

pulveriges grünelbes Kupfersalz, aus welchem wir durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff die reine Säure zu gewinnen hofften. Leider erwies sich das Salz in Wasser etwas löslich, sodass beim Auswaschen desselben der grösste Theil in Lösung ging. Zu weiteren Versuchen reichte die vorhandene Quantität nicht mehr aus; dieselben sollen aber nach Beschaffung hinreichender Mengen von Ausgangsmaterial wieder aufgenommen werden.

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

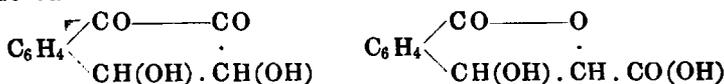
(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. December.)

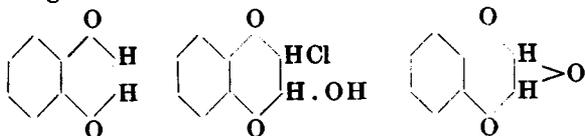
Ueber die Einwirkung von Chlorkalk auf α -Naphtochinon.

Das α -Naphtochinon reagirt mit Chlorkalk in etwas anderer Weise wie das isomere β -Derivat. Als Endproduct entsteht aus letzterem, wie Scharfenberg und ich gezeigt haben¹⁾, das δ -Lacton der *o*-Phenylglycerincarbonsäure, als Zwischenproduct, indem zwei Hydroxylgruppen addirt werden, ein Dioxydiketon:



Bei dem α -Naphtochinon geht nach unseren Beobachtungen die Reaction nicht über die Bildung eines Additionsproductes hinaus, eine Spaltung des Naphthalinringes findet nicht statt. Die entstehende Verbindung ist aber kein Dihydroxyderivat, kein Glycol, sondern das Oxyd eines solchen, sie ist isomer mit dem Oxynaphtochinon und kann als $\alpha\alpha$ -Diketotetrahydronaphtylenoxyd bezeichnet werden.

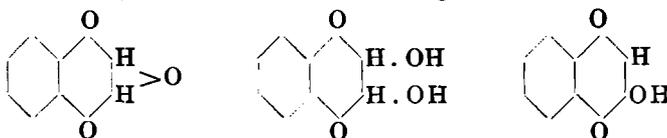
Während also bei dem β -Derivat Addition von Wasserstoffhyperoxyd stattfindet, lagert sich hier ein Atom Sauerstoff an; als erstes Product wird auch hier ein Chlorhydrin sich bilden, welches dann Salzsäure abgiebt:



¹⁾ Diese Berichte XXV, 400 und 1169; Bamberger und Kitschelt ebend. S. 888.

Das zugehörige Glycol ist wahrscheinlich sehr unbeständig, man wird es höchstens in der wässrigen Lösung des Oxyds annehmen können. In der β -Reihe liegen die Verhältnisse umgekehrt, dort ist das Glycol beständig, das Oxyd, welches sich beim Erhitzen zu bilden scheint, dagegen unbeständig.

In seinem Verhalten gleicht das Oxyd aus α -Naphtochinon in mancher Beziehung dem Dioxyderivat aus β -Naphtochinon. So geht es durch Alkali ebenso leicht und glatt wie dieses in Oxynaphtochinon über, bei dessen Bildung als Zwischenproduct das Glycol entstehen dürfte, welches wieder Wasser abgibt:



Auch in das Isonaphtazarin¹⁾ (Dioxynaphtochinon) kann das Oxyd übergeführt werden, es genügt dazu ein mehrstündiges Erhitzen mit Wasser auf 130—140°. Die Umwandlung beruht in einer Aufnahme von Sauerstoff, wie diese aber zu Stande kommt, ist schwer zu sagen, die Bildung des Isonaphtazarins ist hier ebenso räthselhaft wie in der β -Reihe. Als erstes Product wird wohl wieder das oben formulirte Glycol sich bilden, welches dann durch sich selbst oxydirt werden müsste. In der That verläuft die Reaction nicht glatt, aber alle Versuche, ein Nebenproduct, durch Reduction entstanden, oder das Glycol selbst zu isoliren, erwiesen sich als vergeblich.

