

meinem Collegen Sanger begonnene Untersuchung des Verhaltens der beiden Dibrombernsteinsäuren gegen Kaliumpermanganat habe ich wieder aufgenommen und auch das Verhalten der Aether dieser Säuren gegen Silbersalze einbasischer Säuren geprüft. Ich hoffe, in Bälde an anderer Stelle die bei der Verfolgung der aufgezählten Reactionen gesammelten analytischen und experimentellen Daten ausführlich mittheilen zu können.

Bonn, den 27. November 1887.

658. Th. Zincke und C. Gerland: Ueber die Einwirkung von Brom auf Diamido- α -naphthol II.

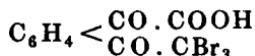
[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 2. December).

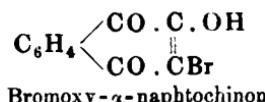
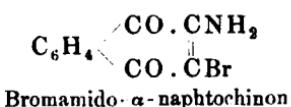
Wie wir bereits in unserer ersten Mittheilung¹⁾ angedeutet haben, sind die dort beschriebenen, aus dem Amido- α -naphthochinonimid (Diimidonaphthol) erhaltenen vier Verbindungen der Einwirkung von Brom unterworfen worden.

Wir hofften auf diese Weise, indem wir die Bildung von Zwischenproducten erwarteten, sowohl die Entstehung des Tribromids $C_{10}H_6Br_3NO_3$ aus dem Amidonaphthochinonimid als auch die des Dibromids $C_9H_4Br_2O_3$ aufklären zu können.

Für die Tribromverbindung haben wir auf Grund der glatten Spaltung derselben in Bromoform und Phthalimid die Formel: $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ C(NH) \end{smallmatrix} - CBr_3 > COOH$ angenommen, während uns für das Dibromid die Formel $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > CBr_2$ als die wahrscheinlichste erschien. Wir dachten uns dasselbe aus einem Zwischenproduct

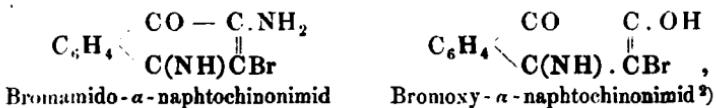


durch Abspaltung von Kohlensäure und Bromwasserstoff entstanden und hofften nun aus den beiden folgenden Verbindungen



¹⁾ Diese Berichte XX, 1510.

durch gemässigte Einwirkung von Brom¹⁾ zu diesem Zwischenprodukt zu gelangen. Andererseits erwarteten wir aus den Verbindungen:



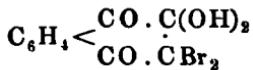
Zwischenprodukte zum Tribromid $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_3\text{NO}_3$ entstehen zu sehen, aus denen dann folgen konnte, ob die oben gegebene Formel die richtige sei oder ob nicht der Ausdruck $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{COOH} \\ \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{OH} \end{array}$ in Betracht gezogen werden müsse. Die Spaltung in Bromoform und Phtalimid ist auch bei dieser Auffassung verständlich; als erstes Produkt müsste dann



entstehen, welches in $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} > \text{NH}$ und HCOOH (CO und H_2O) zerfallen würde.

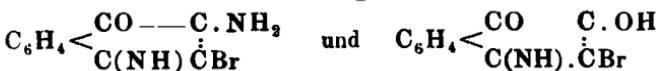
Die in der angegebenen Richtung angestellten Versuche haben diese Voraussetzungen zunächst nicht bestätigt, sie haben aber verschiedene interessante Resultate ergeben, so dass wir hoffen dürfen, die noch offenen Fragen ohne Schwierigkeit erledigen zu können.

Eine Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{COOH} \\ \text{CO} \cdot \text{CBr}_3 \end{array}$ entsteht in irgend erheblicher Menge weder aus dem Bromamido- α -naphthochinon noch aus dem Bromoxy- α -naphthochinon; beide Derivate liefern beim Behandeln mit Brom in essigsaurer Lösung als Hauptprodukt eine Dibromverbindung: $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_4$, welcher wir auf Grund des hernach zu besprechenden Verhaltens die Formel:



beilegen.

