

nehmen zu dürfen glaubte. Hiergegen sprach von vornherein die verhältnismässig nur langsam stattfindende Umwandlung des rhodanwasserstoffsauren Anilins in Phenylsulfoharnstoff, während im Gegensatz hierzu die Jäger'sche Reaction sich in wenigen Minuten vollzieht, — zur endgültigen Entscheidung der Frage habe ich jedoch ausserdem, — da bei den immerhin denkbaren Isomerieverhältnissen die Jäger'sche Säure sich von einem zweiten, in seinen physikalischen Eigenschaften ganz ähnlichen, in seinem chemischen Verhalten verschiedenen, aus Rhodananilin herstellbaren Phenylsulfoharnstoff hätte ableiten können, — auch auf letztere Methode gewonnenen Phenylsulfoharnstoff auf chloressigsäures Ammonium reagiren lassen: das gebildete Product bestand einzig und allein aus *o*-Phenylsulfohydantoinsäure.

312. C. Liebermann: Ueber die Umlagerung des β -Naphtochinon-aniliids in α -Naphtochinonaniliid.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

In einer Abhandlung über „Naphtochinone verschiedenen Ursprungs“¹⁾ (diese Berichte XIV, 1310) habe ich ein Aniliid des β -Naphtochinons, $C_{16}H_{11}NO_2$, beschrieben, welches seitdem von Zincke und Wahl (ebendaselbst S. 1494) bestätigt worden ist.

Zincke und Wahl verfolgten die Verbindung etwas weiter undstellten die bemerkenswerthe Thatsache fest, dass diese Substanz durch Erhitzen mit Eisessig auf 140° oder durch längeres Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure sich in α -Naphtochinonaniliid umlagert, wobei gleichzeitig auch gewöhnliches Oxynaphtochinon entsteht. Diese Umlagerung hält Zincke für „höchst merkwürdig“ und sie kam ihm „sehr unerwartet“, es scheint ihm „danach sicher“, dass „die Isomerie der beiden Naphtochinone nicht auf eine verschiedene Stellung der Sauerstoffatome zurückgeführt werden kann“, vielmehr etwa Polymerie oder eine eigenthümliche, äthylenoxydartige Bindung des Sauerstoffs vorliege.

Die Annahme des Verhältnisses der einfachen Polymerie zwischen den beiden Naphtochinonen scheint mir jedoch schon dadurch ausgeschlossen, dass das α -Naphtochinon, wie ich nachgewiesen habe, ein

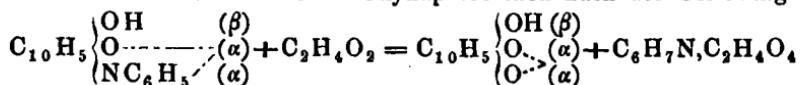
¹⁾ Die Berechtigung seiner Kritik dieses Titels meiner Abhandlung kann ich Hrn. Groves (s. d. vorstehende Abhandlung p. 1658) nicht zugeben. Für mich handelte es sich in der oben genannten Abhandlung gerade um den Nachweis, dass man β -Naphtochinon (nicht Amidonaphtol) auf verschiedene Weise, namentlich bequem aus gewissen Handelsprodukten, beschaffen kann; zudem liegen auch die Beweise für die Identität der zugehörigen Amidonaphtolen grossenteils beim Naphtochinon und dessen Umwandlungsprodukten.

α , α -Derivat ist, während das β -Naphtochinon seinen Bildungsweisen nach ein Sauerstoff in der β -Stellung enthält. Das zweite Sauerstoffatom des β -Naphtochinons befindet sich nach meiner Annahme (l. c. S. 1315) in der α -Stellung, wie das auch die in meinem Laboratorium fortgesetzten, bereits zum Abschluss gekommenen, Versuche zeigen werden.