Für die Beurtheilung der Constitution des Isonaphtazarins ist die Bildung desselben aus dem α -Naphtochinon wichtig; sie dürfte wohl beweisen, dass es ein Derivat der α -Reihe ist und ihm die Formel $C_6H_4 \begin{cases} CO \cdot C.OH \\ \cdot\cdot \\ CO \cdot C.OH \end{cases}$ zukommt, dann aber muss es, worauf wir schon hingewiesen haben²⁾, mit dem von Merz und Diehl dargestellten Derivat identisch sein. Vergleiche haben wir leider noch nicht machen können, da uns die Darstellung des Dioxynaphtochinons nicht recht gelungen ist.

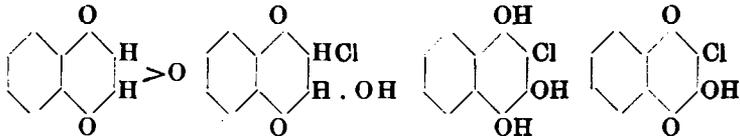
Eigenartig ist das Verhalten des Diketoxyds gegen Zinnchlorür und gegen Salzsäure. Durch ersteres geht es in Chloroxyhydro-naphtochinon über, durch letzteres in Chloroxynaphtochinon und einen Körper, welcher mit Eisenchlorid Oxynaphtochinon giebt, also wohl Oxyhydronephtochinon ist.

Bei beiden Reactionen findet jedenfalls zunächst Addition von Salzsäure statt und das so entstandene Product geht einerseits durch

¹⁾ Diese Berichte XXV, 400 und 133.

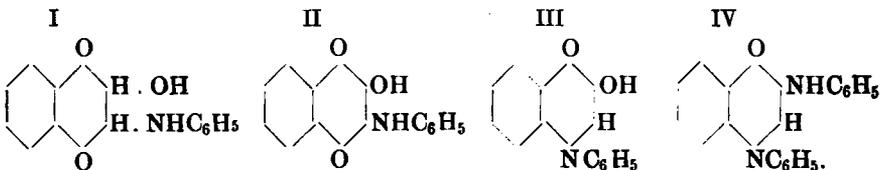
²⁾ Diese Berichte XXV, 400.

Verschiebung der Wasserstoffatome in das Chloroxyhydrochinon, andererseits durch Wegnahme von Wasserstoff in das Chloroxy-naphtochinon über:



Diese Wegnahme von Wasserstoff wird durch gleichzeitig entstandenes Oxynaphthochinon bewirkt, welches dadurch in Hydrochinon übergeht. Das Oxynaphthochinon aber muss aus dem Oxyd durch Aufnahme und Wiederaustritt von Wasser resp. Salzsäure entstanden sein; dass bei Anwendung von Zinnchlorür diese Umwandlung nicht eintritt, beruht wohl darauf, dass hier Essigsäure als Lösungsmittel dient.

Sehr leicht reagirt das Diketotetrahydronaphtylenoxyd mit Anilin und anderen primären Aminen; je nach der Art und Weise wie die Einwirkung vor sich geht, erhält man verschiedene Produkte. Mit Anilin haben wir die folgenden vier Verbindungen erhalten, von denen drei bereits bekannt sind



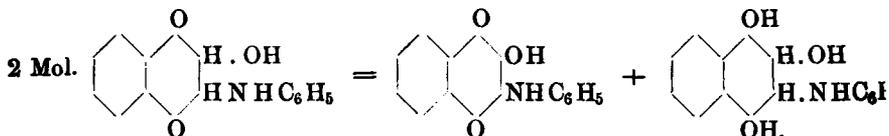
In alkoholischer Lösung entstehen die beiden ersteren, zuerst jedenfalls die Verbindung I durch einfache Anlagerung von Anilin und aus dieser durch Abgabe von Wasserstoff die Verbindung II, intermediär mag deren Hydroverbindung entstehen, isolirt konnte sie nicht werden.

Bei Anwendung von Essigsäure als Lösungsmittel entstehen die drei letzteren, die Verbindung III aber in Form der Hydroverbindung, erst bei nachheriger Oxydation scheidet sie sich ab. Das Dianilid (IV) bildet sich in grösserer Menge nur wenn kein Wasser zugegen ist, es entsteht aus dem Monanilid III oder dessen Hydroderivat durch Ersatz von OH durch NHC_6H_5 .

