

363. A. Breuer und Th. Zincke: Ueber das Verhalten des Oxychinons  $C_{16}H_8(OH)_2$ , bei der Oxydation.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einiger Zeit haben wir in diesen Berichten (XI, 1403 und 1996, XIII, 631) Mittheilungen über einen Kohlenwasserstoff,  $C_{16}H_{12}$ , aus Styrolenalkohol, über das aus demselben darstellbare Chinon,  $C_{16}H_{10}O_2$ , und über das Oxychinon,  $C_{16}H_8(OH)_2$ , gemacht.

Den Kohlenwasserstoff haben wir seiner Bildung zufolge als ein Diphenyltetrol,  $\left. \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{smallmatrix} \right\} C_4H_2$ , angesehen; für das Chinon ergibt sich dann die Formel:  $\left. \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{smallmatrix} \right\} C_4O_2$ , für das Oxychinon die Formel:  $\left. \begin{smallmatrix} C_6H_4(OH) \\ C_6H_5 \end{smallmatrix} \right\} C_4O_2$ .

Mit dieser Auffassung steht das schon beschriebene Verhalten des Kohlenwasserstoffs und des Chinons bei der Oxydation in vollem Einklange: beide Körper liefern nahezu die aus jenen Formeln sich berechnende Menge von Benzoëssäure. Aus dem Oxychinon erhielten wir, ebenfalls in Uebereinstimmung mit der gegebenen Formel, halb soviel Benzoëssäure als aus dem Chinon, gleichzeitig aber Phtalsäure, deren Bildung nicht erwartet werden konnte; man durfte eher an das Auftreten einer Oxybenzoëssäure oder an ein völliges Zerfallen des Restes denken. Die Phtalsäure entsteht hier wahrscheinlich in ähnlicher Weise wie bei gewissen Oxydationen aus Benzoëssäure, die Reaktion ist jedoch eine ziemlich glatte und erhebliche Mengen der Säure bilden sich; ein Umstand, der durch das Vorhandensein der Hydroxylgruppe bedingt sein kann, welche, vielleicht in der Orthostellung befindlich, gegen  $COOH$  sich austauscht. Die Bildung der  $COOH$ -Gruppe könnte dann unabhängig von dem Reste  $C_6H_4(OH)$  aus den Kohlenstoffatomen des Tetrolringes erfolgen. Dass zunächst Oxybenzoëssäure sich bildet und diese dann Phtalsäure liefert, glauben wir verneinen zu dürfen, wenigstens ist es uns in keiner Weise gelungen, aus den drei Oxybenzoëssäuren zu einer Benzolbicarbonsäure zu gelangen; Oxydation findet wohl statt, und bei der Para- und Metasäure bilden sich auch kleine Mengen hochschmelzender Säuren, dieselben sind aber keine Bicarbonsäuren, sondern scheinen Oxypolycarbonsäuren zu sein, ihre Menge war bei wiederholten Versuchen zu gering, um eine Untersuchung vornehmen zu können.

Die Ueberführung des Oxychinons in Benzoëssäure und Phtalsäure mit übermangansaurem Kali (chromsaures Kali und Schwefel-

säure giebt naturgemäss nur wenig Phtalsäure) erfolgt indessen sehr langsam und haben wir deshalb noch einige Versuche unter anderen Bedingungen angestellt; wir haben die Oxydation in alkalischer Lösung vorgenommen, sie verläuft dann sehr rasch, man erhält die erforderliche Menge Benzoëssäure, aber keine Phtalsäure, sondern eine andere Säure, die aber zu der Phtalsäure in naher Beziehung stehen muss.

Man nimmt die Oxydation am besten in stark verdünnter Lösung im Wasserbade vor und hört mit dem Zusatz von übermangansaurem Kali auf, sobald die rothe Färbung nicht mehr verschwindet (auf 10 g Oxychinon in Natronlauge und  $\frac{1}{2}$  L Wasser gelöst wurden 17 g  $\text{KMnO}_4$  verbraucht); ein etwaiger Ueberschuss des Oxydationsmittels wird durch schwefligsaures Salz zerstört, angesäuert und dann mit Aether ausgezogen. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten die entstandenen Säuren, deren Trennung mit Hülfe der Baryumsalze gelingt. Zuerst krystallisirt das Baryumsalz der neuen Säure in breiten, glänzenden Blättern, welche sich beim Umkrystallisiren in dicke, glänzende, sechseckige Tafeln umwandeln, während benzoë-saurer Baryt in der Mutterlauge bleibt. Aus 10 g Oxychinon wurden 6.1—6.5 g des ersteren Salzes und 5.2 g reine Benzoëssäure erhalten.