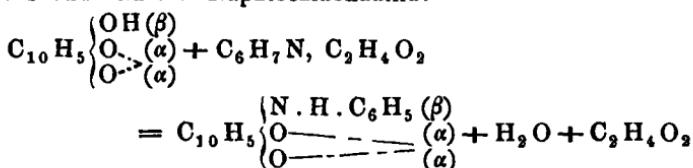
Von der Richtigkeit der Angaben von Zincke, dass β -Naphtochinonanilid in α -Naphtochinonanilid übergeführt werden kann, habe ich mich durch Wiederholung von Zincke's Versuchen überzeugt. Hätte Hr. Zincke in Folge seiner Beobachtungen die von mir für das

β -Naphtochinonanilid (l. c.) begründete Formel $C_{10}H_5\left\{O \cdots \begin{array}{c} OH \\ | \\ NC_6H_5 \end{array}\right.^1$

nicht unbeachtet gelassen, so würde ihm die Umwandlung dieser Verbindung in das isomere Derivat des α -Naphtochinons vielleicht verständlicher geworden sein. Dieser Uebergang lässt sich nämlich ganz gut ohne eigentliche Umlagerung durch zwei nach einander erfolgende Reaktionen erklären. Zuerst spaltet der Eisessig beim Kochen das Anilid in α -Oxynaphtochinon nach der Gleichung:

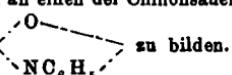


und so entsteht das von Zincke als Nebenprodukt aufgefundene gewöhnliche Oxynaphtochinon. In einer zweiten Phase reagirt dann das gebildete Anilinsalz gegen die Hydroxylgruppe des Oxynaphtochinons und bildet α -Naphtochinonanilid:



Die erste Phase lässt sich für sich bei Anwendung von Eisessig nicht verfolgen, weil wie unten gezeigt wird, dabei immer gleichzeitig auch die zweite Phase stattfinden muss. Dagegen erreicht man die Spaltung des β -Naphtochinonanilids in Oxynaphtochinon leicht, wenn man die Substanz kurze Zeit mit reiner Salzsäure kocht. Das Oxynaphtochinon wurde durch das Bariumsalz gereinigt, und zeigte alle Merkmale der reinen Verbindung — gelbrothe Lösung in verdünntem

¹⁾ Diese Verbindung betrachte ich so zu Stande gekommen, dass $NC_6H_5 \cdot H$ zuerst für ein Wasserstoff des Napthalinkerns eintritt, dann aber $NC_6H_5 \cdot H$ ein Wasserstoffatom an einen der Chinonsauerstoffe abtritt, um mit dem anderen die chinon-

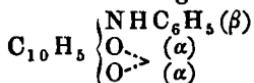
artige Gruppe  zu bilden.

Alkali, Fällung des rothen Natronsalzes durch Alkaliüberschuss, Fällung der stickstoffreien Säure in langen, gelben Krystallnadeln beim Ansäuern heisser, alkalischer Lösungen, Schmelzpunkt der Säure unter Zersetzung bei 190° — so dass eine Analyse überflüssig erschien.

Bezüglich der zweiten Phase habe ich mich gleichfalls durch den direkten Versuch überzeugt, dass Oxynaphtochinon und Anilinsalz unter den von Zincke bei der Umlagerung des β -Naphtochinonanilids eingehaltenen Bedingungen den für diese Phase angegebenen Reaktionsverlauf nehmen. Für den Versuch habe ich reines Oxy-naphtochinon aus Martiusgelb verwendet. Man braucht das Oxy-naphtochinon nur mit essigsaurem Anilin und Eisessig kurze Zeit aufzukochen, um es in eine rothe Lösung übergehen zu sehen, aus der beim Erkalten die charakteristischen langen, rothen bei 191° schmelzenden, in kaltem Alkali unlöslichen Krystalle des α -Naphtochinonanilids in reichlicher Menge anschiessen. Fällt man die Mutterlauge mit Wasser, so ist die Ausbeute quantitativ. Die Analyse bestätigte die Verbindung als α -Naphtochinonanilid, welches sich hier nur nach der für die zweite Phase gegebenen Gleichung bilden kann.

	Gefunden	Berechnet C ₁₆ H ₁₁ NO ₂
C	76.87	77.13 pCt.
H	4.83	4.42 -
N	5.70	5.62 -

Durch diese Entstehungsweise des α -Naphtochinonanilids wird auch die Constitution dieser Verbindung:



sehr wahrscheinlich.

