

Auch die Oxime von Diketonen lassen sich mit Schwefelsäure wie mit Phosphorpentachlorid umlagern. Wird das Dioxim des Benzils mit concentrirter Schwefelsäure einige Zeit auf 100° erwärmt, so entsteht nach den Versuchen des Hrn. Günther eine bei 110° schmelzende, in kaltem Alkohol lösliche und daraus in schönen Nadeln krystallisirende Substanz, welche mit der durch Phosphorpentachlorid gewonnenen bei 121 — 122° schmelzenden, in Alkohol schwerer löslichen, anscheinend nicht identisch ist.

Möglicherweise werden auch Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure sowie Essigsäure resp. deren Anhydrid unter geeigneten Bedingungen Umlagerungen der Oximidverbindungen bewirken können.

Gelegentlich der Behandlung von Diisopropylacetoxim mit Acetylchlorid haben Victor Meyer und A. Warrington¹⁾ bereits in einem Falle ein Oxim in das isomere Amin übergehen sehen.

Durch diese Mittheilung möchte ich Hrn. stud. Günther, welcher mit gütiger Zustimmung des Hrn. Professor Wislicenus einen Theil der Versuche übernommen hat, sowie mir selbst noch für einige Zeit ein ungestörtes Arbeiten sichern.

Leipzig, Laboratorium des Hrn. Prof. J. Wislicenus.

314. Th. Zincke und C. Gerland: Ueber die Einwirkung von Brom auf Diamido- α -Naphtol. I.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingegangen am 12. Mai.)

Vor einiger Zeit hat auf Veranlassung des Einen von uns E. Kronfeld im hiesigen chemischen Institute einige Versuche über die Einwirkung von Brom auf eine wässrige Lösung von salzsaurem Amido- α -Naphtochinonimid (Diimidonaphtol) angestellt²⁾. Die Untersuchung, welche bemerkenswerthe Resultate zu geben versprach, wurde indessen nicht zu Ende geführt und mussten mehrere wichtige Fragen unerledigt bleiben.

Als Hauptproduct entsteht bei jener Reaction eine Verbindung $C_{10}H_6Br_3NO_3$, deren Constitution vorläufig als festgestellt angesehen werden darf; dieselbe muss durch die Formel $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \cdot CBr_3 \\ C(NH) \cdot COOH \end{smallmatrix}$

¹⁾ Diese Berichte XX, 500.

²⁾ Diese Berichte XVII, 720.

ausgedrückt werden, welche sich aus dem Verhalten der Verbindung gegen Alkali ergibt; es wird in glatter Reaction Bromoform und Phthalimid, wahrscheinlich neben Ameisensäure gebildet.

Ausser dieser Verbindung wurde noch eine zweite in reinem Zustande erhalten, dieselbe entspricht der Formel: $C_9H_3Br_2O_2$, ist also durch Loslösung von einem Kohlenstoffatom aus dem Naphtalinderivat entstanden und verdient schon deshalb besonderes Interesse.

Ihre Bildung, welche an die der Trichlorphenomalsäure $C_6H_3Cl_3O_3$ aus Chinon $C_6H_3O_2$ erinnert¹⁾, erfolgt jedenfalls nicht direct; es wird zunächst ein Derivat mit 10 Atomen Kohlenstoff entstehen und dieses dann 1 Atom Kohlenstoff in Form von Kohlenoxyd oder Kohlensäure abspalten und die Verbindung $C_9H_4Br_2O_2$ liefern, wie ja auch die Trichlorphenomalsäure von Kekulé und Strecker nicht als das erste Product der Einwirkung von chloresurem Kali und Schwefelsäure auf Chinon angesehen wird²⁾.

Bezüglich der Verbindung $C_9H_4Br_2O_2$ haben wir zunächst an ein Zwischenproduct: $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot CBr_3 \\ \text{CO} \cdot COOH \end{smallmatrix}$ gedacht, welches aus dem Tribromimid: $C_{10}H_6Br_3NO_3$ entstehen und durch Verlust von Kohlensäure und Bromwasserstoff in $C_9H_4Br_2O_2$ übergehen kann. Diesem letzteren würde dann die Formel: $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} < CBr_2$ zukommen.

Eine Umwandlung des Tribromimids in dem gedachten Sinne oder direct in $C_9H_4Br_2O_2$ ist bis jetzt nicht gelungen. Das Tribromid spaltet zu leicht Bromoform ab und giebt Phthalimid, nur beim Erhitzen mit Alkohol auf 160^0 , sowie beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure findet dieses nicht statt; eine Ersetzung der Imidgruppe durch 1 Atom Sauerstoff lässt sich aber auch auf diesem Wege nicht erreichen; beim Erwärmen mit Schwefelsäure wird vielmehr Kohlensäure und Brom frei, doch dürfte das letztere nicht direct abgespalten werden, wie früher angenommen wurde, sondern es tritt jedenfalls in Form von Bromwasserstoff aus; man hat dann die Gleichung:



und die Interpretation der neuen Verbindung ist nicht schwer, sie wird durch $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{C.NH} \end{smallmatrix} > CBr_2$ ausgedrückt werden können.

