

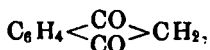
78. Julius Schmidt: Ueber die Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf α -Naphtochinon — eine neue Bildungswese von Hydrindenderivaten.

[Mittheilung aus dem chem. technol. Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule in Stuttgart.]

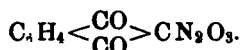
(Eingegangen am 7. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Die Einwirkung von flüssiger salpetriger Säure auf α -Naphtochinon ergibt eine in granatrothen, flächenreichen Krystallen erscheinende Verbindung.

Dieselbe zeigt die Zusammensetzung $C_9H_4O_2N_2O_3$ und muss zu Folge ihrer Reactionen als das Nitrosit des von W. Wislicenus¹⁾ aus den Estern der Phtalsäure und Essigsäure dargestellten α, γ -Diketohydrindens angenommen werden,



α, γ -Diketohydrinden



α, γ -Diketohydrindennitrosit.

Diese Annahme ist in Folgendem begründet:

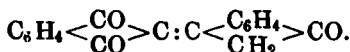
Die Verbindung liefert beim vorsichtigen Behandeln mit Wasser neben Stickoxyden α, γ -Diketohydrinden.

Beim Zersetzen derselben durch Kochen mit Wasser entsteht das sogenannte *Anhydrobisdiketohydrinden*

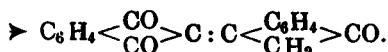
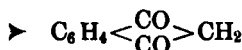
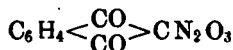
Dasselbe bildet sich nach den Untersuchungen von W. Wislicenus²⁾ sehr leicht aus dem Diketohydrinden beim Erhitzen mit Wasser, beim Erhitzen für sich auf 120–125°, sowie beim Kochen mit verdünnten Alkalien nach der Gleichung:



und besitzt höchstwahrscheinlich die von W. Wislicenus und Kötzle³⁾ aufgestellte Formel:



Die Annahme, dass bei der Entstehung des Anhydrobisdiketohydrindens aus Diketohydrindennitrosit das Diketohydrinden als Zwischenproduct auftritt, liegt auf der Hand.



¹⁾ Wislicenus, Ann. d. Chem. 246, 351.

²⁾ W. Wislicenus, diese Berichte 20, 594. Wislicenus und Kötzle, Ann. d. Chem. 252, 76. Wislicenus und Reitzenstein, Ann. d. Chem. 277, 362.

³⁾ Ann. d. Chem. 252, 79.

Bildet sich doch das Anhydrobisdiketohydrinden aus Diketo-
hydrinden so leicht, dass es ursprünglich für das erste Reactions-
product bei der Zersetzung des Diketohydrindencarbonsäureesters ge-
halten wurde¹⁾.

Bei der Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf α -Naphtochinon
vollzieht sich also eine jener bemerkenswerthen Bildungsweisen von
Indenderivaten, bei denen ein sechsgliedriger Kohlenstoffring in einen
fünfgliedrigen umgewandelt wird.



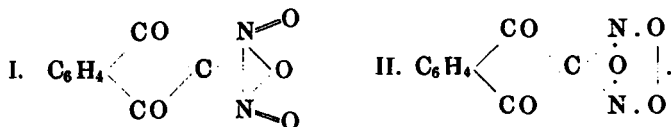
Solche Umwandlungen erfolgen nach den Untersuchungen von
Zincke²⁾ auch bei der Einwirkung von Chlor oder unterchloriger
Säure auf Naphtole, Naphtochinone und andere Naphtalinverbindungen.

Auch auf die Bildung eines Triazols aus Hydrotetrazin durch
Stickstofftrioxyd, welche in allerjüngster Zeit von Hantzsch³⁾ be-
schrieben worden ist, sei hier hingewiesen.

