechender organischer Verbindungen weiter zu führen, welche in ätherischen Oelen vorkommen und nach unserer Meinung besondere Beachtung verdienen.

Es ist bekannt, eine wie wichtige Rolle die Terpene und Campherarten als Bestandtheile der ätherischen Oele spielen. O. Wallach¹⁾ hat, gestützt auf die Resultate seiner schönen und umfassenden eigenen Untersuchungen und die Ergebnisse von Arbeiten anderer Forscher, der Gesellschaft erst vor Kurzem ein anschauliches Bild von dem derzeitigen Stande unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete der Chemie entworfen.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1525.