Aus den beiden Imidoverbindungen



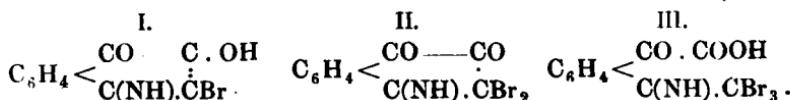
entsteht auch bei gemässigter Einwirkung des Broms als Haupt-

¹⁾ Bei der Darstellung des Tribromids $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_3\text{NO}_3$ und des Dibromids $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_2$ aus Amido- α -naphthochinonimid, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{C.NH}_2 \\ \parallel \\ \text{C}(\text{NH})\text{CH} \end{array}$ wurde stets mit einem grösseren Ueberschuss von Brom und bei höherer Temperatur gearbeitet (diese Berichte XVII, 720).

²⁾ In der ersten Mittheilung ist diese Verbindung aus versehen Bromoxy- α -naphthochinonoximid genannt worden.

product das mehrfach erwähnte Tribromid $C_{10}H_6Br_3NO_3$ neben beträchtlichen Mengen des Dibromids $C_9H_4Br_2O_2$; irgend welche Körper, welche als Zwischenprodukte hätten angesehen werden können, haben wir nicht beobachtet.

Für das Tribromid $C_{10}H_6Br_3NO_3$ wird somit die Formel: $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot COOH \\ C(NH) \cdot CBr_3 \end{matrix}$ wahrscheinlicher und die Bildung desselben aus dem Amido- α -naphthochinonimid: $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot CNH_2 \\ C(NH) \cdot CH \end{matrix}$ dürfte zunächst zu den gebromten Imidochinonen führen, welche sich dann weiter so umwandeln könnten, wie es die folgenden Formeln ausdrücken:



Verläuft in der That die Reaction so und kommt dem Tribromid wirklich die letztere Formel zu, so sollte auch in dem Dibromid $C_{10}H_6Br_2O_4$ unter dem Einfluss von Brom eine Sprengung des einen Kernes stattfinden und dasselbe in $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot COOH \\ CO \cdot CBr_3 \end{matrix}$ übergehen, was aber nicht der Fall ist. Daraus darf man vielleicht schliessen, dass die Bildung des Tribromids auf eine andere Weise zu Stande kommt; eine bei dem Dibromid $C_9H_4Br_2O_2$ gemachte Beobachtung lässt es sogar nicht unmöglich erscheinen, dass in der Verbindung überhaupt kein Atomcomplex CBr_3 vorkommt (vergl. unten).

Von der Annahme eines Zwischenproducts $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot CBr_3 \\ CO \cdot COOH \end{matrix}$, durch dessen Zersetzung sich das Dibromid $C_9H_4Br_2O_2$ ($C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > CBr_2$) bilden könne, muss also vorläufig abgesehen werden; die Muttersubstanz für das letztere dürfte indessen in dem Dibromid $C_{10}H_6Br_2O_4$ vorliegen, welches durch ähnliche Umwandlungen, wie sie von Zincke und Fröhlich bei den β -Naphthochinon-derivaten beobachtet worden sind, in die Verbindung $C_9H_4Br_2O_2$ übergehen kann. Wir kommen später auf diesen Punkt zurück.

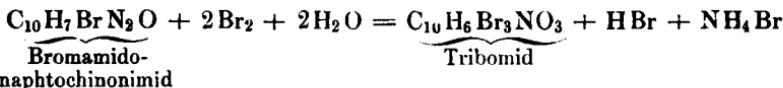
Das Verhalten des Dibromids $C_{10}H_6Br_2O_4$ hat uns dann noch zur Darstellung der entsprechenden Chlorverbindung, sowie der Chlorbromverbindung veranlasst, welche leicht aus Chlor- resp. Bromoxynaphthochinon dargestellt werden können.

