

riechen unangenehm und reizen die Augen zu Thränen. Die Analysen ergaben gut auf die Formel $C_6H_4SO_3$ stimmende Werthe:

Berechnet für $C_6H_4SO_3$.

Procente: C 46.15, H 2.57, S 20.51.

Gef. » » 45.92, » 2.58, » 20.70.

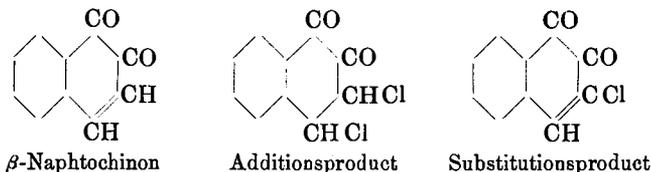
Bonn, im August 1894.

504. Th. Zincke und M. Schmidt: Ueber Halogenadditionsproducte von α - und β -Naphtochinon.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 13. October.)

Gelegentlich unserer Untersuchungen über die Monohalogen-derivate des β -Naphtochinons¹⁾ beobachteten wir, dass Chlor und Brom nicht direct substituierend auf β -Naphtochinon wirken, sondern dass sich zunächst Additionsproducte bilden, aus welchen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff die Substitutionsproducte entstehen²⁾:

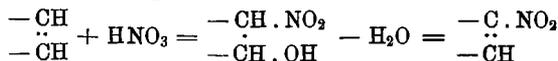


Wir haben diese Additionsproducte jetzt näher untersucht und unsere Versuche auch auf α -Naphtochinon ausgedehnt, welches ein

¹⁾ Diese Berichte 27, 733.

²⁾ Ich bin geneigt, alle Substitutionserscheinungen in ähnlicher Weise zu erklären, eine directe Substitution also nicht mehr anzunehmen, sondern immer zunächst Addition eines Moleküls, sei es Halogen, Salpetersäure oder Schwefelsäure und dann Austritt von Halogenwasserstoff resp. Wasser.

Bei den sogen. ungesättigten Verbindungen, in welchen wir zur Zeit doppelte Kohlenstoffbindungen oder freie Affinitäten annehmen, ist ein solcher Vorgang ohne Weiteres verständlich; die Bildung von Nitroderivaten ergiebt sich beispielsweise aus folgendem Schema:

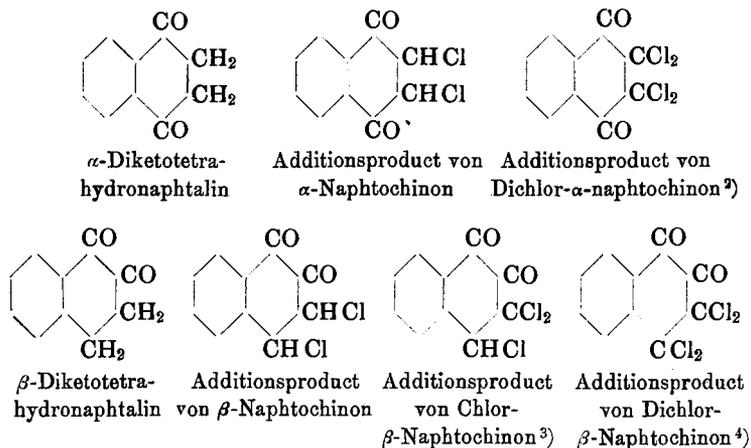


Bei den sogen. gesättigten Verbindungen wird man allerdings mit dem Dogma von der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffes brechen müssen, da sonst eine Anlagerung in demselben Sinne wie bei den ungesättigten nicht denkbar ist.