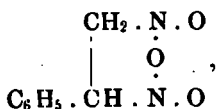
Die Oxydation des Hydrotetrazins zu 1,2,4-Triazol bedeutet die
Verwandlung eines sechsgliedrigen Kohlenstoffstickstoffringes in einen
fünfgliedrigen unter Ablösung eines Stickstoffatoms,



Was die Constitution des Diketohydrindennitrosits anbelangt, so
kann dieselbe einer von den beiden Formeln entsprechen:



Formel II mit der peroxyartigen Bindung der Sauerstoffatome
ist die wahrscheinlichere. Sie ist derjenigen analog, welche Angeli⁴⁾
für das α -Styrolnitrosit,



aufgestellt hat.

¹⁾ Wislicenus, diese Berichte 20, 594.

²⁾ Zincke, diese Berichte 20, 2890, 3216; 21, 2379, 2719; 22, 1024, 2316.

³⁾ Hantzsch, diese Berichte 33, 68.

⁴⁾ Angeli, Gazz. chim. 23, 2, 124.

Es sei noch erwähnt, dass Nitrosite des Indens bereits durch die Untersuchungen von Dennstedt und Ahrens¹⁾ bekannt geworden sind. Diese Forscher haben z. B. bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die ätherische Lösung des Indens das α -Indennitrosit, $C_9H_8N_2O_3$, erhalten, aber allerdings über dessen Constitution nichts mitgetheilt.

Experimenteller Theil.

Darstellung des α, γ -Diketohydrindennitrosits.

Je 5 g fein gepulvertes α -Naphthochinon werden mit je 25 ccm flüssigem Stickstofftrioxyd (dargestellt aus arseniger Säure und Salpetersäure und nicht getrocknet) übergossen. Das Chinon geht beim Umschütteln nach kurzer Zeit in Lösung.

Die Lösung wird bei Winterkälte sich selbst überlassen.

Nach mehrtägigem Stehen derselben beginnt die Ausscheidung von dunkelrothen, derben Krystallen, die nach 10–14 Tagen beendigt ist.

Die Krystalle wurden mit wasserfreiem Alkohol und Aether gewaschen und fein zerrieben. Das fleischfarbene Pulver wurde zur Analyse gebracht nach einstündigem Trocknen im Vacuumexsiccator über Kali.

0.1668 g Sbst.: 0.3010 g CO_2 , 0.0288 g H_2O . 0.2291 g Sbst.: 24.7 ccm N (6.5°, 745 mm). — 0.1342 g Sbst.: 0.2411 g CO_2 , 0.0260 g H_2O . 0.2292 g Sbst.: 24.0 ccm N (5.5°, 760 mm). — 0.1678 g Sbst.: 0.3032 g CO_2 , 0.0300 g H_2O .

$C_9H_8N_2O_5$. Ber. C 49.09, H 1.82, N 12.73.

Gef. » 49.20, 49.00, 48.99, » 1.92, 2.15, 1.98, » 12.85, 12.78.

Das α, γ -Diketohydrindennitrosit bildet gut ausgebildete, flächenreiche, dunkelrothe Krystalle, die in ihrem Aussehen dem Granaten ähnlich sind. Es schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 160° unter lebhafter Gasentwicklung und ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr wenig löslich, weshalb auch die Molekulargewichtsbestimmung desselben unterblieb.

Die Verbindung spaltet leicht, schon beim Aufbewahren, salpetrige Säure ab. In einem gut verschlossenen, trocknen Stöpselglase, in dem sich 10 g der fein pulverisirten Verbindung befanden, war schon nach 30 Stunden die salpetrige Säure an Farbe und Geruch erkennbar.

Das Nitrosit zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction, indem es beim Erwärmen mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure einen grünblauen Farbstoff bildet, der sich in Alkali mit intensiv grünblauer Farbe löst.

In Alkalien löst sich das Nitrosit mit intensiv rother Farbe.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1331.

Ueberführung des α, γ -Diketohydrindennitrosits in Anhydrobisdiketohydrinden durch Erhitzen mit Wasser.

1 g der staubfein gepulverten Substanz wird im Reagirglas mit 10 ccm heissem Wasser übergossen und die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt.

Sobald das Sieden beginnt, findet eine sehr lebhaft entwickelte Entwicklung von nitrosen Gasen statt. Nachdem dieselbe beendet ist (3–5 Minuten), wird das Erhitzen unterbrochen.