¹⁾ Kekulé und O. Strecker, Ann. Chem. Pharm. 223, 170.

²⁾ Bei dieser Reaction darf vielleicht die Bildung einer Säure: $CCl_3 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot COOH$ angenommen werden, welche durch Verlust von Kohlenoxyd oder durch Oxydation in Trichlorphenomalsäure übergeht.
Th. Z.

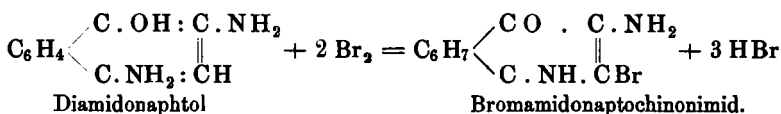
Durch diese Auffassung gewinnen jene Derivate ein neues Interesse, sie werden in nahe Beziehung zu den Umwandlungsproducten des β -Naphtochinons gebracht, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit C. Frölich dargestellt und untersucht hat. Der Kohlenstoffring ist in beiden gewissermaassen der gleiche; die ersteren sind Derivate des Hydrindonaphtens: $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ < \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH_2$, die an-

deren leiten sich von Indonaphten: $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH \\ < \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH$ ab.

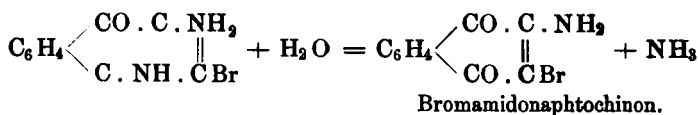
Eine eingehendere Untersuchung dieser Derivate haben wir zur Zeit nicht vorgenommen, es schien uns zur Beantwortung der angeregten Fragen wichtiger, nach den Zwischenproducten zu suchen, durch deren weitere Umwandlung das Tribromid, $C_{10}H_6Br_3NO_3$, und das Dibromid, $C_9H_4Br_2O_2$, entstehen.

Bei der Bromirung in wässriger Lösung ist der complicirte Verlauf der Reaction nicht zu verhindern; ausser den genannten Verbindungen entstehen noch andere, aber keine derselben dürfte noch ein eigentliches Naphtalinderivat sein oder in genetischem Zusammenhang mit den bis jetzt untersuchten stehen. Wir haben deshalb, um zu einfachen Producten, welche noch den Naphtalinkern enthalten, zu gelangen, die Einwirkung des Broms in essigsaurer Lösung vorgenommen. Es ist dann nicht nöthig, das Amido- α -naphtochinonimid sich darzustellen, man kann direct das salzsaure Diamidonaphtol oder noch einfacher und bequemer das Zinndoppelsalz desselben verwenden, wie es durch Reduction von Dinitro- α -naphtol mit Zinn und Salzsäure erhalten wird.

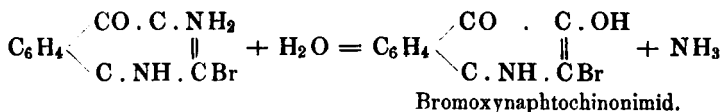
Unter diesen Verhältnissen tritt in der That keine Sprengung des Naphtalinringes ein; die Oxydation erstreckt sich auf Hydroxyl und eine Amidogruppe und man erhält, da gleichzeitig ein Atom Brom eintritt, ein Bromamido- α -Naphtochinonimid, welches sich als salzsaures Salz abscheidet:



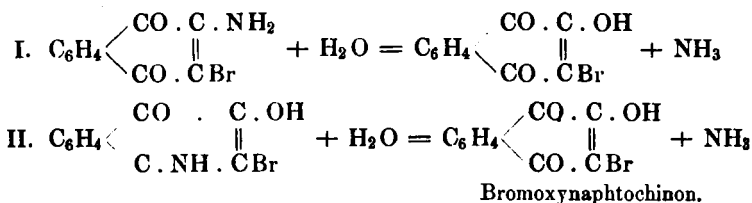
Beim Kochen mit verdünnten Säuren zersetzt sich dasselbe leicht indem unter Bildung von Ammoniak die Imidogruppe durch ein Sauerstoff-Atom ersetzt wird und Bromamido- α -Naphtochinon entsteht, welches indifferent ist:



Wird die Imidverbindung mit Alkalien gekocht, so tritt ebenfalls Ammoniak aus, aber jetzt ist es das Amid, welches eliminirt und durch Hydroxyl ersetzt wird, so dass ein Bromoxy- α -Naphthochinonimid sich bildet:



Sowohl aus dem Bromamidonaphtochinon, als auch aus der zuletzt genannten Verbindung kann man durch Kochen mit Alkalien Ammoniak eliminiren, beide liefern dabei dasselbe Product, das zuerst von Diehl und Merz¹⁾, später von Baltzer²⁾ dargestellte Bromoxy- α -Naphthochinon:



Alle erwähnten Reactionen verlaufen leidlich glatt und sind die Ausbeuten befriedigend.