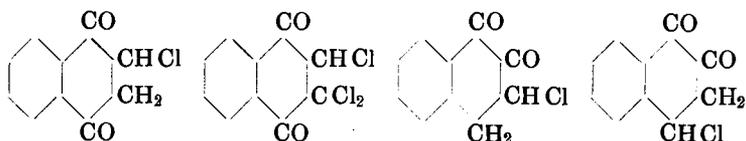
Th. Zincke.

ganz gleiches Verhalten zeigt. Beide Chinone nehmen mit Leichtigkeit und ohne dass Substitutionsproducte entstehen, zwei Atome Chlor resp. Brom auf; weiter geht die Reaction auch bei Anwendung von viel überschüssigem Halogen nicht. Das Verhalten ist also dasselbe wie bei Benzochinon, welches ebenfalls leicht Brom addirt; wie Nef gefunden hat¹⁾ zwei resp. vier Atome.

Die aus den Naphtochinonen entstehenden Verbindungen sind Derivate des α - und β -Diketotetrahydronaphtalins; sie schliessen sich an andere mehrfach behandelte Verbindungen an, wie dieses die folgende Zusammenstellung der Chlorderivate ergibt:



Ob sich die noch fehlenden Glieder dieser beiden Reihen:



werden leicht darstellen lassen, erscheint uns fraglich; eine Addition von Halogenwasserstoff an die Naphtochinone hat noch nicht gelingen wollen und das Monochlor- α -naphtochinon geht beim Behandeln mit Chlor in Dichlor- α -naphtochinon über. Das Additionsproduct ist also im Gegensatz zu dem der β -Reihe jedenfalls sehr wenig beständig. Ein gleiches Verhalten zeigt Monobrom- α -naphtochinon Brom gegenüber; es entsteht Dibrom- α -naphtochinon.

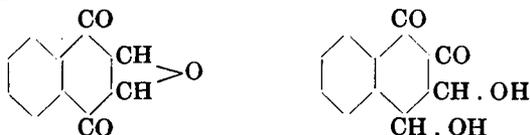
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 42, 182.

²⁾ Ann. d. Chem. 255, 356.

³⁾ Diese Berichte 20, 2890.

⁴⁾ Diese Berichte 21, 491.

Die erwähnten Halogenadditionsproducte verdienen nach zwei Richtungen Interesse, einmal durch ihre Beziehungen zu den folgenden Verbindungen:



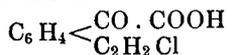
welche der Eine von uns durch Einwirkung von Chlorkalk auf α - und β -Naphthochinon erhalten hat¹⁾, und weiter bezüglich einer etwaigen Ringspaltung durch Alkali oder unterchlorige Säure.

Was den ersten Punkt anlangt, so ist eine Umwandlung der Naphthochinonchloride und -bromide in die oben formulirten Verbindungen nicht gelungen; ein Austausch der Halogenatome gegen OH oder gegen Säurereste war nicht zu erreichen; bei allen Versuchen trat Abspaltung von Halogenwasserstoff und Bildung von Monohalogenderivaten der beiden Naphthochinone ein. Unter geeigneten Bedingungen vollzieht sich diese Bildung glatt und Monochlor-, sowie Monobrom- α -naphthochinon, welches letzteres zur Zeit noch unbekannt war, können so mit grösster Leichtigkeit erhalten werden, ebenso leicht wie die β -Derivate, von welchen schon früher die Rede war²⁾.

Eine Spaltung des Ringes hat sich nur bei dem β -Naphthochinonchlorid durchführen lassen und auch hier nur in sehr ungenügender Weise, da gleichzeitig Halogenwasserstoff austritt und Bildung von Chloroxynaphthochinon stattfindet; bei dem α -Naphthochinonchlorid tritt diese letztere Reaction vollständig in den Vordergrund, Spaltungsproducte waren nicht nachweisbar.

Die Spaltung des β -Naphthochinonchlorids führt zu einer Säure $C_{10}H_7ClO_3$; es findet Aufnahme von Wasser und Austritt von Salzsäure statt. Die Säure ist keine Lactonsäure, sie enthält auch kein Hydroxyl; bei der Oxydation wird unter Abspaltung von Kohlensäure eine Säure $C_9H_7ClO_2$ gebildet, welche bei der Reduction mit Jodwasserstoff in o -Aethylbenzoësäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{C}_2H_5 \end{matrix}$, übergeht.