Mit der Verschiedenartigkeit der Constitution dieser Verbindung von der des β -Naphtochinonanilids erklärt sich auch, warum die α -Verbindung im Gegensatz zur β -Verbindung sich nicht in kalten Alkalien löst. Und ferner stimmt damit die von mir weiter beobachtete Thatsache überein, dass auch das, aus α -Naphtochinon und Anilin dargestellte, α -Naphtochinonanilid leicht in Oxynaphtochinon und Anilin gespalten werden kann.

Diese Reaktion findet alsbald beim Kochen von α -Naphtochinonanilid mit verdünnter Natronlauge statt, wobei die Substanz allmählich mit orange Farbe in Lösung geht. Das nach kurzem Erhitzen durch Säure ausgefällte Naphtochinon wurde genau in der oben angegebenen Weise mit Sicherheit identifizirt. Für die Spaltung des β -Naphtochinonanilids ist dieser Weg dagegen nicht geeignet, weil das Anilid sich mit verdünntem Alkali nur sehr langsam zerlegt, während welcher Zeit das gegen das Kochen mit Alkalien ziemlich empfindliche Oxynaphtochinon

schon weiter verwandelt wird, so dass man wesentlich nur dessen Umsetzungsprodukte aus dieser Reaktion erhält.

Schliesslich hebe ich noch hervor, dass die substituierenden Gruppen in dem α - und β -Naphtochinonanilid sich nach Vorstehendem in demselben Kern wie die Sauerstoffatome befinden, und dass die Auf-fassung des β -Naphtochinons event. als Doppelketon durch vor-stehende Auseinandersetzungen unberührt bleibt.

313. H. Precht und B. Wittjen: Löslichkeit von Salzgemischen der Salze der Alkalien und alkalischen Erden bei verschiedener Temperatur.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Die bisher von G. J. Mulder, C. v. Bauer, Fr. Rüdorff, und Anderen veröffentlichten Untersuchungen über die Löslichkeit von Salzgemischen beziehen sich fast alle auf eine Temperatur von 15 bis 20° C. Da nun eine eingehendere Untersuchung der Löslichkeitsver-hältnisse von Salzgemischen in wässriger Lösung bei steigender Temperatur sowohl wissenschaftliches Interesse beanspruchen, als auch für verschiedene Industriezweige von technischer Bedeutung sein dürften, haben wir diesen Gegenstand in den Kreis unserer Unter-suchungen gezogen und geben im Folgenden eine Zusammenstellung der bis jetzt erhaltenen Resultate.

Zur Herstellung der Versuchsproben diente ein Kolben von etwa $1\frac{1}{2}$ L Inhalt, in welchem das Salzgemisch, nachdem es vorher mög-lichst fein zerrieben, mit dem Wasser über einer grossen Spiritus-flamme langsam erwärmt und dabei durch Schütteln fortwährend in starker Bewegung erhalten wurde. Ein in die Flüssigkeit eingesenktes Thermometer gestattete das Ablesen der Temperatur. Nach unseren Erfahrungen ist eine Bewegung der Flüssigkeit unbedingt nothwendig, da dadurch schnell eine Sättigung für die herrschende Temperatur erzielt und einer leicht eintretenden Uebersättigung der Salzlösung vorgebeugt wird. Bei der jedesmaligen Probenahme wurde die be-stimmte Temperatur ungefähr 10 Minuten constant erhalten, welches nach einiger Uebung nicht schwierig ist. Auch muss der Hals des Kolbens möglichst die Temperatur der Flüssigkeit annehmen, damit beim Ausgiessen der Proben eine Abkühlung vermieden wird.

Zur Aufnahme der Versuchsproben, welche bei den unter 70° C. liegenden Temperaturen durch Filtriren vom ungelösten Salze getrennt wurden, dienten Probiröhren mittlerer Grösse, sodass durchschnittlich 20 g der Salzlösung zur Analyse verwandt wurden. Ein Faltenfilter