I. Einwirkung von Brom auf Bromamido- α -naphthochinonimid und Bromoxy- α -naphthochinonimid.

Wie bei der Einwirkung von Brom auf eine heisse, wässrige Lösung des Amidonaphthochinonimids, so entstehen auch hier

als Hauptprodukte das Tribromid $C_{10}H_6Br_3NO_3$ und das Dibromid $C_9H_4Br_2O_2$. Die Einwirkung lässt man bei dem Bromamidonaphthochinonimid am besten in kalter essigsaurer oder salzsaurer Lösung vor sich gehen und behandelt das sich ausscheidende krystallische Reactionsproduct mit Chloroform, worin das Dibromid leicht löslich ist. Zur weiteren Reinigung krystallisiert man das Tribromid aus Toluol, Alkohol oder auch Salpetersäure (1.4) um, das Dibromid am besten zunächst aus Alkohol, dann aus Salpetersäure.

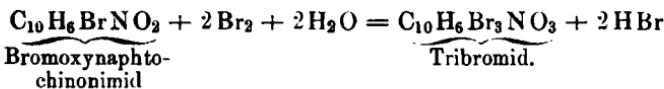
Bei einem quantitativ durchgeföhrten Versuch verbrauchten 3 g Bromamidonaphthochinonimid 1.4 ccm Brom und lieferten 2.5 g Tribromid, während sich nach der Gleichung:



1.3 ccm Brom und 5.1 g Tribromid berechnen, so dass also ein beträchtlicher Theil der angewendeten Substanz anderweitig verändert wird; im Wesentlichen entsteht aus diesem Theil das Dibromid $C_9H_4Br_2O_2$, jedenfalls aber nicht direct.

Was die Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen angeht, so stimmen unsere Beobachtungen mit den Angaben von Kronfeld ziemlich überein, den Schmelzpunkt des Dibromids fanden wir etwas höher, bei 176°.

Die Einwirkung von Brom auf das Bromoxynaphthochinonimid verläuft am besten bei Gegenwart von Wasser; als Hauptproduct entsteht das Tribromid nach der Gleichung:



Gleichzeitig bildet sich auch Dibromid, $C_9H_4B_2O_2$, neben kleineren Mengen einer dritten bromhaltigen Verbindung, welche bei 130° schmilzt.

Beide entstehen hier wahrscheinlich aus Bromoxynaphthochinon, in welches das Imid sehr leicht übergehen kann.

II. Einwirkung von Brom auf Bromamidonaphthochinon und Bromoxynaphthochinon.

Aus dem Bromamidonaphthochinon sind durch Einwirkung von Brom nicht weniger als vier verschiedene bromhaltige Körper erhalten, von denen jedoch nur einer in grösserer Menge auftritt, nämlich das Dibromid $C_{10}H_6Br_2O_4$, während die drei anderen in sehr geringen Quantitäten sich bilden; den einen konnten wir als Dibromid $C_9H_4B_2O_2$ identifizieren, die anderen sind vorläufig unberücksichtigt geblieben.

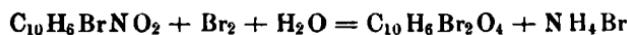
Zur Darstellung der Dibromverbindung $C_{10}H_6Br_2O_4$ suspendiert man das Bromamidonaphthochinon in 50prozentiger Essigsäure und fügt unter Umschütteln Brom hinzu, bis Lösung erfolgt; beim Stehen derselben scheiden sich bald feine, blassgelbe Nadeln in reichlicher Menge ab, welche am besten durch Umkristallisiren aus einem Gemisch von Essigsäure mit Salpetersäure von 1.2 specifischem Gewicht gereinigt werden. Anfangs benutzten wir Benzolbenzin, doch tritt bei Anwendung dieses Lösungsmittels leicht eine Zersetzung ein, indem sich Bromoxynaphthochinon (196.5 Schmp.) bildet.