Aus diesen Umwandlungen darf man schliessen, dass die durch Spaltung erhaltene Säure der Formel

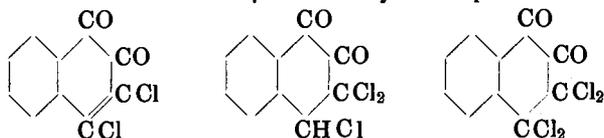


entspricht; durch Oxydation geht sie über in $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{C}_2H_2Cl \end{matrix}$, also in o -Chlorvinylbenzoësäure.

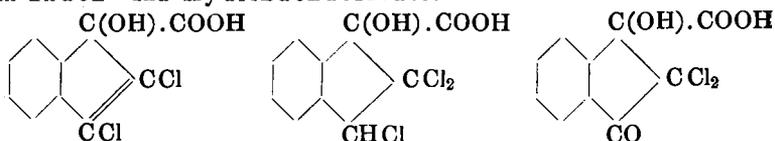
¹⁾ Diese Berichte 25, 1168 u. 3599.

²⁾ Diese Berichte 27, 733.

Die Spaltung des Ringes vollzieht sich also zwischen einer CO- und einer CHCl-Gruppe, nicht zwischen den beiden CO-Gruppen; es entsteht zunächst die Säure $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{COOH} \\ \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \end{matrix}$, eine *o*-Dichlor-äthyl-Benzoylcarbonsäure, welche sofort Salzsäure verliert, während die Spaltungsproducte von Dichlor- β -naphthochinon, von Trichlor- und Tetrachlor- β -diketohydronaphtalin



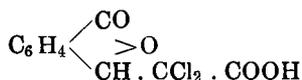
in Inden- und Hydrindenderivate:



übergehen; nur aus dem Tetrachlordiketon entsteht gleichzeitig ein Derivat der Benzoylcarbonsäure.

Was die Constitution der Seitenkette C_2H_2Cl in unserer Säure anlangt, so darf wohl mit Sicherheit angenommen werden, dass sie der Formel $\cdot CH:CHCl$ entspricht.

Chlorkalk wirkt nur langsam auf das Additionsproduct $C_{10}H_6O_2Cl_2$ ein, es entsteht das Lacton der Dichlor- β -oxy-*o*-hydrozimmtsäure,

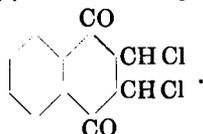


welches sich auch direct aus Chlor- β -naphthochinon bildet. Der Mechanismus der Reaction kann demnach nicht zweifelhaft sein, der Chlorkalk entzieht dem Dichlorid zunächst Salzsäure und reagirt dann weiter mit dem entstandenen Chlor- β -naphthochinon¹⁾.

Experimenteller Theil.

α -Naphthochinondichlorid

($\alpha\alpha$ -Diketo- $\beta\beta$ -dichlortetrahydronaphtalin),



α -Naphthochinon wird in 15 Th. Eisessig gelöst, die Lösung mit Chlor gesättigt und einige Zeit stehen gelassen. Die Abscheidung

¹⁾ Diese Berichte 27, 734.

des schwer löslichen Additionsproductes beginnt schon während des Einleitens, sie ist nach einigen Stunden vollendet, doch schadet längeres Stehen nicht, da die Verbindung von Chlor nicht angegriffen wird. Das abgeschiedene weisse, krystallinische Product wird abfiltrirt, zunächst mit etwas Eisessig und dann mit Aether gewaschen, wodurch es genügend rein erhalten wird.

Das Dichlorid, $C_{10}H_6O_2Cl_2$, ist in Alkohol und in Aether sehr schwer löslich, etwas leichter löst es sich in Benzol, Chloroform, Aceton und heissem Eisessig; aus letzterem kann es umkrystallisirt werden und bildet dann weisse, prismatische Krystalle, welche unter Zersetzung bei 176° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6O_2Cl_2$.