Die Bildung der Anilide II und III erklärt sich leicht; einerseits wird Anlagerung von Anilin stattfinden, andererseits Ersatz von 1 Atom Sauerstoff durch NC_6H_5 eintreten und dann Umlagerung in Verbindung III. Diese entzieht nun dem Additionsproduct Wasserstoff, das dadurch in die Verbindung II übergeht, während sie selbst in die Hydroverbindung — OH und NHC_6H_5 enthaltend — verwandelt

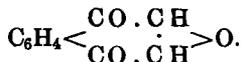
wird. Bei Zutritt von Luft findet dann Oxydation statt und das Anilid III scheidet sich aus.

Lässt man jedes Lösungsmittel fort, so bildet sich die Verbindung II neben ihrem Hydroproduct, das zwar nicht isolirt, aber doch durch Oxydation nachgewiesen werden konnte. Als erstes Product muss hier die Verbindung I entstanden sein, welche 2 Atome H verliert, die von einem zweiten Molekül aufgenommen werden.



Experimenteller Theil.

α -Diketotetrahydronaphtylenoxyd,



α -Naphtochinon (1 Thl.) wird fein gepulvert mit überschüssiger Chlorkalklösung (30 Thl. 3.5—4 proc. HClO enthaltend) zusammengerieben und damit bis zur völligen Umwandlung in Berührung gelassen. Die Einwirkung stellt sich nur langsam ein, allmählich aber erwärmt sich die Flüssigkeit ziemlich stark und das gelbe Naphtochinon geht in einen weissen, flockig-krystallinischen Körper über. Ist kein unverändertes Chinon mehr zu erkennen, was in der Regel nach 24 Stunden der Fall ist, so filtrirt man ab, wäscht aus und krystallisirt aus heisser 50 proc. Essigsäure um.

Der Verlauf der Reaction ist ein sehr glatter, die Ausbeute beträgt etwa 90 Proc. der berechneten, auch ein grösserer Ueberschuss von Chlorkalk ändert hieran wenig, da das Oxyd von Chlorkalk nur schwierig angegriffen wird ¹⁾.

Man kann bei der Darstellung des Oxyds auch so verfahren, dass man das Naphtochinon in möglichst wenig heissem Eisessig löst und diese Lösung dann der Chlorkalklösung unter gutem Umschütteln zusetzt. Die Ausbeute ist auch so gut, doch entsteht hierbei noch ein zweites, in Wasser unlösliches Product, welches beim Umkrystallisiren in der Mutterlauge bleibt.

¹⁾ Wir haben das Filtrat von der Darstellung des Oxyds mehrmals auf andere Verbindungen untersucht, neben Phtalsäure fand sich eine kleine Menge von Trichloracetophenoncarbonsäure (Schmp. 14.2°, Cl=39.36). Die Bildung der Phtalsäure kann auf einer einfachen Oxydation beruhen, die der Trichloracetophenoncarbonsäure ist complicirter, hier müssen 3 verschiedene chlorhaltige Zwischenproducte entstehen.

Wichtig für einen guten Verlauf der Reaction ist die Beschaffenheit des α -Naphtochinons, besitzt dasselbe nicht den nöthigen Grad der Reinheit, so misslingt in der Regel trotz der guten Eigenschaften des Oxyds die Operation ¹⁾.

Das Diketotetrahydronaphtylenoxyd krystallisirt aus heisser verdünnter Essigsäure sowie aus heissem Alkohol in langen weissen Nadeln, aus Benzolbenzin in derben prismatischen Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 136°. In Aether, Benzin und Wasser ist die Verbindung nur wenig löslich; in heissem Alkohol, Eisessig und Benzol löst sie ziemlich leicht; bei gewöhnlicher Temperatur lösen 60 Th. Alkohol etwa 1 Th. des Oxyds. Auch in heisser Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. löst sie sich leicht auf und können kleine Mengen recht gut daraus umkrystallisirt werden, bei längerer Einwirkung entsteht Phtalsäure.