Bromamido- α -Naphthochinonimid, $\text{C}_{10}\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{O} \cdot \text{NH}\alpha \\ \text{NH}_2 \cdot \text{Br}\beta \end{Bmatrix}$

Das Zinndoppelsalz des Diamidonaphtols wird mit Eisessig fein zerrieben und dann auf je 10 g Salz langsam 5—6 ccm Brom zufließen gelassen. Das Salz färbt sich sofort roth und die Reaction ist beendet, wenn keine weissen Partikelchen mehr zu erkennen sind. Man wäscht mit etwas Eisessig aus und rührt mit concentrirtem Ammoniak an, um das Salz zu zersetzen, filtrirt die intensiv gelbe Base ab, trocknet und krystallisirt aus Alkohol um, wobei noch vorhandene Zinnverbindungen ungelöst bleiben.

Orangegelbe oft etwas bräunliche Nadeln, in heissem Alkohol und heissem Benzol leicht löslich, in Wasser fast unlöslich, bei 200.5° schmelzend. Aus den Lösungen der Salze wird es durch Ammoniak in citronengelben feinen Nadelchen und Flocken gefällt. In salzsaurer Lösung bewirkt Zinnchlorür leicht Reduction, wobei jedenfalls Bromdiamidonaphtol entsteht, durch Zusatz von Salzsäure lässt sich das

¹⁾ Diese Berichte XI, 1066.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1901.

salzsaure Salz desselben farblos ausfällen, nimmt aber nach dem Abfiltriren rasch wieder eine rothe Farbe an und verwandelt sich in die ursprüngliche Verbindung zurück.

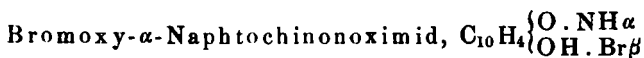
Das Bromamidonaphtochinonimid ist eine einsäurige Base, welche gut charakterisirte Salze von rother Farbe zu bilden vermag; diejenigen der Halogenwasserstoffsäuren sind beständig und krystallisiren mit 2 Molekülen Krystallwasser in hübschen rothen Nadeln; bei 110—112° entweicht dasselbe, doch nehmen die trockenen Salze leicht wieder Wasser auf. Das Platindoppelsalz ($M.HCl$)₂, $PtCl_4$ krystallisirt aus Alkohol in braunen Nadeln. Das Chromat ist in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich löslich und krystallisirt in langen, feinen, carmoisinrothen Nadeln.



Man kocht die eben beschriebene Imidoverbindung mit viel Wasser unter mehrmaligem Zusatz von etwas Schwefelsäure bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit nur noch wenig gefärbt ist und mit Ammoniak keinen Niederschlag der gelben Imidoverbindung mehr giebt. Man kann die rohe Imidoverbindung, wie sie durch Zersetzen des bromirten Zinndoppelsalzes mit Ammoniak gewonnen wird, benutzen, muss dann aber gegen Ende der Operation etwas Salzsäure zusetzen, um die Zinnverbindungen in Lösung zu bringen.

Zur Reinigung krystallisirt man das Bromamidonaphtochinon einige Mal aus verdünntem Alkohol um. Es bildet dann seidenglänzende intensiv orangefarbene Nadeln, welche bei 205° schmelzen und ohne sich zu zersetzen, sublimiren; der Dampf riecht eigenthümlich, chinonähnlich. Aus Benzol oder aus Eisessig krystallisirt die Verbindung in compacten Warzen und Krusten. Sie ist ganz indifferent, weder mit Säuren noch mit Alkalien entstehen Verbindungen, beim Kochen mit verdünntem Alkali geht sie unter Entwicklung von Ammoniak rasch in Lösung, es bildet sich Bromoxychinon.

Eine Acetylverbindung kann durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140° erhalten werden; sie krystallisirt in schwefelgelben Blättchen, welche bei 136—137° schmelzen. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird die Amidoverbindung zurückgebildet.



Die Darstellung gelingt am leichtesten, wenn man das Bromamido- α -Naphtochinonimid mit verdünnter Natronlauge kocht und von Zeit zu Zeit etwas Alkohol zufügt. Man lässt dann absetzen, giesst ab und kocht den Rückstand von Neuem mit verdünnter Natron-

lauge. Auf diese Weise gelingt es, die Bildung von Bromoxynaphtochinon fast ganz zu vermeiden.

