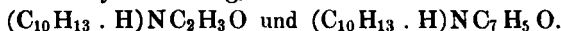


Unter den dargestellten primären Aminen ist das Carvacrylamin, $C_{10}H_{13} \cdot NH_2$, soweit mir bekannt, noch nicht beschrieben worden.

Dasselbe bildete, frisch destillirt, ein beinahe farbloses Oel, welches in einer Kältemischung unschwer erstarrte und der Hauptmenge nach bei $241 - 242^\circ$ siedete.

Seine Derivate scheinen durchweg gut zu krystallisiren. Bereitet wurden das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{13} \cdot NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, die Acetyl- und Benzoylverbindung,



Die secundären Basen, nämlich das Diphenisobutylamin, $(C_4H_9 \cdot C_6H_4)_2NH$, Diphenisamylamin, $(C_5H_{11} \cdot C_6H_4)_2NH$, sowie das Dithymyl- und Dicarvacrylamin, je $(C_3H_7 \cdot CH_3 \cdot C_6H_3)_2NH$, bilden insgesamt ölige Flüssigkeiten, welche oberhalb 300° siedend, soeben destillirt, beinahe farblos sind, aber sich beim Aufbewahren zunehmend färben. Sehr angenehm riechen die Dicarvacryl- und Dithymylbase.

Ich habe, behufs weiterer Charakterisirung der secundären Amine, ihre Platindoppelsalze und zudem die Acetyl- oder Benzoylderivate dargestellt. Bis an das ölige Chlorplatinat des Dithymylamins liessen sich alle diese Verbindungen krystallinisch erhalten.

Zum Schluss bleibe nicht unerwähnt, dass Versuche zur Darstellung der Pikrate des Diphenisamylamins und Dithymylamins schön krystallisirte Substanz geliefert haben, in deren Mutterlauge aber noch viel freie Base vorkam. Die Analyse der Krystalle stimmte wenigstens angenähert auf Piktinsäure, aber sie besaßen durchaus andere Eigenschaften, so war der Säurecharakter verschwunden.

Ich beabsichtige, diese auffallenden Verhältnisse näher zu untersuchen und hoffe, darüber später berichten zu können.

Universität Zürich. Laboratorium des Prof. H. Merz.

268. Th. Zincke: Untersuchungen über β -Naphtochinon. II.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingegangen am 28. April.)

Ueberführung von Dichlor- β -naphtochinon in Indonaphtenderivate von Th. Zincke und C. Frölich.

Wie der Eine von uns in diesen Berichten (XIX, 2493) mitgetheilt hat, wird das Dichlor- β -naphtochinon von Alkali glatt in eine Säure $C_{10}H_6Cl_2O_3$ übergeführt, für welche wir als wahr-

scheinlichste Formel: C_6H_4 $\begin{array}{c} \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{COOH} \\ \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CCl} \\ \searrow \text{CCl} \end{array} \end{array} \end{array}$ hingestellt haben.

Die weitere Untersuchung hat unsere Vermuthung durchaus bestätigt, es kann keinem Zweifel unterliegen, dass der Säure die obige Constitutionsformel zukommt; sie erscheint dann als das Dichlorderivat

der Phenylenacetylglycolsäure: $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \diagup \text{C} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_2 \diagdown \end{array}$, welche

ihrerseits vollständig der Diphenylenglycolsäure $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \diagup \text{C} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \diagdown \end{array}$ entspricht.

Abgesehen von der schon früher erwähnten Bildung der Acetylverbindung ist es namentlich das Verhalten der Säure bei der Oxydation, welches dieselbe als ein Analogon der Diphenylenglycolsäure hinstellt; wie diese Säure bei der Oxydation unter Austritt von Kohlensäure und Wasserstoff (als Wasser) in Diphenylketon

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{CO}$ übergeht, so giebt jene in derselben Weise ein

gechlortes Phenylenacetylenketon $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_2\text{Cl}_2 \end{array} \text{CO}$.

Der Vorgang bei der Bildung der Säure aus Dichlor- β -naphthochinon kann demnach mit den bekannten Umsetzungen des Benzils, Phenanthrenchinons, Chrysochinons und anderer als Diketone anzusehender Verbindungen verglichen werden und stellt sich in Folge dessen jenes Chlorderivat¹⁾ selbst als ein Diketon dar.