	Ber. für $C_{10}H_6O_3$	Gefunden	
C	68.96	68.80	68.83 pCt.
H	3.45	3.71	3.76 „
O	27.59	—	— „

Einwirkung von Wasser. Erhitzt man das Oxyd einige Stunden mit Wasser auf 130—140°, so entsteht in reichlicher Menge Isonaphtazarin, $C_{10}H_6O_4$, dasselbe scheidet sich in schön rothen Kryställchen ab; es wurde zweimal aus Eisessig umkrystallisirt und dann analysirt;

	Berechnet für $C_{10}H_6O_4$	Gefunden
C	63.15	63.47 pCt.
H	3.16	3.50 „
O	33.69	— „

Ein sorgfältiger Vergleich mit dem aus β -Naphtochinon erhaltenen Product ergab keine Verschiedenheiten.

Die vom Isonaphtazarin abfiltrirte wässrige Lösung wurde mit Aether ausgezogen, wobei eine bräunliche Substanz erhalten wurde, deren Reinigung nicht gelang.

Ein ganz ähnliches Resultat erhält man, wenn man an Stelle von Wasser wässrige schweflige Säure anwendet, die Abscheidung von Isonaphtazarin findet in derselben Weise statt.

Versetzt man das Wasser mit etwas Schwefelsäure, so geht die Bildung von Isonaphtazarin langsam bereits im Wasserbade vor sich, auch hier entstehen Nebenproducte, welche wir aber nicht haben charakterisiren können (vergl. im Uebrigen die Einleitung).

¹⁾ Das α -Naphtochinon haben wir aus Orange I in ähnlicher Weise erhalten, wie Grandmougin und Michel (diese Berichte XXV, 972). Die Oxydation des salzsauren *p*-Amidophenols wurde mit Eisenchlorid bewirkt und das Chinon durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig oder Benzin gereinigt.

Einwirkung von Alkali. In Berührung mit wässrigem Alkali geht das Oxyd rasch in Oxynaphtochinon über, doch ist die Umwandlung nicht so charakteristisch, wie bei dem Diketodihydroxyd aus β -Naphtochinon; bei Anwendung von alkoholischem Alkali scheidet sich das Alkalisalz des Oxychinons aus. Durch seine charakteristischen Eigenschaften, namentlich durch den Schmelzpunkt -190° und Aufschäumen —, sowie durch die Ueberführung in Anilido- α -naphtochinon wurde das erhaltene Product sicher als Oxynaphtochinon nachgewiesen.

Einwirkung von Salzsäure und von Zinnchlorür. Die sich hier abspielenden Reactionen sind in der Einleitung ausführlich besprochen. Erhitzt man das Oxyd mit verdünnter Salzsäure, so geht es mit bräunlicher Farbe in Lösung und beim Erkalten scheidet sich ein gelber Körper aus, welcher sich durch sein Verhalten und seinen Schmelzpunkt (214°) sofort als Chloroxynaphtochinon zu erkennen giebt. Aus dem Filtrat scheidet Eisenchlorid eine gelbliche Verbindung ab, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt, bei 190° unter Zersetzung schmolz und in essigsaurer Lösung mit Anilin die bekannte Anilidoverbindung des α -Naphtochinons gab; sie erwies sich dadurch als Oxynaphtochinon.

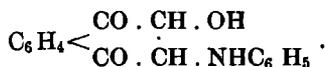
Bei der Einwirkung von Zinnchlorür muss viel Salzsäure ferngehalten werden, da sonst Nebenproducte eintreten. Man löst das Oxyd in 50proc. Essigsäure, setzt eine concentrirte, nur wenig Salzsäure enthaltende Zinnchlorürlösung hinzu und kocht einige Zeit. Beim Erkalten schieden sich weisse Nadeln aus, welche bei $142-143^{\circ}$ schmolzen. Beim Behandeln mit Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. verwandelten sie sich in Chloroxynaphtochinon. Hierdurch und durch eine Chlorbestimmung geben sie sich als Chloroxyhydronaphtochinon zu erkennen.

	Berechnet	Gefunden
Cl	16.68	16.16 pCt.

