

seltenere Metalle ausgedehnt werden; daran sollen sich weitere Versuche anschliessen, um die Frage zu entscheiden, ob vielleicht das ammoniakalische Quecksilbercyanid in irgend einer Weise zur Aufschliessung natürlich vorkommender Schwefelmetalle und damit zu einer vereinfachten quantitativen Analyse der letzteren sich verwenden lässt.

Bern. Universitätslaboratorium, Januar 1894.

45. P. Friedländer und O. Reinhardt: Ueber Naphtochinonchlorimide.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 24. Januar.)

Vor einiger Zeit theilte der eine von uns die Beobachtung mit¹⁾, dass 1.4-Naphtylendiamin in salzsaurer Lösung sich analog gegen Chlorkalk verhält wie 1.4-Phenylendiamin und hierbei in ein Naphtochinondichlordiimid, $C_{10}H_6(NCl)_2$, übergeht, das in seinem Verhalten dem Chinondichlordiimid, $C_6H_4(NCl)_2$, durchaus entspricht.

Ein dem Chlorchinonimid, $C_6H_4O(NCl)$, analoges Derivat der Naphtalinreihe war jedoch bis jetzt noch nicht bekannt, da nach den Angaben von R. Hirsch²⁾ 1.4-Amidonaphtol mit Chlorkalk eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{20}H_{10} \cdot HCl \cdot O_3$ liefert.

Diese Angabe ist jedoch nicht ganz correct; überdies finden sich in Lehrbüchern³⁾ darüber Reactionen angegeben, die nur durch Missverstehen anderer Arbeiten entstanden sein können.

Es scheint deshalb angezeigt, kurz den Sachverhalt durch Mittheilung nachstehender Versuche, bei denen wir durch Hrn. B. Jankelewicz unterstützt wurden, klar zu stellen. Es ergibt sich aus ihnen, dass Naphtochinonchlorimid auf demselben Wege dargestellt werden kann wie Chinonchlorimid, dass es aber in manchen Reactionen von letzterem beträchtlich abweicht, so namentlich in der Unfähigkeit, Farbstoffcondensationen zu geben, zu denen das Benzolderivat in so hervorragendem Maasse befähigt ist.

Weitere Versuche zeigten dann, dass in der Naphtalinreihe, dem β -Naphtochinon entsprechend, auch Orthochlorchinonimide sowohl 1.2 wie 2.1, existenzfähig, wenn auch ziemlich unbeständig sind. End-

¹⁾ Diese Berichte 22, 590.

²⁾ Diese Berichte 23, 1910.

³⁾ Z. B. V. v. Richter, Organ. Chem., 6. Aufl., 1891, S. 1000.

lich gelang es auch, analoge Verbindungen der Benzolreihe, wenn auch nicht rein zu isoliren, so doch ihre Existenz wahrscheinlich zu machen.

1.4-Naphtochinonchlorimid.

Das zur Darstellung dieser Verbindung als Ausgangsmaterial angewandte 1.4-Amidonaphtol wurde durch Reduction von Orange I oder Nitrosonaphtol erhalten. Sein salzsaures Salz wurde in der ca. 50fachen Menge Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert, durch zugegebenes Eis auf 0° abgekühlt und nun unter Umrühren möglichst rasch mit soviel Chlorkalklösung versetzt, bis der entstehende Niederschlag eine rein eigelbe Farbe annimmt.

Derselbe besteht aus haarfeinen Nadelchen, die am besten mittels Faltenfilter filtrirt, sorgfältig mit Wasser gewaschen und zur völligen Reinigung aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt werden.

Ausbeute an reiner Substanz 75—80 pCt. der Theorie.

Verarbeiten eines nicht ganz reinen Amidonaphtols oder Erhöhung der Temperatur beim Chloriren führt zu harzigen Producten.

Die so erhaltene Verbindung besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_6NClO$.

Analyse: Ber. Procente: C 62.70, H 3.13, Cl 18.52, N 7.31.