Die alkalischen Flüssigkeiten werden mit Salzsäure angesäuert und der Niederschlag mit kalter Sodalösung behandelt, um etwa entstandenes Bromoxychinon auszuziehen.

Das Bromoximid ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und lässt sich daher schlecht umkrystallisiren, am besten eignet sich Alkohol oder Eisessig. Es bildet tief braunrothe feine glänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei etwa 265° liegt; eine genaue Bestimmung desselben lässt sich nicht ausführen, da schon bei 250° Dunkelfärbung eintritt.

Das Verhalten ist das eines Phenols; mit Basen bildet es Salze, vermag aber Kohlensäure nicht auszutreiben. Das Natriumsalz bildet rothe Nadeln, löst sich in wenig Wasser klar auf, zersetzt sich aber beim Stehen der Lösung; in alkalihaltigem Wasser ist es schwer löslich. Das Baryumsalz, Calciumsalz und die Salze der schweren Metalle sind wenig löslich und können leicht aus dem Natriumsalz dargestellt werden.

Die Acetylverbindung bildet haarfeine rothe, bei 270° schmelzende Nadelchen; von Natronlauge wird sie leicht verseift.

Das beschriebene Oximid ist identisch mit demjenigen, welches aus Brom- β -Naphtochinon mit Ammoniak entsteht.



Diese bereits von Diehl und Merz, sowie von Baltzer dargestellte Verbindung entsteht aus dem Bromamidonaphtochinon durch Kochen mit verdünntem Alkali, aus dem Bromoxynaphtochinonoximid am besten durch Kochen mit concentrirter Salzsäure, weniger gut durch Behandeln mit alkoholischer Natronlauge.

Es krystallisirt aus Essigsäure oder Alkohol in gelben Nadeln, welche bei 196.5° schmelzen. Durch Anilin wird es in das von Baltzer beschriebene Anilid übergeführt.

Dasselbe Bromoxynaphtochinon erhält man auch aus dem Brom- β -Naphtochinon durch Behandeln mit Alkali.

Die beschriebenen vier Verbindungen haben wir der Einwirkung von Brom unter verschiedenen Bedingungen unterworfen und dabei aus dem Bromamidonaphtochinonoximid und dem Bromoxynaphtochinonoximid das eingangs erwähnte Tribromid, $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Br}_3\text{NO}_2$, und das Dibromid, $\text{C}_9\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_2$, erhalten; aus dem Bromamidonaphtochinon und dem Bromoxynaphtochinon dagegen eine

Verbindung, $C_{10}H_5Br_2O_4$, welche sich durch ein eigenthümliches Verhalten auszeichnet; sie kann in die Verbindung, $C_9H_4Br_2O_2$, übergeführt werden.

Das Nähere darüber werden wir in einer zweiten Mittheilung bringen ¹⁾).

315. A. Marquardt: Ueber Wismuthalkyle.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

Von den Verbindungen des Wismuths mit den Alcoholradicalen war bis jetzt nur das Wismuthäthyl bekannt, das zuerst von Löwig²⁾ erhalten und später von Breed³⁾ und besonders von Dünhaupt⁴⁾ etwas näher charakterisirt wurde. Dass diese Verbindungen seitdem (1854) nicht weiter untersucht wurden, liegt im Wesentlichen wohl darin, dass einerseits die bisjetzt angewandte Methode — Einwirkung von Jodalkyl auf Wismuthkalium — eine mühevollen und umständliche war und andererseits die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen Schwierigkeiten voraussehen liessen. Von Hrn. Prof. Michaelis zur näheren Untersuchung der Wismuthalkyle veranlasst, war es deshalb zunächst mein Bestreben, eine einfache und glatte Methode zur Darstellung dieser Verbindungen zu finden. Der nächstliegende Weg, Einwirkung von Zinkalkyl auf Wismuthchlorid, war deswegen in dieser Form voraussichtlich nicht anwendbar, weil das Wismuthchlorid in indifferenten Lösungsmitteln, wie Aether, Benzol, Petroleumäther u. s. w. nicht löslich ist. Durch die Beobachtung, dass Wismuthbromid dagegen in Aether sehr leicht löslich ist, und eine solche Lösung sich glatt mit Zinkalkyl umsetzt, war die gesuchte Methode gefunden. Die Ausführung derselben entspricht im Wesentlichen der von A. W. Hofmann zur Darstellung von Phosphinen und Arsinen angewandten. In einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben, welcher mit dreifach durchbohrtem Kautschukstopfen verschlossen ist, lässt man langsam durch einen

¹⁾ Eine ausführliche Mittheilung wird C. Gerland in dem Journ. of the Chem. Soc. bringen.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 75, 355.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 82, 106 (1852).

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 92, 371 (1854).