Aus dem Baryumsalz lässt sich durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether die Säure darstellen, doch ist es nicht möglich gewesen, dieselbe in einem zur Untersuchung geeigneten Zustand zu erhalten. Beim Verdunsten hinterblieb die Säure in Form eines farblosen, in Wasser löslichen Oels; nach monatelangem Stehen erstarrte sie krystallinisch, die krystallinische Säure schmolz bei  $177 - 197^\circ$ , löste sich in den meisten Lösungsmitteln leicht auf und wurde beim Verdunsten das Lösungsmittel wieder als Oel erhalten, nur in Chloroform war sie schwer löslich, hinterblieb aber auch hier als ölige Masse, welche nach Jahresfrist nicht wieder fest geworden ist. Die Säure ist nicht unzersetzt flüchtig, sie liefert beim Erhitzen und zwar anscheinend ohne alle Nebenprodukte, Phtalsäureanhydrid.

Dieses sehr charakteristische Verhalten legte die Vermuthung nahe, die Säure könne eine Tricarbonsäure des Benzols und zwar die von Baeyer entdeckte Hemimellithsäure sein; die bei der Untersuchung der Salze erhaltenen Resultate sprechen aber gegen diese Möglichkeit, die Säure enthält augenscheinlich nur 2 Carboxylgruppen.

Von den Salzen haben wir das Baryumsalz, Kaliumsalz, Silbersalz und Kupfersalz dargestellt, ausserdem noch den Aethyläther, welcher aber nur in flüssigem Zustande erhalten wurde.

Das Baryumsalz krystallisirt aus Wasser in grossen, wasserhellen, hexagonalen Tafeln, welche Krystallwasser enthalten. Bei  $135 - 140^\circ$  verliert es 5.08 pCt.  $\text{H}_2\text{O}$ , bei  $180^\circ$  betrug der Wasser-

verlust 9.25 pCt., bei 220—230° 10.31 pCt. Das so getrocknete Salz ergab 41.86 pCt. Ba, das krystallisirte 37.46 pCt. Ba. Das Baryumsalz kann auf 300° erhitzt werden ohne dass Veränderung eintritt; es konnte weder das Auftreten von Kohlensäure noch die Bildung von phtalsäurem Baryt beobachtet werden.

Das Silbersalz wird aus dem Baryumsalz durch Fällung mit Silbernitrat erhalten, es bildet einen weissen, krystallinischen Niederschlag; beim Erhitzen desselben entsteht in Menge Phtalsäureanhydrid. Ueber Schwefelsäure getrocknet ergab die Analyse:

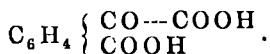
- 1) 52.01 pCt. Ag;
- 2) 26.78 pCt. C, 1.19 pCt. H und 52.05 pCt. Ag;
- 3) 26.44 pCt. C, 1.15 pCt. H und 52.13 pCt. Ag.

Aus dem krystallisirten Kaliumsalz dargestelltes Silbersalz ergab 52.71 pCt. Ag.

Das Kaliumsalz wurde aus dem Baryumsalz durch Zusatz von kohlen-säurem Kali erhalten. In Wasser ist es sehr leicht löslich, aus verdünntem Alkohol wird es in feinen, weissen Krystallnadeln, oder in farrenkrautähnlichen Blättchen erhalten. Es ist wasserfrei und enthält 29.29 pCt. Kalium.

Das Kupfersalz, aus der freien Säure durch Behandeln mit basisch kohlen-säurem Kupfer dargestellt, bildet dicke, blaue, leicht lösliche Krystalle, welche 28.29 pCt. Krystallwasser enthalten. Das trockene Salz ergab 36.19 pCt. Kupfer.