Die Verbindung krystallisiert in schönen, mattweissen Nadeln, welche bei $114-115^{\circ}$ unter Gelbfärbung und Zersetzung schmelzen; sie ist in Alkohol, Chloroform, Benzol leicht löslich, weniger leicht in Benzin oder Ligroin, Alkali löst sie mit gelblicher Farbe, ohne dass Geruch nach einem gebromten Methan sich zeigt.

Die Analyse ergab:

	Gefunden				Ber. für $C_{10}H_6Br_2O_4$
	I.	II.	III.	IV.	
C	34.92	34.18	—	—	34.28 pCt.
H	2.15	2.19	—	—	1.71 ,
Br	—	—	44.94	45.00	45.71 ,

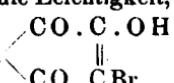
Die Bildung des Dibromids kann empirisch durch die Gleichung



ausgedrückt werden, wonach 1 Th. des Bromamidonaphthochinons 1.39 Th. des Dibromids hätte liefern müssen, während tatsächlich 1.13 Thl. erhalten wurden. Die Menge des verbrauchten Broms betrug aber fast immer doppelt soviel, als sich nach obiger Gleichung berechnet.

Ganz in derselben Weise wie Bromamidonaphthochinon verhält sich Bromoxynaphthochinon gegen Brom. In essigsaurer Lösung damit behandelt entsteht als Hauptprodukt das Dibromid $C_{10}H_6Br_2O_4$ neben kleinen Mengen der anderen oben erwähnten Körper.

Das Bromoxynaphthochinon ist nach verschiedenen Methoden leicht zugänglich und dürfte deshalb der geeignete Ausgangspunkt zur Darstellung der Verbindung $C_{10}H_6Br_2O_4$ sein.

Verhalten des Dibromids, $C_{10}H_6Br_2O_4$. Dasselbe ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher es in Bromoxy- α -naphtho-
chinon, C_6H_4  , übergeht; beim Erhitzen für sich, beim

Kochen mit Benzol, Toluol oder verdünntem Alkohol oder verdünntem Eisessig erfolgt dieser Uebergang, welcher durch die Gleichung



ausgedrückt werden kann.

Bei Abwesenheit von Wasser, so z. B. beim Kochen mit absolutem Alkohol oder Eisessig, ist die Verbindung beständiger, namentlich beständig bei Gegenwart von Salpetersäure.

In alkoholischer Lösung mit Anilin behandelt, entsteht die später erwähnte Anilinverbindung des Bromoxynaphthochinons.

Die Zersetzung beim Kochen mit Benzin oder Toluol tritt wohl nur in Folge der Erhöhung der Temperatur ein, während bei Anwesenheit von Wasser das letztere eine Rolle spielen kann.

Dass bei der Zersetzung thattsächlich unterbromige Säure auftritt, folgt daraus, dass beim Erhitzen des Dibromids über seinen Schmelzpunkt die auftretenden farblosen Gase blaues Lackmuspapier sofort bleichen, ohne dass Röthung sich bemerkbar macht. In Jodkaliumlösung gebracht bewirkt das Dibromid Ausscheidung von Jod.

Sehr rasch tritt Zersetzung beim Kochen der Verbindung mit Wasser ein; es entweicht Kohlensäure, während das Wasser von entstandener Bromwasserstoffsäure eine stark saure Reaction zeigt und ein anscheinend einheitlicher Körper in gelben, bei 150—152° schmelzenden Blättchen sich abscheidet. Dieselben sind ein Gemenge von Bromoxynaphthochinon (196.5°) und Dibromid $C_9H_4Br_2O_2$ (176°) und kann das erstere leicht mit verdünnter Sodalösung ausgezogen werden.