Gef. » » 62.34, » 3.53, » 18.19, » 7.62.

Sie bildet feine eigelbe Nadelchen, die bei 109.5° schmelzen und sich unter Zurücklassung einer schwarzen Masse bei 130—133° unter schwacher Verpuffung zersetzen.

Auch bei mehrstündigem Trocknen bei 80° färbt sie sich braun. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Eisessig und Alkohol, leicht in heissem, in Ligroin, Benzol und Aether. Alkalien lösen unter Zersetzung braunroth, conc. Schwefelsäure unter Chlorentwicklung roth. Naphtochinonchlorimid färbt die Haut braun. Mit Wasserdämpfen ist es unter Verbreitung eines Chinongeruches etwas flüchtig, mit Wasser im Rohr kurze Zeit auf 170° erhitzt bildet sich etwas α -Naphtochinon neben blauschwarzen Zersetzungsproducten.

Zinnchlorür regenerirt glatt und quantitativ 1.4-Amidonaphtol, wogegen beim Erwärmen mit Natriumbisulfit eine Amidonaphtolsulfosäure entsteht, welche mit der von P. Seidel¹⁾ durch Sulfuriren von Amidonaphtol dargestellten identisch zu sein scheint. Eine eisessigsäure Lösung des Chlorimids erstarrt auf Zusatz von überschüssigem wässrigem Natriumdisulfit nach kurzer Zeit zu einem Brei von grauen Nadelchen der leicht oxydablen Sulfosäure, die durch Umlösen aus Natriumacetat rein weiss mit den von Seidel angegebenen Eigenschaften erhalten werden kann.

¹⁾ Diese Berichte 25, 424.

2.3-Dichlor-1.4-naphtochinon. Während Chlorchinonimid und Chinondichlordiimid mit conc. Salzsäure Dichloramidophenol resp. Tetraphenylendiamin liefern, sind die Endproducte der Einwirkung von Salzsäure auf die analogen Naphtolinderivate andere, in beiden Fällen bildet sich Dichlornaphtochinon.

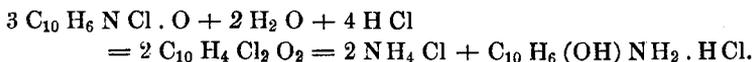
Löst man Naphtochinonchlorimid in Eisessig und versetzt die Lösung bei 25—30° mit der 8—10fachen conc. Salzsäure, so scheiden sich unter Erwärmung gelbbraune glänzende Blättchen aus, die rasch abfiltrirt und nach dem Auswaschen aus Eisessig umkrystallisirt werden. Im Filtrat ist Salmiak und Amidonaphtol nachweisbar.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_4Cl_2O_2$.

Procente: Cl 31.14.

Gef. » » 31.31.

Schmelzpunkt (189°) und Eigenschaften (Ueberführung in Chloroxynaphtochinon durch Alkalien etc.) liessen an der Identität der Verbindung mit dem schon lange bekannten Dichlornaphtochinon keinen Zweifel. Die Reaction verläuft vermuthlich nach der Gleichung



Die Ausbeute beträgt 70 pCt. der theoretischen.

1.4-Nitrosonaphtol. Die alkoholische Lösung des Naphtochinonchlorimids färbt sich mit einer conc. wässrigen Lösung einer äquivalenten Menge Hydroxylaminchlorhydrat versetzt schnell dunkelroth, bei gelindem Erwärmen tritt unter Temperaturerhöhung und lebhafter Gasentwicklung eine energische Reaction ein. Aus der braun gefärbten Lösung fällt Wasser dunkelbraune Nadelchen, welche in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Thierkohle behandelt, fast entfärbt und dann aus verdünntem Alkohol in langen, federförmigen Nadeln erhalten werden.

Schmelzpunkt (193 — 194°, Ilinsky¹⁾ 190°, Eigenschaften sowie eine Stickstoffbestimmung

Analyse: Ber. Procente: N 8.15.