Procente: C 52.42, H 2.64, Cl 30.91.

Gef. » » 52.31, » 2.84, » 30.82.

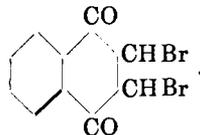
Das Dichlorid spaltet leicht Chlorwasserstoff ab und geht in das bekannte Chlor- α -naphtochinon vom Schmelzpunkt 117° über; ein Austausch der Chloratome gegen Säurereste oder gegen Hydroxyl ist deshalb nicht möglich. Sehr glatt vollzieht sich der Uebergang in Chlor- α -naphtochinon beim Kochen mit Natriumacetat und Eisessig; die Ausbeute ist gut, die Verbindung nach dem Ausfällen mit Wasser genügend rein.

Das Chlor- α -naphtochinon bildet mit Chlor kein Additionsproduct, wird es in Eisessiglösung mit Chlor behandelt, so entsteht Dichlornaphtochinon, $C_{10}H_4Cl_2O_2$, welches auf diese Weise leicht erhalten werden kann. Wahrscheinlich findet auch hier zunächst Addition von Chlor statt, aber das entstehende Product wird sofort Salzsäure abspalten.

Das Dichlorid, $C_{10}H_6O_2Cl_2$, tauscht kein Wasserstoffatom gegen Halogen aus, auch bei andauernder Einwirkung von Chlor und Brom bleibt es unverändert; ebenso wenig wird es von Chlorkalklösung angegriffen. Alkali führt es, wie nicht anders zu erwarten, allmählich in Chloroxynaphtochinon, $C_{10}H_4(OH)ClO_2$, über.

α -Naphtochinondibromid

($\alpha\alpha$ -Diketo- $\beta\beta$ -dibromtetrahydronaphthalin),



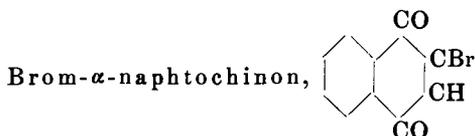
Bildet sich ebenso leicht wie die entsprechende Chlorverbindung, ist aber viel leichter löslich und scheidet sich erst beim Abdunsten des Lösungsmittels ab. Zur Darstellung löst man α -Naphtochinon in 10 Th. Eisessig, versetzt in der Kälte mit überschüssigem Brom

und lässt bei gewöhnlicher Temperatur in einer Schale verdunsten. Das Dibromid scheidet sich als weisse Krystallmasse aus, welche durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und durch Umkrystallisiren aus heissem Benzin gereinigt wird.

Das Dibromid, $C_{10}H_6O_2Br_2$, bildet weisse, breite Tafeln oder Blätter, welche unter Zersetzung bei 92° schmelzen; es ist luft- und lichtbeständig, färbt sich aber beim Aufbewahren im Exsiccator bald violet.

Analyse: Ber. Procente: Br 50.29.
Gef. » » 50.28.

In seinem chemischen Verhalten gleicht das Dibromid durchaus dem Dichlorid, es verliert sehr leicht Bromwasserstoff und geht in Brom- α -naphthochinon über, welches auf diesem Wege leicht dargestellt werden kann.



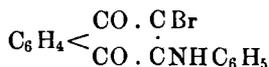
Man löst das oben beschriebene Dibromid in Eisessig, fügt überschüssiges Natriumacetat zu, kocht kurze Zeit und fällt mit Wasser aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder heisser verdünnter Essigsäure wird das Product gereinigt.

Das Brom- α -naphthochinon bildet kleine, compacte Krystalle oder Nadeln von gelber Farbe, welche bei 130° schmelzen; in Eisessig, Chloroform, Aceton ist es leicht löslich, ebenso in heissem Alkohol, schwerer löst es sich in Benzin und in Aether.

Analyse: Ber. Procente: Br 33.73.
Gef. » » 33.36.