Aus den Analysen des Baryum, Silber und Kaliumsalzes berechnet sich nun für die Säure die Formel:  $C_9H_4O_5$ , welche aufgelöst werden kann in



Das Baryumsalz entspricht dann der Formel:  $C_9H_4O_5Ba$ ,  $2H_2O$  (berechnet: 9.9 pCt.  $H_2O$ , 41.64 pCt. Ba im wasserfreien und 37.53 pCt. im wasserhaltigen).

Das Silbersalz,  $C_9H_4O_5Ag_2$ , verlangt: 52.94 Ag, 26.47 C, 0.98 H; das Kaliumsalz,  $C_9H_4O_5K_2$ , 28.88 pCt. Kalium.

Das Kupfersalz würde dann als  $C_9H_4O_5Cu$ ,  $Cu(OH)_2$ ,  $6H_2O$  aufzufassen sein; dasselbe enthält 27.4 pCt. Wasser und wasserfrei 35.9 pCt. Cu.

Wir geben die obige Formel der Säure natürlich mit einigem Vorbehalt, da wir für dieselbe ausser den Analysen der Salze vorläufig keine weiteren Beweise beibringen können. Die Bildung einer solchen Säure aus dem Oxychinon ist allerdings ebenso gut möglich wie die der Phtalsäure, und auch das Auftreten von Phtalsäureanhydrid beim Erhitzen spricht nicht gegen jene Auffassung, da nach Clais-

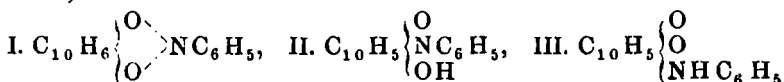
sen's<sup>1)</sup> Versuchen die Benzoylameisensäure,  $C_6H_5 \text{---} CO \text{---} COOH$  ein entsprechendes Verhalten zeigt. Bei der Oxydation sollte aber eine derartige Säure Phtalsäure liefern und diese haben wir bei einem, freilich mit sehr wenig Material ausgeführten Versuch nicht finden können; die Säure schien vielmehr ganz verbrannt zu sein.

### 364. C. Baltzer: Ueber $\alpha$ -Naphtochinonanilid und einige Derivate desselben.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Verbindungen des  $\alpha$ -Naphtochinons mit Anilin, Toluidin, Methyl- und Aethylamin sind zuerst von Plimpton<sup>2)</sup> dargestellt und untersucht worden; doch lässt sich aus Plimpton's Beobachtungen für die in Rede stehenden Verbindungen mit Sicherheit keine Formel ableiten. Für das Anilid  $C_{16}H_{11}NO_2$  stellte Plimpton<sup>3)</sup> z. B. die Formeln:



auf und schien ihm anfangs die erste Formel den Vorzug zu verdienen, während er später, nachdem auch das Dimethylamin eine ähnliche Verbindung geliefert hatte, die dritte für mehr wahrscheinlich hielt. Nach den von Zincke und Wülfing<sup>4)</sup> bei den Methylaminderivaten des Thymochinon gemachten Beobachtungen liegt es nahe anzunehmen, dass in allen derartigen Chinonabkömmlingen die Aminreste an Stelle von Wasserstoffatomen getreten sind, während die Sauerstoffatome intakt bleiben und man wird voraussetzen dürfen, dass alle diese Derivate durch geeignete Reaktionen sich in correspondirende Oxychinone werden überführen lassen; aus dem  $\alpha$ -Naphtochinonanilid z. B. wird ein Oxynaphtochinon, aus dem Dianilid des gewöhnlichen Chinon, wenn es derselben Classe von Verbindungen angehört, ein Dioxychinon darzustellen sein.

Das  $\alpha$ -Naphtochinonanilid verhält sich in der That den Methylaminderivaten des Thymochinon analog, es lässt sich leicht in Oxynaphtochinon und Anilin spalten. Diese Spaltung

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1663.

<sup>2)</sup> Dissertat. Marburg 1880. Diese Berichte XII, 1644.

<sup>3)</sup> Journ. of the chem. Soc. 1880.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIV, 92.