

Anodenflüssigkeit: 1 Th. 20-proc. Schwefelsäure, die sich im Raum zwischen Thonzelle und Becherglas befand. Kathode war ein Kupferdrahtnetz, Anode war ein durchlochtes Bleicylinder. Bei 10 Volt arbeitete ich mit 15 Ampère. Die Temperatur betrug in Folge der hohen Stromstärke 80–90°. Eingeleitet wurden 1152 Ampèreminuten. Nach Beendigung der Elektrolyse destillirt man den Alkohol ab und fällt das *m*-Nitroanilin mit Ammoniak. Aus heissem Wasser umkrySTALLISIRT zeigt es den Schmp. 114°. Die Ausbeuten sind gut. Mit Essigsäureanhydrid einige Zeit gekocht, liefert es das bei 150° schmelzende *m*-Nitroacetanilid. Leider werden die Kupferelektroden etwas angegriffen.

Arbeitet man mit Nickeldrahtnetz-Elektroden, so sind die Resultate ähnlich.

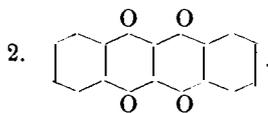
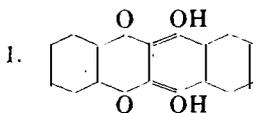
Die Untersuchung über das kathodische Verhalten der Dinitro- und Polynitro-Körper wird fortgesetzt.

Giessen, den 23. November 1905.

698. Hugo Voswinckel: Studien in der Naphtacenreihe.

(Eingegangen am 29. November 1905.)

Das vor längerer Zeit von Roser¹⁾ aufgefundenene, durch die Arbeiten von Gabriel und Leupold²⁾ und neuerdings durch diejenige von Deichler und Weizmann³⁾ auch auf anderen Wegen zugänglich gewordene Dioxynaphtacenchinon (Isoäthindiphtalyl, Isoäthindi-



phtalid) (Formel 1) geht, wie Gabriel und Leupold, welche die Substanz zuerst als Naphtacenderivat erkannten, und ihre Identität mit dem Vict. Kaufmann'schen Indenigo⁴⁾ feststellten, gezeigt haben, mit Leichtigkeit in das entsprechende Dichinon (Formel 2) über.

Während die erstere dieser beiden Verbindungen schon von Gabriel und Leupold eingehend untersucht wurde, ist die Letztere

¹⁾ Diese Berichte **17**, 2775 [1884]. ²⁾ Diese Berichte **31**, 1283 [1898].

³⁾ Diese Berichte **36**, 547, 719, 2326 [1903].

⁴⁾ Diese Berichte **30**, 382 [1897].

bisber nur in beschränktem Maasse Gegenstand der Untersuchung gewesen.

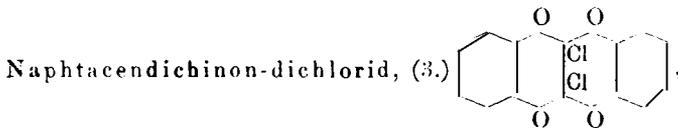
Gabriel und Leupold geben eine kurze Charakteristik der Substanz selbst. Deichler und Weizmann beschreiben ein daraus erhaltenes Trioxynaphtacenchinon, ein voraussichtlich noch höher hydroxyliertes Derivat, sowie eine Dinitro- und die entsprechende Diamido-Verbindung¹⁾.

Kommt dem Naphtacendichinon die vorstehende Constitutionsformel 2 zu, was die folgende Untersuchung bestätigt, so bietet es unter anderem durch die Combination der centralen Kohlenstoffdoppelbindung mit vier Ketongruppen ein gewisses Interesse und lässt eine Reihe von Derivaten vorherrschen, deren Entstehung auf der Reactionsfähigkeit dieser Doppelbindung beruht.

Einige derartige Derivate, wie sie durch Einwirkung von Chlor, Brom, unterchlorige Säure auf das Naphtacendichinon entstehen, sollen im Nachfolgenden beschrieben werden.

Dieselben erlangen ein weitergehendes Interesse durch eine Ringspaltung, welche sie, wie sich gezeigt hat, unter dem Einfluss von verdünnter Natronlauge erleiden.

Am einfachsten gestaltet sich die Einwirkung von Chlor, welche zu einem



führt. Dasselbe wurde auf folgendem Wege dargestellt.

10 g fein gepulvertes Naphtacendichinon wurden mit der ca. 20-fachen Menge einer gesättigten Lösung von Chlor in Eisessig übergossen und unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen. In der Regel verwandelte sich im Verlauf von einer Stunde die gesammte Menge des Chinons in ein weisses, grobkörniges Krystallpulver, welches, aus Eisessig, worin es ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt, in kleinen, wasserhellen, rhombenähnlichen Krystallen vom Schmp. 175^o (nach vorhergegangener Sinterung) erhalten wird.