Ein besonderes Interesse gewinnt dieser Vorgang dadurch, dass er sich innerhalb eines Naphtalinringes, also in einem Benzolring abspielt, wobei der sogenannte sechsgliedrige Ring in einen fünfgliedrigen übergeführt wird. Dasselbe findet übrigens auch bei der Bildung der Diphenylenglycolsäure statt, nur tritt es bei der gewöhnlichen Schreibweise der Formeln nicht hervor.²⁾

¹⁾ Aus dem β -Naphtochinon habe ich bis jetzt keine charakteristischen Verbindungen erhalten können, was, wie ich glaube, auf der Veränderlichkeit der zuerst entstehenden Glycolsäure beruht; durch rasch verlaufende Oxydation entsteht wahrscheinlich ein Keton, welches sich weiter verwandelt und schliesslich zu amorphen unerquicklichen Producten führt. Ich setze übrigens die Versuche fort, da die Misserfolge vielleicht nur an dem Nichttreffen der richtigen Bedingungen liegen.
Th. Zincke.

²⁾ Ganz analog dürfte sich ohne Zweifel ein Derivat des Benzols verhalten, welches 2 Carbonylgruppen in der Orthostellung enthält; unter dem Einfluss von Alkali wird es eine Oxsäure geben, in welcher Hydroxyl und Carboxyl an einen fünfgliedrigen Ring gebunden sind. Entfernt man

Das Phenylendichloracetylenketon zeigt in ausgesprochener Weise die Eigenschaften und das Verhalten eines Chinons; es besitzt den charakteristischen Geruch der Chinone, ist mit Wasser- und Alkoholdämpfen leicht flüchtig und tauscht mit Leichtigkeit ein Chloratom gegen Aminreste aus, wobei intensiv gefärbte Verbindungen: $C_6H_4C_2OClNR_2$ entstehen, welche durchaus den Aminderivaten der Chinone gleichen; der Aminrest kann durch Säure oder Alkali eliminirt und durch Hydroxyl ersetzt werden.

Mit Hydroxylamin entsteht ein beständiges Oxim, während mit Phenylhydrazin, welches energisch einwirkt, bis jetzt nur wenig charakteristische Substanzen erhalten wurden, was vielleicht

durch Oxydation $COOH$ und führt $C.OH$ in CO über, so wird ein

Keton entstehen, welches sich von dem Kohlenwasserstoff $\begin{array}{c} CH-CH \\ || \quad || \\ CH \quad C \\ \diagdown \quad / \\ CH_2 \end{array}$ ableitet

und wohl auch durch Reduction in diesen verwandelt werden kann. Der Kohlenwasserstoff seinerseits steht zum Pyrrol in derselben Beziehung, wie das Benzol zum Pyridin.

Ich bemühe mich nun schon seit längerer Zeit, ein *o*-Diketon resp. ein *o*-Chinon des Benzols darzustellen; anfangs vom Brenzcatechin und Pyrrogallol, dann vom *o*-Amidophenol ausgehend. Grossen Erfolg haben diese Versuche noch nicht gehabt, doch hoffe ich, dass es wenigstens gelingen wird, Halogenderivate eines derartigen *o*-Chinons, wenn vielleicht auch nicht ganz einfache, darzustellen. Es liegt übrigens schon ein hierher gehöriges Beispiel aus der Benzolreihe vor, nämlich der von Nietzki und Benckiser untersuchte Uebergang der Rhodizonsäure in Krokonsäure. Die genannten Forscher geben bei der Mittheilung ihrer schönen Untersuchungen keine Erklärung für denselben und halten die Reaction augenscheinlich für eine ziemlich isolirt stehende. Meiner Meinung nach schliesst sie sich direct an die oben erörterte an und verläuft in zwei Phasen in folgender Weise: Die Rhodizonsäure ist nach Nietzki und Benckiser $CO.C.OH.CO$

$\begin{array}{c} | \quad | \\ CO.C.OH.CO \end{array}$, also ein *o*-Diketon oder *o*-Chinon, beim Lösen in

Alkali entsteht daraus zunächst die Oxyssäure $\begin{array}{c} OH \\ | \\ CO.C.OH \diagdown \quad C.COOH \\ | \quad / \\ CO.C.OH \end{array}$,

welche durch Oxydation in das Keton $\begin{array}{c} CO.C.OH \diagdown \quad CO \\ | \quad / \\ CO.C.OH \end{array}$, d.i. Krokonsäure übergeht.