Gef. » » 7.68.

ergaben die Identität mit 1.4-Nitrosonaphtol, dessen Bildung bei dieser Reaction auffallend erscheint und zu einigen weiteren Versuchen veranlasste.

β. Naphtochinon. α. chlorimid.

1. Amido. 2. naphtol durch Reduction von Orange II dargestellt¹⁾, wurde in überschüssiger Salzsäure gelöst und bei 0° unter kräftigem Umrühren mit Chlorkalklösung versetzt, bis der entstehende Niederschlag eine rein hellgelbe Farbe angenommen hat und sich flockig zusammenballt.

¹⁾ Seidel, diese Berichte 25, 423.

Um eine sonst schnell eintretende Zersetzung zu vermeiden, muss er möglichst rasch von der chlorhaltigen Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen und auf Thontellern getrocknet werden.

Zur weiteren Reinigung löst man in warmem Benzol und versetzt mit leichtem Petroleumäther bis zur Trübung, wobei sich das Chlorimid in feinen verfilzten Nadeln von eigelber Farbe abscheidet.

Unlöslich in Wasser, schwer in Petroleumäther, kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in Aether und Benzol. Schmelzpunkt $86 - 87^{\circ}$. Sehr zersetzlich, namentlich in feuchtem Zustande, sowie beim Erwärmen seiner Lösungen z. B. in Alkohol. Säuren und Alkalien verharzen. Färbt die Haut braunschwarz. Durch Reductionsmittel wie Zinnchlorür wird Amidonaphtol regenerirt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8ONCl$.

Procente: N 7.31, Cl 18.52.

Gef. » » 7.22, » 18.02.

In Natriumbisulfidlösung suspendirt geht das Chlorimid langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen in Lösung, und nach kurzer Zeit scheidet sich daraus in feinen, schwach grau gefärbten Kryställchen eine Verbindung ab, die als die noch nicht beschriebene 1. Amido . 2. naphthol . 4. monosulfosäure aufzufassen ist. Durch schnelles Umlösen aus Soda gereinigt, bildet sie feine weisse Nadelchen, die fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser sind und sich an der Luft namentlich in feuchtem Zustand schnell violett färben. Die alkalische Lösung wird fast momentan grün, dann missfarbig. Die α -Stellung der Sulfogruppe ergibt sich aus deren leichter Elimination durch Natriumamalgam in einer Lösung in essigsaurem Natron; das gebildete 1. Amido . 2. naphthol wurde durch Aether extrahirt und durch sein in Salzsäure schwer lösliches Chlorhydrat und durch die Oxydation zu β -Naphtochinon charakterisirt. Die Stellung 4 folgt aus der Bildung von Phtalsäure bei der Oxydation der Sulfosäure mit Chromsäuremischung.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5NH_2OHSO_3H$.

Procente: S 13.39.

Gef. » » 13.17

Mit 1 Mol. salzsauren Hydroxylamins in alkoholischer Lösung erwärmt, geht das Chlorimid unter lebhafter Gasentwicklung in α . Nitroso . β . naphthol über, das durch sein Natriumsalz gereinigt und identificirt wurde.

β . Naphtochinon . β . chlorimid.

Die Darstellung dieser Verbindung aus 2. Amido . 1. naphthol (durch Reduction von β . Nitroso . α . naphthol erhalten), erfolgt in derselben Weise wie bei der isomeren Orthoverbindung. Desgleichen die Reinigung. Bräunlich-gelbe Nadeln, die sich bei 98° , ohne zu schmelzen,

zersetzen und im Uebrigen bei gleichen Löslichkeitsverhältnissen etwas beständiger sind als das 1. 2 - Derivat.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6ONCl$.

Procente: C 62.70, H 3.13, N 7.31, Cl 18.53.

Gef. » » 62.01, » 3.42, » 7.13, » 18.15.

Einwirkung von Natriumbisulfit führt auch hier zu einer Amidonaphtolsulfosäure, welche wohl mit der von Conrad und Fischer¹⁾ sowie von Seidel²⁾ beschriebenen 2. Amido. 1. naphtol. 4. sulfosäure identisch ist.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5NH_2OH \cdot SO_3H$.

