

$\beta$ -Dinitrochlornaphtalin,  $C_{10}H_5\left\{\begin{smallmatrix} Cl \\ 2NO_2 \end{smallmatrix}\right.$ ,

wird erhalten neben der  $\alpha$ -Verbindung, wenn man Chlornaphtalin mit rauchender Säure nitriert und die Flüssigkeit stark erhitzt wird. Je stärker die Erhitzung, je mehr von der  $\beta$ -Verbindung scheint zu entstehen. Sie lässt sich leicht reinigen, weil sie auch in siedendem Alkohol schwerlöslich ist. Aus Eisessig krystallisirt, bildet sie blassgelbe, spröde, kurze Nadeln, die bei  $180^0$  schmelzen. Die Analyse gab 14.11 pCt. Cl und 11.43 pCt. N, ber. 14.06 und 11.09.

Ich habe versucht, aus diesen beiden Verbindungen ein mit dem von Martius und Griess im Jahre 1865 dargestellten Oxynaphtachinon analoges Chlornaphtochinon darzustellen. Der Erfolg war aber ein negativer. Durch Zinn und Salzsäure wurden die beiden Nitroverbindungen in Amidoverbindungen übergeführt, wovon die  $\beta$ -Verbindung ein hübsch krystallisirendes, schwerlösliches Zinndoppelsalz gab. Bei Behandlung aber nach den Vorschriften Graebe's (Ann. Chem. Pharm. 154, 303) wurde durch die Oxydation mittelst Eisenchlorid nur ganz unlösliche, dunkelgefärbte Azoverbindungen erhalten, ähnlich denjenigen, die unter diesen Verhältnissen aus Amido- und Diamidonaphtalin entstehen. Kein krystallisirbarer, chinonartiger Körper war entstanden.

Nitro- $\gamma$ -Dichlornaphtalin,  $C_{10}H_5\left\{\begin{smallmatrix} Cl_2 \\ 2NO_2 \end{smallmatrix}\right.$ ,

entsteht, wenn  $\gamma$ -Dichlornaphtalin mit Salpetersäure von 1.4 nitriert wird, am besten ohne Erhitzung. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig oder Essigäther ist es vollends rein. In Alkohol ist die Verbindung schwerlöslich. Kurze, schwefelgelbe Prismen, die bei  $142^0$  schmelzen.

Es ist mir gelungen, die hier beschriebenen Nitroverbindungen wie auch die Dinitronaphtaline in entsprechende Chlornaphtaline überzuführen, und hoffe ich, binnen Kurzem darüber berichten zu können.

Upsala, im Juni 1876.

**246. M. Hayduck: Substitutionsprodukte des Hydrocörulignons.**

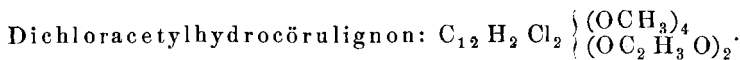
(Eingegangen am 15. Juni.)

Hr. Prof. Liebermann veranlasste mich, einige Versuche zum Abbau des Hydrocörulignons nach anderer als der früher von ihm<sup>1)</sup> eingeschlagenen Richtung vorzunehmen. Dieselben haben zwar das an-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 169, 221.

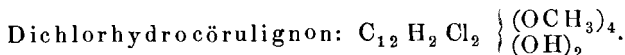
gestrebte Ziel nicht erreicht, dagegen zu einigen Substitutionsprodukten geführt, welche ich hier beschreiben will.

In irgend einer Weise Oxydationswirkungen veranlassende Reactionen lassen sich mit dem Hydrocörulignon nicht ausführen, da dasselbe sofort in Cörulignon übergeht, das ohne vollständige Zerstörung nicht weiter verändert wird. Es wurde desshalb als allgemeiner Ausgangspunkt das Diacetylhydrocörulignon gewählt.

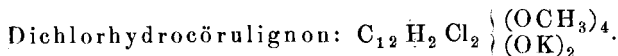


Die Reaction des Phosphorsuperchlorids auf das Acetylhydrocörulignon, welchem nach Liebermann's Untersuchungen die Formel  $C_{12} H_4 \left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_4 \\ (OC_2 H_3 O)_2 \end{array} \right.$  zukommt, wurde in der Hoffnung ausgeführt, die Acetoxygruppen durch Chlor ersetzen und dann durch Resubstitution des Chlors durch Wasserstoff weiter zu einem tetrahydroxy-irten Diphenyl gelangen zu können.