Wahrscheinlich ist die Oxyssäure gar nicht so unbeständig und wird sich bei genügender Vorsicht aus der alkalischen Lösung der Rhodizonsäure abscheiden lassen.

Th. Zincke.

seinen Grund darin hat, dass ausser dem Sauerstoffatom auch ein Chloratom in Reaction tritt.

Die Chinonnatur kann nur durch die Annahme erklärt werden, dass das eine Chloratom die Funktionen eines Chinonsauerstoffs auszuüben vermag; in der That reagiren die beiden Chloratome sehr verschieden, während das eine leicht austauschbar ist, ist das zweite sehr fest gebunden, so kann z. B. die aus den Aminderivaten entstehende Verbindung $C_6H_4C_3Cl.OH$ mit Alkali geschmolzen werden, ohne dass Chlor austritt.

Welches der beiden Chloratome leicht austauschbar ist, entzieht sich der Beurtheilung; wir nehmen vorläufig an, dass es das dem Kohlenoxyd zunächst stehende ist.

Die Amine können dann durch die Formel $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown C \diagup NR' \\ \diagup CCl \end{array}$,

das Hydroxylderivat durch $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown C \diagup C.OH \\ \diagup CCl \end{array}$ ausgedrückt werden;

es ist aber auch möglich, dass ähnlich wie beim β -Naphtochinon eine Verschiebung des Wasserstoffatoms eintritt und die Amine durch

die Formel: $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C.OH \\ \diagdown C \diagup NR' \\ \diagup CCl \end{array}$, das Hydroxylderivat durch

$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C.OH \\ \diagdown N = NR' \\ \diagup CCl \end{array}$ ausgedrückt werden muss; auch an eine Formel: $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown C \diagup CO \\ \diagup CHCl \end{array}$ kann man denken (vergl. unten).

Das Hydroxylderivat verdient besonderes Interesse, weil es wahrscheinlich gelingen wird, dasselbe in die Verbindung $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown C \diagup CO \\ \diagup CO \end{array}$

überzuführen, welche bis zu einem gewissen Grade der Leukonsäure entsprechen würde.

Wegen der grossen Beständigkeit des Chlorderivates kommt man vielleicht bei Anwendung des ebenfalls leicht zugänglichen Bromderivates¹⁾ bequemer zum Ziel, worüber Versuche entscheiden sollen.

¹⁾ Ausser aus *o*-Amidonaphtol lässt sich das Phenylendibromacetylenketon, wie W. Roser gefunden hat, auch aus Phenylbibromacrylsäure darstellen (vergl. d. folg. Abhdlg.).

Alle hier erwähnten Derivate können, wie ohne Weiteres ersichtlich ist, von dem Kohlenwasserstoff C_6H_4 $\begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH \end{array}$ — dem Indonaphten

von Baeyer und Perkin¹⁾ — abgeleitet und demgemäss bezeichnet werden; die Säure z. B. als Indonaphtenoxycarbonsäure, das Keton als Dichlorindonaphtenketon).

Dargestellt ist das Indonaphten noch nicht, wir kennen nur einige von Baeyer und Perkin erhaltene Derivate der Hydroverbindung desselben und die von uns aus dem β -Naphtochinon dargestellten Verbindungen dürften wohl die ersten wirklichen Indonaphtenabkömmlinge sein. Von dem gechlorten Keton ausgehend, wird es hoffentlich gelingen, durch Reduction zu dem Indonaphten selbst zu gelangen und die Oxysäure wird sich wahrscheinlich in das Indonaphtenketon C_6H_4 $\begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CH \end{array}$ überführen lassen.

Phenylendichloracetylenketon, C_6H_4 $\begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CCl \end{array}$.

Diese schöne Verbindung entsteht, wenn die erwähnte Oxysäure in verdünnter, essigsaurer oder auch wässriger Lösung mit überschüssiger Chromsäure versetzt wird. Unter Entwicklung von Kohlenensäure scheidet sie sich in kleinen, gelben Nadelchen aus und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Essigsäure gereinigt. Prächtig goldgelbe, glänzende, lange, bei $89-90^\circ$ schmelzende Nadeln, mit Wasser- und Alkoholdämpfen leicht flüchtig, von eigenthümlichem, an Chinon erinnernden Geruch.

Beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid bleibt das Keton unverändert. in alkoholischer oder essigsaurer Lösung mit Zinnchlorür erwärmt, tritt keine Reduction ein.