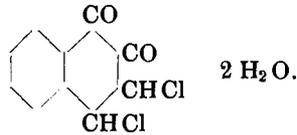
In chemischer Beziehung stimmt die Bromverbindung durchaus mit der Chlorverbindung überein; in essigsaurer Lösung mit Brom behandelt, bildet sich das von Miller direct aus α -Naphthochinon dargestellte Dibromnaphthochinon, $C_{10}H_4Br_2O_2$ (ber. Br 50.61, gef. 51.01 pCt., Schmp. 216° , Miller 218°).

Wässriges Alkali verwandelt das Bromnaphthochinon langsam in Bromoxynaphthochinon, rascher vollzieht sich die Umwandlung bei Gegenwart von Alkohol; in essigsaurer oder alkoholischer Lösung mit Anilin behandelt, entsteht Anilidobromnaphthochinon



(Schmp. 194°) identisch mit dem von Miller aus seinem Präparat erhaltenen.

β - Naphtochinondichlorid
($\alpha\beta$ -Diketo- $\alpha\beta$ -dichlortetrahydronaphtalin)



β -Naphtochinon wird in 10 Th. Eisessig suspendirt und solange Chlor eingeleitet bis alles Chinon mit gelblicher Farbe in Lösung gegangen ist, dann wird, wenn nöthig, filtrirt und die Lösung sofort auf etwa 30 Th. zerkleinertes Eis gegossen, wodurch Ausscheidung des Additionsproductes erfolgt. Ist alles Eis geschmolzen, so wird abgesaugt und mit Eiswasser nachgewaschen. Aus dem Filtrat lässt sich durch Zusatz von Wasser noch etwas Monochlor- β -Naphtochinon, entstanden durch Abspaltung von Salzsäure, gewinnen.

Die Ausbeute vom Additionsproduct beträgt über 90 pCt. der berechneten.

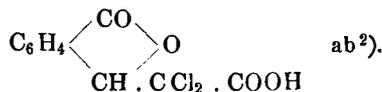
Das β -Naphtochinondichlorid bildet, auf angegebene Weise dargestellt, weisse Blätter oder breite flache Nadeln, welche Wasser enthalten; in Aether ist es leicht, in Chloroform schwer löslich, aus heissem Benzol lässt es sich umkrystallisiren, man erhält schwach gelbliche, warzenförmige Krystallaggregate, welche unter Zersetzung bei 86° schmelzen und im lufttrocknen Zustand der Analyse nach 2 Mol. Wasser enthalten.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6O_2Cl_2, 2H_2O$.

Procente: C 45.29, H 3.80, Cl 26.75.

Gef. » » 45.30, » 4.46, » 26.53.

An der Luft hält sich die Verbindung ziemlich unverändert, sie nimmt nur eine schwach röthliche Farbe an; beim Aufbewahren über Schwefelsäure oder Chlorcalcium wird sie unter Abgabe von Salzsäure bald braunroth. Ein Austausch der Chloratome gegen Hydroxyl oder gegen Säurereste gelingt hier so wenig wie bei der α -Verbindung, immer findet Abspaltung von Salzsäure statt, es genügt hier schon ein Erwärmen mit Alkohol oder mit Eisessig¹⁾. Auch Sodalösung entzieht Salzsäure, während Alkali eine Spaltung des Ringes herbeiführt (vergl. Einleitung und unten). Von Chlorkalk wird das Additionsproduct nur langsam angegriffen, die Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure das schon früher von uns aus Monochlor- β -naphtochinon erhaltene Lacton der Dichlor- β -oxy- α -hydrozimmtsäure:



¹⁾ Diese Berichte 27, 733.

²⁾ Diese Berichte 27, 733.

Der Verlauf der Reaction ist in der Einleitung besprochen.