Procente: S 13.39.

Gef. » » 13.42.

Salzsaures Hydroxylamin bildet mit dem Chinonchlorimid β . Nitroso. α . naphtol.

Einwirkung von Basen.

Ammoniak zersetzt die oben beschriebenen Chlorchinonimide sofort unter Bildung harziger Producte, auch bei der Einwirkung von Phenylhydrazin, die unter starker Erwärmung und lebhafter Stickstoffentwicklung vor sich geht, konnten keine einheitlichen Körper isolirt werden. Bemerkenswerth ist die geringe Reactionsfähigkeit gegen tertiäre aromatische Basen; man hätte aus α -Naphtochinonchlorimid und Dimethylanilin die Entstehung von Naphtolblau³⁾, aus dem β -Derivat von Meldola's Blau erwarten dürfen. Es gelang aber trotz mannigfach variirter Versuchsbedingungen nicht, eine Einwirkung nach dieser Richtung zu bewirken.

Primäre aromatische Basen wirken ähnlich wie auf die Naphtochinone resp. Nitrosonaphtole unter Bildung von Chinonaniliden.

Versetzt man eine warme alkoholische Lösung des β -Naphtochinon- α -chlorimids mit der $1\frac{1}{2}$ —2fachen Menge Anilin, so färbt sich die Flüssigkeit unter lebhafter Erwärmung dunkel und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Brei metallisch glänzender Blättchen, die sich aus Aether in langen rothen Nadeln, aus Eisessig in bronceglänzenden Kryställchen abscheiden. Unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether, leicht in verdünnten Alkalien und starken Mineralsäuren mit gelbbrauner Farbe. Wasser fällt aus letzterer Lösung die Substanz unverändert wieder aus. Schmp. 265°. Sehr schwer verbrennlich.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5O \cdot OHNC_6H_5$.

Procente: C 77.11, H 4.42, N 5.62.

Gef. » » 76.48, » 4.83, » 5.48, 5.57.

¹⁾ Ann. d. Chem. 273, 102.

²⁾ Diese Berichte 25, 423.

³⁾ vgl. Möhlau, diese Berichte 16, 2855.

Die Verbindung ist hiernach als Naphtochinonmonoanilid aufzufassen, sie ist identisch mit dem von C. Liebermann und P. Jacobson¹⁾ aus β -Naphtochinon erhaltenen Körper.

Zur Controle der Analyse werde die analoge Verbindung aus β -Naphtochinon- α -chlorimid und *p*-Bromanilin dargestellt. Braungelbe Blättchen vom Schmp. 252°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5 \cdot O \cdot OHNC_6H_4Br$.

Procente: Br 24.39.

Gef. » » 24.38, 24.43.

Kochen mit Eisessig und Anilin führt das Monoanilid in Dianilid über.

α -Naphtochinon- α -chlorimid und β -Naphtochinon- β -chlorimid liefern letztere Verbindung bei der Behandlung mit Anilin direct. Man erhält sie in der beschriebenen Weise in Form langer, biegsamer, rother Nadeln vom Schmp. 180—181°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol. Bildet mit starken Säuren schön violette Verbindungen, die durch Wasser dissociirt werden. Identisch mit dem von Zincke²⁾ beschriebenen Naphtochinondianilid.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5 \cdot O \cdot NC_6H_5NHC_6H_5$.

Procente: C 81.48, H 4.93, N 8.64.

Gef. » » 81.15, 81.23, » 5.27, 5.66, » 8.73, 8.39.

β -Naphtochinondichlordiimid.