In essigsaurer Lösung nimmt das Keton leicht Chlor oder Brom auf und es entstehen farblose, sehr schön krystallisirende Verbindungen. Untersucht sind dieselben noch nicht genauer, doch dürfte wohl ein durch Lösen der doppelten Bindung entstandenes Additionsproduct vorliegen und kein Substitutionsproduct.

Bemerkenswerth ist, dass diese Derivate den Chinoncharakter, welcher das Dichlorketon auszeichnet, verloren haben²⁾. Mit Anilin

¹⁾ Diese Berichte XVII, 122.

²⁾ Ganz ähnlich ist es mit einem Trichlorid, welches aus dem β -Naphtochinon, und einem Tetrachlorid, welches aus dem *o*-Amidonaphten erhalten wurde.

geben sie keine gefärbte Verbindung, von Alkali werden sie in der Kälte kaum, in der Wärme langsam gelöst und die Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure glänzende, flache Nadeln einer neuen Verbindung aus, welche möglicherweise durch Spaltung des fünfgliedrigen Ringes entstanden ist.

Das Phenylendichloracetylenketon reagirt, wie schon hervorgehoben wurde, sehr leicht mit Hydroxylamin und mit Aminen; namentlich die letzteren geben charakteristische Verbindungen und haben wir das Mono- und Dimethylaminderivat und das Anilid dargestellt und untersucht, ferner auch das aus diesen entstehende Spaltungsproduct.

Hydroxylaminderivat, $C_6H_4 \cdot \begin{array}{l} C.NOH \\ CCl \end{array} \backslash CCl$, bildet sich rasch,

wenn das Dichlorketon in wässrig-alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin erwärmt wird.

Lange, hellgelbe bei 120^0 schmelzende Nadeln, in Alkohol und Eisessig beim Erwärmen leicht löslich. Von Alkali wird die Verbindung, ohne verändert zu werden, gelöst.

Methylaminderivat, $C_6H_4 \cdot C_3Cl \cdot O \cdot NHCH_3$.

Zur Darstellung übergiesst man das Dichlorketon mit kaltem Alkohol und setzt Methylamin zu, es tritt sofort Rothfärbung ein und das Keton geht in Lösung. Beim Stehen scheidet sich das Methylaminderivat in langen, dunkelrothen Nadeln ab, welche bei 195^0 schmelzen und aus heissem Alkohol oder Eisessig leicht umkrystallisirt werden können; in Benzol ist es schwer löslich.

Es zeigt kaum basische Eigenschaften, wenigstens konnte kein Platindoppelsalz erhalten werden, Salzsäure führt es rasch in das schon oben erwähnte Oxyderivat über, indem der Aminrest durch Hydroxyl ersetzt wird. Ganz in derselben Weise wirkt Alkali beim Erwärmen, in der Kälte tritt keine Reaction, auch keine Lösung ein.

Dimethylaminderivat, $C_6H_4 \cdot C_3Cl \cdot O \cdot N(CH_3)_2$.

Bildet sich in derselben Weise wie die vorige Verbindung; sie ist tiefroth gefärbt und tritt beim Krystallisiren aus Alkohol in zwei Formen auf, zunächst in langen Nadeln, welche sich dann beim Stehen in dicke, fast quadratische Tafeln verwandeln; der Schmelzpunkt beider Formen liegt bei 140^0 .

Die Verbindung zeigt schwach basische Eigenschaften, sie löst sich farblos in mässig verdünnter Salzsäure und diese Lösung giebt mit Platinchlorid ein gelbes krystallinisches Platindoppelsalz von der Zusammensetzung $(B_1HCl)_2PtCl_4$; bleibt die salzsaure Lösung

auch nur kurze Zeit stehen, so scheidet sich sofort das weisse Oxyderivat aus; fast ebenso rasch entsteht es durch Alkali.

Anilinderivat, $C_6H_4 \cdot C_3Cl \cdot O \cdot NH \cdot C_6H_5$.

Lässt sich in alkoholischer oder essigsaurer Lösung darstellen, und ist schwerer löslich als die Methylaminderivate. Es schmilzt bei $203-204^\circ$ und bildet intensiv rothe, feine Nadeln.

In kaltem verdünnten Alkali ist es unlöslich, beim Erwärmen tritt mit rother Farbe Lösung ein, auf Zusatz von Säuren fällt die Anilinverbindung unverändert aus. Bei längerem Kochen mit Alkali spaltet sich Anilin ab, und die rothe Lösung enthält das Alkalisalz der weissen Oxyverbindung. Leichter tritt diese Zersetzung beim Kochen in alkoholisch-wässriger Lösung mit Salzsäure ein.