Einwirkung von schwefliger Säure. Beim Erwärmen mit wässriger schwefliger Säure geht das Additionsproduct in Monochlor- β -hydronaphtochinon¹⁾ über, welches beim Erkalten in farblosen, bei 116° schmelzenden Nadeln sich abscheidet. Mit Hilfe von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat liess es sich leicht in die Diacetylverbindung überführen. Weisse glänzende Blättchen von 149° Schmelzpunkt, in Alkohol und in Eisessig leicht löslich.

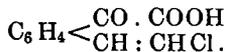
Analyse: Ber. für $C_{10}H_5Cl(O_2C_2H_3O)_2$.

Procente: Cl 12.72.

Gef. » » 12.28.

Einwirkung von Alkali auf β -Naphtochinondichlorid.

Monochlor-*o*-vinylbenzoylcarbonsäure.



Die Spaltung des Dichlorids durch Alkali vollzieht sich wenig glatt, da gleichzeitig auch Chlor- β -naphtochinon entsteht, welches durch Alkali weiter verändert wird. Die besten Resultate erhielten wir auf folgende Weise: das frisch bereitete Dichlorid wird mit Wasser möglichst fein verrieben und nun nach und nach in einen grossen Ueberschuss zehnpromentiger Natronlauge eingetragen, welche reichlich Eisstücke enthält; allmählich findet Lösung statt und die Flüssigkeit nimmt von entstandenem Chloroxynaphtochinon eine braunrothe Färbung an. Man säuert mit Salzsäure schwach an, wodurch harzige Substanzen abgeschieden werden, filtrirt und versetzt nun mit viel conc. Salzsäure. Beim Stehen scheidet sich die entstandene Säure bisweilen in Nadelchen, meist aber ölig aus, ein Theil bleibt in Lösung und wird mit Aether ausgezogen. Die Reinigung der Säure gelingt am besten in der Weise, dass man in Barytwasser löst, durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure Verunreinigungen ausfällt und dann erst stärker ansäuert. In der Regel müssen diese Operationen einigemal wiederholt werden. Die letzte Reinigung geschieht durch Umkrystallisiren aus Benzol-Benzin.

Die Säure bildet feine, deutlich gelb gefärbte Nadeln, welche bei 102—103° schmelzen; in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzin ist sie leicht löslich; unter Wasser schmilzt sie beim Erwärmen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_7ClO_3$.

Procente: C 57.00, H 3.35, Cl 16.83.

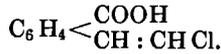
Gef. » » 56.87, » 3.58, » 16.40.

beim Titriren mit $\frac{1}{10}$ N. Barytlösung verbrauchte 0.2266 g Säure, 10.70 cbcm während sich für 1 Aeq. 10.76 cbcm berechnen.

¹⁾ Diese Berichte 19, 2498.

Bei der Oxydation giebt sie Kohlensäure ab und geht in Monochlor-*o*-vinylbenzoësäure über.

Monochlor-*o*-vinylbenzoësäure



Man löst die Benzoylcarbonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClO}_3$ in Eisessig und erwärmt mit überschüssiger Chromsäure bis die Kohlensäureentwicklung aufhört, auf Zusatz von Wasser fällt die entstandene Säure aus und wird durch Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Essigsäure gereinigt.

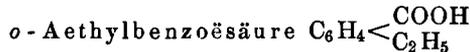
Weisse Blätter und Schuppen, bei $151-152^\circ$ schmelzend, in Aether, Alkohol, Eisessig leicht löslich

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_7\text{ClO}_2$.

Procente: C 59.18, H 3.86, Cl 19.42.

Gef. » » 59.12, » 4.15, » 18.92.

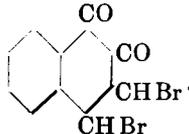
Durch Reduction geht die Säure in



über, wir haben mit Jodwasserstoff und Phosphor erhitzt und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die erhaltene Säure bildete weisse glänzende Blättchen, welche bei 68° schmolzen, sie stimmte in allen Eigenschaften mit der Säure überein, welche der eine von uns aus höher gechlorten *o*-Vinylbenzoësäuren erhalten hat¹⁾.