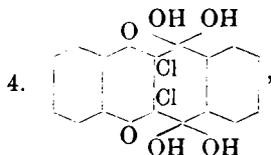
¹⁾ Ausserdem wurde das Dioxynaphtacenchinon noch bei verschiedenen anderen Gelegenheiten beobachtet. Vergl. diese Berichte 26, 2582 [1893]; 34, 2152, 2426 [1901]; 35, 3963 [1902]; 31, 1171 [1898]; 33, 446 [1900]. Endlich seien der Vollständigkeit halber noch das von L. Knorr und Scheidt dargestellte Dibenzoylbernsteinsäuredianhydrid, Ann. d. Chem. 293, 74 [1896], welches auch als Naphtacenderivat aufgefasst wird, sowie das von Liebermann und Voswinkel (diese Berichte 37, 3347 [1904]) beschriebene Dimethyltetraoxynaphtacenchinon erwähnt.

Die bei 110° getrocknete Substanz ergab folgende Analysenzahlen.

0.1454 g Sbst.: 0.3230 g CO₂, 0.0301 g H₂O. — 0.1365 g Sbst.: 0.1065 g AgCl. — 0.1645 g Sbst.: 0.3624 g CO₂, 0.0369 g H₂O.

C₁₈H₈O₄Cl₂. Ber. C 60.17, H 2.23, N 19.78.
Gef. » 60.58, 60.08, » 2.30, 2.49, » 19.30.

In siedendem Nitrobenzol ist die Substanz leicht löslich und scheidet sich hieraus beim Erkalten in schön entwickelten Krystallen ab. Man verwendet daher zum Umkrystallisiren besser dieses Agens. Die angenommene Constitutionsformel ergibt sich aus folgenden That-sachen. Durch Reductionsmittel wird das Chlorid in Dioxynaphtacen-chinon (Formel 1) übergeführt. Gegen Salzsäure entziehende Mittel ist es vollkommen beständig, es sind also keine benachbarten Wasserstoffatome vorhanden. Durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Natronlauge entsteht eine Säure, und gleichzeitig wird etwas Dioxynaphtacenchinon (Formel 1) gebildet. Die Bildung des Letzteren lässt sich unter Annahme eines als Zwischenproduct auftretenden Keto-hydrates (Formel 4), welches unter dem weiteren Einfluss der Na-



trounglauge zwei Moleküle unterchlorige Säure abspalten könnte, erklären.

Derartige Ketohydrate wurden schon von Zincke¹⁾ in der Naphtalinreihe beobachtet.

Die gleichzeitig unter der

Einwirkung von Natronlauge auf das Naphtacen-dichinon-dichlorid

als Hauptproduct entstehende Säure wurde auf folgende Weise isolirt.

5 g Naphtacendichinondichlorid wurden mit stark verdünnter Natronlauge gelinde erwärmt. Hierbei ging alsbald die gesammte Substanz mit dunkelbrauner Farbe in Lösung, während sich gleichzeitig etwas Dioxynaphtacenchinon als schwarzes Pulver abschied. Nach Abfiltriren des Letzteren wurde mit Blutkohle geklärt und mit Salzsäure angesäuert. Hierbei schied sich ein orangefarbener, krystallinischer Niederschlag ab, der in Natriumcarbonatlösung aufgenommen, nochmals mit Blutkohle behandelt, wiederum mit Salzsäure gefällt und mehrfach aus heissem, stark verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisirt wurde.

¹⁾ Diese Berichte 20, 3229 [1887] und a. a. O.

Auf diese Weise wurden hellgelbe, durchscheinende, flache Prismen vom Schmp. 185° erhalten. Die Substanz ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich. Nur in kaltem Wasser, namentlich unter Zusatz von etwas Salzsäure, ist sie schwer löslich, während sie sich in siedendem Wasser ziemlich leicht löst. Sie besitzt schwach beizenziehende Eigenschaften, sublimirt schon bei 110° , und bildet ein Hydrazon.

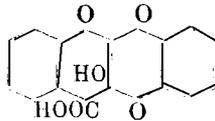
Die vacuumtrockne Substanz ergab folgende Zahlen:

0.1936 g Sbst.: 0.4741 g CO_2 , 0.0615 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_6$. Ber. C 67.08, H 3.11.

Gef. » 66,78, » 3.53.