Um ganz sicher zu gehen, haben wir Chloroxyhydronaphtochinon aus Chloroxynaphtochinon dargestellt und mit unserem Präparat verglichen. Die Uebereinstimmung war eine vollständige.

Einwirkung von Anilin.

β -Anilidooxy- α -diketotetrahydronaphtalin,



Diese Verbindung ist leicht veränderlich und bis jetzt nur in geringer Menge erhalten worden. Man löst das Oxyd in etwa 50 Th. Alkohol in gelinder Wärme auf, setzt überschüssiges Anilin zu, erwärmt noch kurze Zeit und lässt dann ruhig stehen. Es scheidet sich

bald ein Gemisch von tiefblauen Blättchen und schön goldglänzenden Nadeln aus; erstere sind das um 2 At. H ärmere Anilidooxynaphtochinon.

Man filtrirt und übergiesst auf dem Filter mit verdünnter Natronlauge; die blauen Blättchen lösen sich sofort auf, die Nadeln bleiben unverändert und können nach dem Auswaschen aus viel heissem Alkohol umkrystallisirt werden.

Die Verbindung bildet schön goldglänzende Nadeln; in kaltem Alkohol und in Benzol ist sie sehr schwer löslich, leichter löst sie sich in heissem Alkohol. Beim Erhitzen tritt Zersetzung ein, es entsteht die gleich zu beschreibende wasserstoffärmere Verbindung; dieselbe Zersetzung findet beim Kochen mit Eisessig statt, die Flüssigkeit wird rasch blauviolett und beim Erkalten scheiden sich blaue Blättchen ab.

Die Analyse der Nadeln ergab:

	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_3$		Gefunden	
C	71.89	72.03	—	pCt.
H	4.88	5.25	—	›
N	5.25	—	5.49	›
O	17.98	—	—	›



Entsteht immer bei der Einwirkung von Anilin auf das Oxyd, gleichgültig ob mit oder ohne Lösungsmittel gearbeitet wird. In alkoholischer Lösung entsteht gleichzeitig die oben beschriebene gelbe Verbindung, in verdünnter Essigsäure bildet sich nebenbei Oxynaphtochinanilid, resp. dessen Hydroverbindung, in Eisessiglösung entsteht zugleich das Anilidonaphtochinonanilid (vergl. die Einleitung).

Die beste Ausbeute erhält man wohl, wenn das Oxyd direct mit Anilin erwärmt wird, nach dem Erkalten setzt man verdünnte Essigsäure oder verdünnte Salzsäure zu, filtrirt die entstandene Verbindung ab und oxydirt im Filtrat die Hydroverbindung mit Eisenchlorid. Zur Reinigung löst man in Alkali, fällt mit Säure aus und krystallisirt aus heissem Eisessig um.

Das β -Anilidooxy- α -naphtochinon bildet prächtige tiefblaue glänzende rechtwinklige Tafeln oder Blättchen, welche bei 210° schmelzen. In Alkohol und Benzol ist es schwer löslich, leichter löst es sich in Eisessig. In Natronlauge ist es mit bräunlicher Farbe und unter Verbreitung eines starken Geruches nach Isonitrilen löslich, auf Zusatz von Säure fällt es unverändert wieder aus.

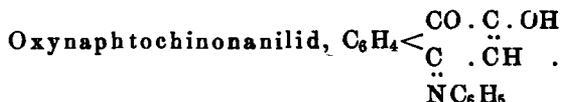
Berechnet für $C_{16}H_{11}NO_3$		Gefunden		
C	72.43	72.57	72.37	— pCt.
H	4.19	4.32	4.48	— „
N	5.29	—	—	5.63 „
O	18.12	—	—	— „

Diese Anilidoverbindung ist schon vor einiger Zeit bei einer Untersuchung des Dichlornaphtochinons im hiesigen Institut von Plagemann ¹⁾ erhalten worden, auf diesem Wege aber schwer zugänglich.