Aus der schwach gelb gefärbten Lösung scheiden sich beim Abkühlen sofort gelbliche, mikroskopische, rhombische Täfelchen aus.

Dieselben schmelzen bei 206–208° unter Zersetzung und stimmen auch in den übrigen Eigenschaften mit dem Anhydrobisdiketohydrinden überein.

0.1317 g Sbst.: 0.3824 g CO₂, 0.0410 g H₂O.

C₁₈H₁₀O₅. Ber. C 78.83, H 3.65.

Gef. » 79.19, » 3.45.

Das Anhydrobisdiketohydrinden, das sich in den meisten Lösungsmitteln sehr wenig löst, ist ausgezeichnet durch die prachtvolle Farbe seiner Metallverbindungen¹⁾. Seine Lösung in Natronlauge z. B. ist intensiv rothviolett gefärbt.

Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin wird es gespalten unter Bildung vom Doppelphenylhydrazon des Diketohydrindens, dessen Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch einen Tropfen Eisenchlorid intensiv blau gefärbt wird²⁾.

Ueberführung des α, γ -Diketohydrindennitrosits in α, γ -Diketohydrinden durch Behandeln mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur.

1 g der fein gepulverten Substanz wird mit 10 ccm Wasser aufgeschlämmt. Die Flüssigkeit wird unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Es spaltet sich langsam salpetrige Säure ab, erkennbar an der rothbraunen Farbe, am Geruch und an der Blaufärbung von Jodkaliumstärkepapier.

Nach 48 Stunden hat das fleischfarbene Pulver eine gelbliche-weiße Farbe angenommen. Es schmilzt dann unscharf zwischen 125° und 160°.

Das Reactionsproduct kann durch Behandeln mit Aether geschieden werden in das ätherlösliche α, γ -Diketohydrinden, das bei 129–131° unter Zersetzung schmilzt³⁾, und in das Anhydrobisdiketohydrinden.

¹⁾ Vergl. Wislicenus, Ann. d. Chem. 252, 362.

²⁾ Wislicenus und Reitzenstein, Ann. d. Chem. 277, 370.

³⁾ W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 246, 352.

Isonitroso-Diketohydrinden, das bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Diketohydrinden entsteht ¹⁾, scheint das Reactionsproduct nicht zu enthalten.

Dass sich das Diketohydrindennitrosit in Natronlauge und in Soda unter Entwicklung von salpetriger Säure mit intensiv violetter Farbe löst, ist bereits erwähnt. Die weitere Untersuchung dieser Lösungen lieferte keinerlei näher definirbare Reactionsproducte.

Zersetzung des Diketohydrindennitrosits durch
Erhitzen auf 160—170°.

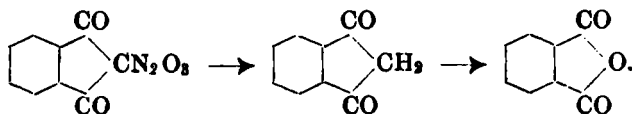
Da das Nitrosit bei 160° unter Gasentwicklung schmilzt, lag es nahe, die Zersetzungsproducte, die sich dabei bilden, näher zu untersuchen.

Zu dem Zweck wurden 2 g der fein gepulverten Verbindung, ausgebreitet in einem Erlenmeyer-Kolben mit grosser Bodenfläche, in ein 170° heisses Schwefelsäurebad eingetaucht.

Anfangs entwickelt sich langsam salpetrige Säure, nach wenigen Minuten aber wird die Gasentwicklung sehr heftig.

Bei weiterem Erhitzen sublimiren in den oberen Theil des Kolbens reichliche Mengen von Phtalsäureanhydrid in den charakteristischen langen Spiessen und vom Schmp. 128°.

Offenbar entsteht zunächst das α - γ -Diketohydrinden, das sich sofort weiter zersetzt. Die Bildung von Phtalsäureanhydrid dürfte also dem Schema entsprechen:



Das Studium der Einwirkung von salpetriger Säure auf andere Chinone sowie auf Naphtole möchte ich mir für einige Zeit vorbehalten.

¹⁾ W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 246, 353.