Diese Zahlen lassen sich unter der Annahme, dass die neue Substanz noch die gleiche Anzahl Kohlenstoffatome wie die Muttersubstanz enthält, mit der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_6$ in Einklang bringen, und man könnte geneigt sein, auch schon eine Constitutionsformel wie:



aufzustellen, doch sollen erst weitere Anhaltspunkte gesucht werden. Von Salzen wurde einstweilen nur das

Silbersalz

dargestellt, und zwar auf folgendem Wege:

0.2 g analysenreine Säure wurden in 25 ccm Wasser aufgeschlämmt, unter Zusatz von 6 Tropfen Ammoniak (10-proc.) durch ganz gelindes Erwärmen in Lösung gebracht und mit 12 ccm einer Silbernitratlösung (4-proc.) versetzt. Die Mischung erstarrt in der Regel sofort zu einer rothbraunen Gallerte, die sich nach einiger Zeit in zinnoberrothe, büschelförmig vereinigte Krystallnadeln umwandelt. Sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, werden aber nach mehrstündigem Stehen unter der Mutterlauge unlöslich in Methylalkohol und können alsdann mit diesem Agens vollständig ausgewaschen werden. Die so behandelte Substanz enthält ein Molekül Krystallwasser, welches sie bei 110° verliert. Schon bei wenig höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. Im Capillarrohr schnell erwärmt, bräunt sich das Salz gegen 160° und zersetzt sich plötzlich bei 183° .

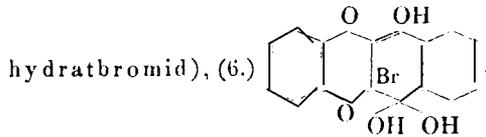
0.1830 g Sbst.: 0.0056 g Gewichtsabnahme bei 110° . — 0.1830 g Sbst. (vacuumtrocken): 0.0710 g Ag.

$\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_6\text{Ag}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 3.3, Ag 38.9.

Gef. » 3.5, » 38.8.

Wesentlich anders verläuft die Einwirkung von Brom. Man erhält eine Verbindung, die allem Anschein nach in die Kategorie der schon erwähnten Ketohydrate gehört und als

Trioxy-naphtacenchinon-bromid (Tri keto-oxy-naphtacen-



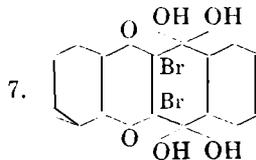
zu bezeichnen wäre.

Zur Darstellung wurde eine Aufschlammung von fein gepulvertem Naphtacenchinon in Eisessig, dem man zweckmässig einige Tropfen Wasser zusetzt, mit einem grossen Ueberschuss von Brom versetzt und 8—10 Tage unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich unter Rückbildung von etwas Dioxynaphtacenchinon, welches sich in fast schwarzen Nadeln abgeschieden hatte, eine weisse, kreidige Substanz gebildet. Diese wurde durch Ausziehen mit kaltem Eisessig von den schwarzen Nadeln getrennt, durch Eingiessen in Wasser abgeschieden und in siedendem Eisessig aufgenommen. Auf Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung schieden sich beim Erkalten schön entwickelte, farblose Prismen vom Schmp. 198° ab. Nach nochmaligem Umkrystallisiren ergaben sie folgende Zahlen:

0.1824 g Sbst. (bei 110° getrocknet)¹⁾: 0.3773 g CO₂, 0.0427 g H₂O. —
0.0860 g Sbst. (vacuumtrocken): 0.1736 g CO₂, 0.0201 g H₂O.

C₁₈H₁₁BrO₅. Ber. C 55.81, H 2.84, Br 20.67.
Gef. » 56.41, 55.91, » 2.62, 2.79, » 20.60.

Die Substanz ist löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. Ihre Entstehung sowie die des gleichzeitig gebildeten Dioxynaphtacenchinons (Formel 1) aus dem Dichinon kann ebenfalls durch Annahme eines Zwischenproductes (Formel 7):



erklärt werden, welches in der Lage ist, unter Abspaltung von einem Molekül unterbromiger Säure das beschriebene Bromid und unter Abspaltung von zwei Molekülen unterbromiger Säure Dioxynaphtacenchinon zu bilden. Das Bromid lässt sich durch Kochen mit Natriumacetat in Eisessiglösung, im Gegensatz zum Chlorid, glatt in Dioxynaphtacenchinon überführen.

¹⁾ Hatte sich hierbei etwas rosa gefärbt.

Einwirkung von Natronlauge auf das Bromid.

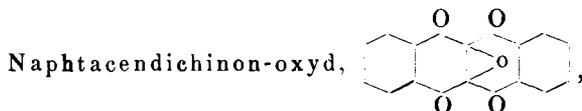
Noch leichter als das Dichlorid wird das Bromid durch Natronlauge angegriffen. Durch blosses Schütteln mit diesem Agens erhält man unter gleichzeitiger Abscheidung einer geringen Menge des Dioxychinons eine dunkelbraune Lösung, aus der genau in derselben Weise wie die Säure aus dem Chlorid eine ganz ähnliche, allem Anschein nach aber nicht identische, Säure erhalten wird. Sie giebt zwar Analysenzahlen, die sich auf die gleiche Formel beziehen lassen, zeigt aber den wesentlich höheren Schmp. 199°.