β -Naphtochinondibromid.

($\alpha\beta$ -Dibrom- $\alpha\beta$ -diketotetrahydronaphtalin)



Diese Verbindung bildet sich ebenso leicht wie die Chlorverbindung, ist aber viel unbeständiger. Wird β -Naphtochinon in Eisessig vertheilt und Brom im Ueberschuss zugefügt, so tritt sofort Lösung ein und nach einiger Zeit scheidet sich das Dibromid in rechtwinkligen, klaren gelben Tafeln ab, welche, wenn sie länger in der Flüssigkeit bleiben, eine vollständige Zersetzung unter Bildung brauner oder schwarzer Substanzen erleiden. Sicherer gelingt die Darstellung, wenn an Stelle von Eisessig Chloroform angewendet wird, nach dem Zusatz von Brom lässt man die klare Lösung verdunsten, wobei eine dicke, bräunlich-gelbe Masse zurückbleibt, welche beim Anrühren mit Eisessig krystallinisch wird, man saugt ab und

¹⁾ Diese Berichte 20, 2057.

wäscht erst mit Eisessig, dann mit Aether aus. Durch Lösen in kaltem Benzol und Zusatz von Benzin kann sie noch weiter gereinigt werden, man erhält kleine gelbe Krystalle, welche bei 65° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6N_2OBr_2$.

Procente: Br 50.29.
Gef. » » 49.45.

Das Dibromid kann nicht aufbewahrt werden, beim Liegen an der Luft oder im Exsiccator tritt sehr bald vollständige Zersetzung unter Bildung schwarzer Producte ein; in Chloroform, Aceton, Benzol ist es leicht, in kaltem Eisessig und in Benzin schwer löslich, die Lösungen zersetzen sich leicht. In Alkohol gelöst, spaltet es glatt Bromwasserstoff ab und geht in Brom- β -naphtochinon über, ebenso beim Erwärmen mit Eisessig.

505. M. Siegfried: Ueber Fleischsäure.

(Eingegangen am 13. October.)

In Fortführung meiner Untersuchungen¹⁾ über die Fleischsäure, deren ausführliche Mittheilung demnächst im Archiv für Anatomie u. Physiologie, Physiol. Abth. erfolgen wird, bin ich zu folgenden Resultaten gelangt.

Die Fleischsäure, $C_{10}H_{15}N_3O_5$, ist, mit Phosphorsäure gepaart, als Phosphorfleischsäure im Muskel enthalten. Von dieser Phosphorfleischsäure lassen sich in Wasser leicht lösliche Kalk- und Barytsalze darstellen. Dieselben zersetzen sich beim Kochen ihrer wässrigen Lösungen unter Abscheidung von Calcium- bezw. Baryumphosphat.

Sie bildet eine in Wasser unlösliche Ferriverbindung, welche zur Darstellung der Fleischsäure aus Fleischextract dient. Durch Zersetzung derselben mit Baryhydrat erhält man das Barytsalz der Fleischsäure, aus diesem durch Schwefelsäure die Säure selbst.

In der Eisenverbindung der Phosphorfleischsäure, dem Carniferrin, ist das Eisen (ca. 30 pCt.) in ähnlicher, halbfester Bindung vorhanden, wie in den Eisenverbindungen der natürlichen Nahrungsmittel. Denn das Carniferrin ist in Alkalien löslich; in den verdünnten alkalischen Lösungen erzeugt Schwefelammonium nicht sofort einen Niederschlag oder eine Farbenveränderung, erst allmählich scheidet sich Ferrosulfid ab. Ebenso findet in den mit Essigsäure angesäuerten Lösungen auf Zusatz von Ferrocyankalium erst bei längerem Stehen oder Erhitzen die Bildung von Berlinerblau statt.

¹⁾ Berichte der k. sächs. Gesellsch. d. Wissenschaften. Math.-phys. Kl. 1893. S. 485—489.