Trocknes Acetylhydrocörulignon wird mit dem gleichen Gewicht  $PCl_5$  zusammengerieben und einige Minuten erhitzt. Dabei wird die Masse ohne heftigere Reaction flüssig, erstarrt aber beim Erkalten und wird nach dem Auswaschen aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die neue Verbindung besitzt die oben angegebene Zusammensetzung (gef. 52.06 pCt. C., 4.76 pCt. H., 15.37 und 15.36 pCt. Cl., ber. 52.28 pCt. C., 4.35 pCt. H. und 15.46 pCt. Cl.). Sie krystallisirt in kleinen aber gut ausgebildeten farblosen Prismen, die bei  $172^0$  schmelzen. Das Dichloracetylhydrocörulignon ist dadurch entstanden, dass  $PCl_5$  substituierend auf die ursprüngliche Acetylverbindung eingewirkt hat.



Beim Kochen mit alkoholischem Kali löst sich die Acetylverbindung anfangs vollständig auf, bald entsteht aber ein beim längeren Kochen immer reichlicher auftretender Niederschlag. Derselbe wird in Wasser gelöst; auf Säurezusatz fällt aus dieser Lösung ein weisser, gelatinöser Niederschlag, das Dichlorhydrocörulignon. Es krystallisirt aus heissem Alkohol, in dem es ziemlich schwer löslich ist, in kleinen, farblosen starkglänzenden, rhombischen Tafeln, Schmelzp.  $220^0$ . (Gef. 18.74 pCt. Cl, ber. 18.93 pCt.)



Das Kalisalz ist in kaltem Alkohol fast ganz unlöslich und scheidet sich daher in der obigen Reaction so gut wie vollständig ab. In Wasser löst es sich sehr leicht und krystallisirt aus concentrirten Lösungen in Nadeln, die bei  $100^0$  getrocknet, gaben 16.36 pCt. K, ber. 17.3 pCt.

Dichlorhydrocörolignonbarium:  $C_{12} H_2 Cl_2 \left\{ \begin{matrix} (OCH_3)_4 \\ O_2 Ba \end{matrix} \right.$

fällt bei Zusatz von  $BaCl_2$  zur Lösung des Kalisalzes als weisser, amorpher Niederschlag. Beim Erwärmen färbt er sich gelblich. Gef. 26.5 pCt. Ba, ber. 26.8 pCt.

Dibromacetylhydrocörolignon:  $C_{12} H_2 Br_2 \left\{ \begin{matrix} (OCH_3)_4 \\ (OC_2 H_3 O)_2 \end{matrix} \right.$

Zu der warmen Lösung von Acetylhydrocörolignon in Eisessig wurde die berechnete Menge Brom hinzugefügt, die Verbindung durch Wasser gefällt, und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt  $178^\circ$ . Gef. 29.33 pCt. Br, ber. 29.19 pCt.

Dibromhydrocörolignon:  $C_{12} H_2 Br_2 \left\{ \begin{matrix} (OCH_3)_4 \\ (OH)_2 \end{matrix} \right.$

Es wird durch Kochen der vorigen Verbindung mit alkoholischem Kali dargestellt, hierbei scheidet sich das schwerlösliche Kalisalz grösstentheils aus. Dieses wird durch Salzsäure zersetzt und die Verbindung aus siedendem Alkohol oder Benzol, worin sie schwer löslich ist, umkrystallisirt. Es bildet deutliche Prismen vom Schmelzpunkt  $262^\circ$ . Gef. 34.61 pCt. Br, ber. 34.48 pCt.

Tetrabromhydrocörolignon:  $C_{12} Br_4 \left\{ \begin{matrix} (OCH_3)_4 \\ (OH)_2 \end{matrix} \right.$

wird erhalten, wenn man einen Ueberschuss von Brom anwendet und diesen nebst einem Theil des Eisessigs fortkocht. Seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt  $217-218^\circ$ . (Gef. 31.98 pCt. und 32.06 pCt. C; 2.58 und 2.47 pCt. H; 50.70 pCt. Br; ber. 30.87 pCt. C, 2.25 pCt. H und 51.44 pCt. Br.)

Die Substanz enthielt den Analysen zufolge wohl noch eine kleine Menge der bromärmeren Verbindung.

Die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Acetylhydrocörolignon liefert eigenthümliche Substitutionsprodukte, welche noch näherer Untersuchung bedürfen.

Die im Obigen geschilderten Substitutionsprodukte bestätigen durchaus die Liebermann'sche Formel des Hydrocörolignons und die Derivate zeigen in den Salzen etc. den Charakter der Muttersubstanz. Nur der Uebergang aus dem Hydrochinon- in den Chinonzustand, welcher beim Hydrocörolignon so ungemein scharf ist, ist hier sehr wenig bemerkbar. In der Substitution schliesst sich das Hydrocörolignon, indem stets eine paare Zahl Wasserstoffatome substituiert wird, ganz den übrigen Diphenylderivaten an.

Berlin, Org. Laboratorium der Gewerbeakademie.