0.1735 g Sbat. (vacuumtrocken): 0.4282 g CO₂, 0.0544 g H₂O.

C₁₈H₁₀O₆. Ber. C 67.08, H 3.11.

Gef. » 67.31, » 2.87.

Die Einwirkung von Chlorkalklösung auf das Naphtacendichinon führt zu einer oxydartigen Verbindung, die einstweilen als



bezeichnet sei.

Zur Darstellung wurden 10 g Naphtacendichinon fein gepulvert, mit 150 ccm einer ca. 2.5-procentigen Chlorkalklösung innig verrieben und unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen. Im Verlauf von 3 Tagen (bisweilen waren 4—6 Tage erforderlich) hatte sich die gesammte Menge des Chinons in eine helllehmfarbene Masse verwandelt, welche abfiltrirt, mit Wasser, verdünnter Salzsäure und wiederum mit Wasser ausgewaschen und aus siedendem Benzol, worin sie übrigens schwer und nicht ohne Rückstand löslich ist, umkrystallisirt. Auf diesem Wege wurden kleine, durchscheinende, orangefarbene Nadelchen erhalten. Sie schmelzen selbst nach mehrfachem Umkrystallisiren sehr unscharf gegen 240° nach vorhergehender Rothfärbung und Sinterung. Die Ausbeute an roher Substanz entsprach annähernd der theoretisch möglichen.

0.1663 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.4374 g CO₂, 0.0459 g H₂O. — 0.1674 g Sbst. (vacuumtrocken): 0.4362 g CO₂, 0.0421 g H₂O.

C₁₈H₈O₅. Ber. C 71.05, H 2.63.

Gef. » 71.73, 71.07, » 3.07, 2.79.

Durch Reductionsmittel (Sulfitlauge) geht die Substanz glatt in Dioxynaphtacenchinon (Formel 1) über.

Unter der

Einwirkung von Natronlauge

geht sie, bei gleicher Behandlung wie das Chlorid und das Bromid, in eine Säure vom Schmp. 199° über, die mit der aus dem Bromid

erhaltenen identisch zu sein scheint. Ueber die Constitution dieser Säuren soll demnächst weiter berichtet werden.

Bei einigen der beschriebenen Reactionen bildet sich, wie gezeigt wurde, etwas Dioxynaphtacenchinon (Formel 1). Bei der Darstellung des Bromids trat dasselbe in einer so auffallenden, fast schwarzen Form auf, dass mit der Möglichkeit des Vorliegens einer differenten Modification der Substanz gerechnet werden musste. Krystallisirt man die Substanz aus Nitrobenzol oder Aethylbenzoat um, so erhält man lange, schwarze, mit grünem Metallglanz ausgestattete Nadeln. Diese Farbe bleibt bestehen, wie oft man auch aus den genannten Lösungsmitteln umkrystallisirt. Wendet man aber Pyridin als Lösungsmittel an, oder behandelt man die Substanz mit alkalischen Reductionsmitteln, so krystallisiren sofort die leuchtend rothen Nadeln der gewöhnlichen Form aus.

Weitere Unterschiede haben sich übrigens nicht ergeben.

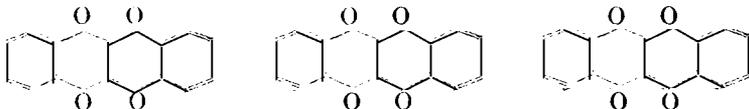
0.1796 g Sbst.: 0.4886 g CO₂, 0.0573 g H₂O.

C₁₈H₁₀O₄. Ber. C 74.48, H 3.45.

Gef. » 74.19, » 3.55.

Die Darstellung von Derivaten, wie Acetyl- und Benzoyl-Verbindung, führte zu Producten, welche mit den bekannten identisch waren. Im Capillarrohr erhitzt, zeigt die Substanz keine merkbare Abweichung von dem rothen Product. Bei der spectralanalytischen Untersuchung zeigte sie die beiden gleichen dunklen Bänder im Grün und das äusserst schwache Band im Violett, wie die rothe Modification. Auch gegen die Beize verhält sie sich ebenso wie diese. Die beiden Substanzen müssen also einstweilen als chemisch identisch betrachtet werden.

Wie übrigens leicht ersichtlich, sind je nach Annahme der Lage der doppelten Bindungen drei verschiedene Naphtacendichinone,



und hiervon abgeleitet vier Dioxychinone, welche die Hydroxyle an demselben Benzolkern und drei weitere Isomere, welche sie an verschiedenen Benzolkernen tragen, denkbar. Einzelne derartige Modificationen könnten, falls realisirbar, eventuell derartige Unterschiede zeigen, wie die oben erwähnten.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.