Phenylenchloroxyacetylenketon, $C_6H_4C_3Cl \cdot O \cdot OH$.

Die Aminderivate des Dichlorketons werden beim Behandeln mit Säure oder Alkali zersetzt; das Amin wird regenerirt und Hydroxyl tritt an die Stelle.

Zur Darstellung eignet sich am besten die Methylaminverbindung, welche man mit etwas Alkohol und genügend Salzsäure kurze Zeit erhitzt und dann Wasser zusetzt. Die neue Verbindung scheidet sich in glänzenden, breiten Blättchen aus, und wird aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure oder aus Benzin umkrystallisirt. Aus dem ersteren Lösungsmittel krystallisirt sie in weissen, atlasglänzenden breiten Blättchen, aus letzterem in compacten kleinen Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 114° .

Beim Umkrystallisiren ist Vorsicht geboten, da leicht Uebergang in eine bedeutend höher schmelzende Verbindung, welche nicht mehr in Alkali löslich ist, eintritt; am raschesten wie es scheint, bei Anwendung von Essigsäure als Lösungsmittel.

Die bei 114° schmelzende Verbindung löst sich mit rother Farbe in Alkalien, Ammoniak, Baryt und wird durch Säuren wieder ausgefällt.

In essigsaurer oder alkoholischer Lösung mit Anilin erwärmt, entsteht das oben beschriebene Anilinderivat, woraus der Zusammenhang beider Verbindungen klar zu ersehen ist; der Aminrest und die Hydroxylgruppe stehen an derselben Stelle.

Verschiedene Versuche, das Chlor durch Hydroxyl zu ersetzen, haben bis jetzt keinen Erfolg gehabt; dasselbe ist so fest gebunden, dass es z. B. durch Schmelzen mit Kalihydrat nicht eliminirt werden kann. Reductionsmittel scheinen dagegen einzuwirken, doch ist diese Reaction noch nicht eingehend studirt worden.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Hydroxyl-
derivat: $C_6H_4 \cdot C_3Cl \cdot O \cdot OH$.

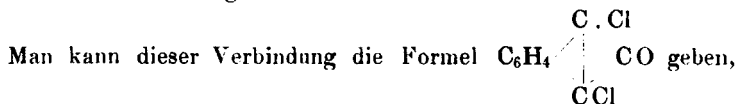
Wie schon erwähnt wurde, können, wenn das dem Kohlenoxyd zunächst stehende Chloratom ausgetauscht wird, für die Amidoderivate und das Oxyderivat zwei verschiedene Formeln in Betracht kommen, je nachdem eine Verschiebung des Wasserstoffatoms eintritt oder nicht:



Für die erstere Formel spricht, dass das Anilinderivat ohne Zersetzung in Alkali löslich ist, doch haben wir kein Acetylderivat erhalten können und die Darstellung eines Alkyläthers war insofern ohne Bedeutung, als sich die zum Vergleich nöthige Verbindung mit Hülfe von Methyl- oder Aethylanilin aus dem Dichlorketon nicht darstellen liess.

Eine Beobachtung haben wir indessen gemacht, welche für die erstere Formel spricht; da der Aminrest und die Hydroxylgruppe an demselben Kohlenstoffatom stehen, so musste, falls Formel II die richtige ist, aus dem Oxyderivat durch Einführung von Chlor an Stelle von Hydroxyl das ursprüngliche Keton zurückgebildet werden. Das ist nun nicht der Fall, man erhält durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid eine andere Verbindung.

Dieselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in breiten, glänzenden, kaum gefärbten Blättchen, welche anscheinend ein Molekül Wasser enthalten und bei 124—125° schmelzen; in kohlensaurem Alkali löst sie sich nicht, mit Anilin entsteht keine gefärbte Verbindung. Alkali löst beim Erwärmen, augenscheinlich unter Veränderung, da nach dem Ansäuern die Verbindung nicht wieder ausfällt.



woraus dann für die Amine und das Oxyderivat die zugehörigen Formeln folgen würden. Wir haben aber absichtlich uns empirischer Formeln bedient, da weitere Untersuchungen nöthig erscheinen, namentlich auch in Rücksicht darauf, dass die Analyse das Verhandensein von 1 Molekül Wasser erkennen liess.