Die Einwirkung von Chlorkalk auf salzsaures 1.2-Naphtyldiamin verläuft in derselben Weise wie bei der 1.4-Verbindung, doch ist das hierbei entstehende Chlorimid äusserst leicht zersetzlich, und man erhält einigermassen reine Producte nur bei sehr schnellem Operiren und bei Verarbeitung von ganz reinem Naphtyldiamin. Schmp. 95—96°. Die Darstellung erfolgte wie oben beschrieben; das in gelben Flocken abgeschiedene Rohproduct wird möglichst rasch durch Decantiren von überschüssigem Chlorkalk befreit, noch feucht in Benzol gelöst und aus der filtrirten Lösung durch Petroleumäther abgeschieden. Feine gelbe Nadelchen, die bei 105° schmelzen und sich bei 120° zersetzen. Schon nach kurzem Stehen tritt spontane Zersetzung ein, so dass die Chlorbestimmung nur angenäherte Werthe ergab.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6(NCl)_2$.

Procente: C 31.55.

Gef. » » 30.54, 30.19.

Die Constitution der Verbindung ergibt sich indessen unzweifelhaft aus ihrer leichten und glatten Ueberführbarkeit in 1.2-Naphtyldiamin durch Zinnchlorür.

¹⁾ Ann. d. Chem. 211, 175.

²⁾ Diese Berichte 15, 481.

Sind nun, wie sich aus obigen Versuchen ergibt, in der Naphthalinreihe die Chlorimidderivate des Orthochinons sehr viel unbeständiger als die analogen Paraverbindungen, so konnte man ähnliche Unterschiede in noch höherem Grade in der Benzolreihe erwarten. Bekanntlich ist hier bis jetzt nur ein Tetrachlor- resp. Tetrabrom-o-chinon erhalten worden.

In der Erwartung, dass vielleicht auch die Bromsubstitutionsproducte der o-Chlorchinonimide eine etwas grössere Beständigkeit zeigen würden, untersuchten wir zunächst die Einwirkung von Chlorcalcium auf *p*-Brom-o-phenylendiamin und *op*-Dibrom-o-amidophenol, welche sich äusserlich ähnlich vollzieht wie bei 1.2-Naphtylendiamin. Es gelang uns aber nicht, die äusserst leicht zersetzlichen eigelben Niederschläge in eine analysirbare Form zu bringen und nur aus dem Umstand, dass sie unmittelbar nach ihrer Darstellung wieder durch Zinnchlorür in die Ausgangsproducte zurückgeführt werden können, kann man auf ihre Chlorchinonimidconstitution schliessen.

46. A. Michaelis: Untersuchungen über aromatische Borverbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 16. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Organische Borverbindungen, bei denen das Bor in directer Verbindung mit dem organischen Radical steht, sind zuerst von Frankland¹⁾ durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Borsäureäthylester, $B(OC_2H_5)_3$, oder auf Bortrichlorid erhalten worden. Das Bortriäthyl, $B(C_2H_5)_3$, bildet mit Salzsäure unter Abspaltung von Aethan das Diäthylborchlorid, $(C_2H_5)_2BCl$, durch Oxydation mittels Luft oder Sauerstoff den Aethylborsäureester $C_2H_5B(OC_2H_5)_2$, der durch Wasser in die Aethylborsäure, $C_2H_5B(OH)_2$, übergeht, eine krystallisirbare Substanz, die beim Erhitzen sublimirt, sauer reagirt, sich aber mit Basen nicht mehr zu Salzen verbindet. Ein Diäthylborsäureester, $(C_2H_5)_2BOC_2H_5$, wurde von Frankland durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Diborsäureäthylpentaäthylat, $C_2H_5B(OC_2H_5)_2$, $B(OC_2H_5)_3$ als bei 112° siedende Flüssigkeit erhalten, die mit Wasser die Diäthylborsäure, $(C_2H_5)_2B(OH)_2$, lieferte, eine unbeständige Verbindung, die an der Luft Sauerstoff absorhirt und in den krystallisirbaren Körper $C_2H_5B < \begin{matrix} OH \\ O \end{matrix} C_2H_5$ übergeht. Es sind somit in der aliphatischen

¹⁾ Frankland und Duppa, Ann. d. Chem. 115, 319; Frankland, das. 124, 129.