Einwirkung von Brom. Ist das Isonaphtazarin ein Derivat des α -Naphtochinons, so sollte aus ihm das beschriebene blaue Anilid sich darstellen lassen. Das ist nun nicht gelungen, wohl aber haben wir umgekehrt das Anilid in Isonaphtazarin überführen können. Erhitzt man es in Eisessiglösung kurze Zeit mit Brom, so scheidet sich beim Erkalten die genannte Verbindung aus, während Tribromanilin in Lösung bleibt und durch Wasser ausgefällt werden kann.

Diese Bildungsweise des Isonaphtazarins spricht ohne Frage dafür, dass dasselbe sich vom α -Naphtochinon ableitet und kein β -Naphtochinonderivat ist.

Die Einwirkung von Brom wird wohl so verlaufen, dass sich zunächst ein Tribromanilid bildet und dieses dann durch die entstandene Bromwasserstoffsäure gespalten wird. Eine directe Spaltung der Anilidoverbindung durch Säuren, welche schon Plagemann versucht hat, ist nicht gelungen.



Bildet sich, wie schon erwähnt, bei der Einwirkung von Anilin auf das Oxyd in verdünnter essigsaurer Lösung (gleiche Theile Eisessig und Wasser). Man filtrirt die blaue Verbindung ab, fügt vorsichtig Wasser zu, wodurch von Neuem Ausscheidung der blauen Verbindung erfolgt, die aber weniger rein ist. Das fast farblose Filtrat wird an der Luft stehen gelassen oder durch Zusatz von Eisenchlorid oxydirt und die ausgeschiedene Verbindung durch häufiges Umkrystallisiren aus beissem Alkohol gereinigt. Sie zeigt dann die charakteristischen Eigenschaften der von Zincke aus β -Naphtochinon erhaltenen Verbindung, der Schmelzpunkt liegt bei 240° , in Alkali löst sie sich mit braunrother Farbe.

Berechnet für $C_{16}H_{11}NO_2$		Gefunden	
C	77.08	76.90	— pCt.
H	4.42	4.80	— „
N	5.63	—	5.87 „
O	12.87	—	— „

¹⁾ Diese Berichte XXVI, 896.

In kleiner Menge entsteht bisweilen noch das Dianilid; es scheidet sich dann beim Stehen der vom Monoanilid abfiltrirten Flüssigkeit aus, muss also ebenfalls in Form einer Hydroverbindung entstanden sein.



Diese leicht zu erkennende, von Zincke¹⁾ ausführlich beschriebene Verbindung bildet sich neben dem blauen Anilid beim Behandeln des Oxyds in essigsaurer Lösung mit Anilin. Man filtrirt die ausgeschiedenen blauen Krystallblättchen ab, fällt mit verdünnter Salzsäure und krystallisirt anfangs aus Alkohol, dann aus Benzin um. Der Schmelzpunkt lag bei 189⁰ und zeigte die Verbindung alle dem Dianilid zukommenden Eigenschaften.

587. Felix B. Ahrens: Zur Kenntniss des Sparteïns.

[Aus dem chemischen Institut zu Breslau.]

(Eingegangen am 15. Dezember.)

Vor einiger Zeit²⁾ berichtete ich über ein Oxydationsproduct des Sparteïns, welchem der Name

Oxysparteïn, $C_{15}H_{24}N_2O$,

beigelegt wurde. Dasselbe krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmp. 84⁰, ist leicht löslich in kaltem Wasser, in Alkohol, Aether, Chloroform; die wässrige Lösung trübt sich beim Erwärmen milchig und reducirt in der Hitze Fehling'sche Lösung.

Die einfachen Salze krystallisiren ausnahmslos sehr schön, am schwierigsten das Sulfat; die Halogensäure-Salze enthalten Krystallwasser, in welchem sie unter 100⁰ schmelzen; etwas oberhalb 100⁰ geben sie Wasser ab und werden wieder fest, um dann erst bei hoher Temperatur unscharf zu schmelzen.

Das Chlorhydrat krystallisirt je nach der Darstellung mit 4 oder mit 1 Mol. Krystallwasser:

Oxysparteïnchlorhydrat, $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl + 4H_2O$, bildet sich bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung in grossen, wasserhellen Krystallen, die in trockner Luft verwittern.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl + 4H_2O$
Cl	10.056	9.96 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XXV, 482.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 1095.