Beide Verbindungen entstehen augenscheinlich immer annähernd in demselben Verhältniss, da bei verschiedenen Versuchen die gleichen Blättchen erhalten wurden; es verlaufen hier jedenfalls zwei Reactionen nebeneinander, bei denen auch die unterbromige Säure, welche bei der Bildung des Bromoxynaphthochinons auftritt, eine Rolle spielt; wir kommen zum Schluss auf dieselbe zurück.

Ueberführung der Verbindung $C_{10}H_6Br_2O_4$ in Chloroxynaphthochinon. Als wir die Untersuchung dieses Dibromids begannen, haben wir dasselbe für eine wirkliche Säure gehalten, entsprechend der Formel $C_6H_4 ^{CO . COOH} _{CO . CHBr_3}$, welche den Uebergang in Bromoxynaphthochinon unter Abspaltung von unterbromiger Säure ebenfalls leicht verstehen lässt. Für das Vorhandensein von COOH schien uns damals auch das Auftreten von Kohlensäure beim Ansäuern der alkaliischen Lösung zu sprechen, während wir dasselbe jetzt auf eine Oxydation zurückführen.

Aus dem angegebenen Grunde wurde die Verbindung, um sie in Aether überzuführen, in methyl- und äthylalkoholischer Lösung mit

gasförmiger Salzsäure behandelt: in beiden Fällen resultierte ein und dasselbe Product, welches bei 215° schmolz, sich in kohlensaurem Natron mit rother Farbe löste und mit Anilin eine sehr schön kry stallisirende Verbindung gab, welche der aus dem gewöhnlichen **Bromoxy- α -naphthochinon erhaltenen in Aussehen und Verhalten durchaus glich; sie löste sich leicht in Alkali und aus der Lösung wurde die ursprüngliche Verbindung durch Säuren wieder ausgefällt. Der Schmelzpunkt der Anilinverbindung lag bei 183° , also fast 20° höher als der des bekannten Anilidobromoxynaphthochinons; wir glaubten demnach in dem bei 215° schmelzenden Körper ein isomeres **Bromoxy- α -naphthochinon** in Händen zu haben, eine Annahme, mit der die Ergebnisse der Analyse ausreichend in Einklang standen.**

Die Analyse ergab folgendes:

I. 0.1682 g lieferten nach Carius behandelt 0.1224 g vermeintliches AgBr.
II. 0.1670 g ebenso 0.1212 g AgBr.

Ber. für $C_{10}H_5BrO_3$	Gefunden		
	I.	II.	
Br 31.62	30.97	30.90 pCt.	

Zweifelhaft wurden wir aber, als die Analyse des gut krystallisirenden und sorgfältig gereinigten Anilids Zahlen ergab, welche in keiner Weise zu einem **Anilidobromnaphthochinon** passten.

I. 0.1954 g gaben 0.0956 g vermeintliches AgBr.
II. 0.1554 g gaben 0.0753 AgBr.
III. 0.3360 g gaben bei 16° und 747.5 mm 13.6 ccm Stickgas.

Berechnet	Gefunden		
	I.	II.	III.
Br 24.39	20.82	20.89	— pCt.
N 4.27	—	—	4.64 ,

Es drängte sich jetzt, da die bei 215° schmelzende Verbindung nur unter dem Einfluss von Salzsäure entstand, die Ueberzeugung auf, dass nichts anderes als gewöhnliches **Chloroxy- α -naphthochinon** vorlag. Die Analysen der Verbindung stimmen in der That damit überein; berechnet man das in obigen Analysen gefundene Halogensilber als Chlorsilber¹⁾, so ergiebt sich I. = 18.00, II. = 17.9 pCt., Zahlen welche ausreichend stimmen, wenn man daran denkt, dass das in der Filterasche befindliche Silber in Bromsilber verwandelt worden war und jetzt als Chlorsilber in Rechnung gezogen wird. Eine neue Analyse ergab 17.04 (0.161 g lieferten 0.1109 Chlorsilber), während sich 17.02 pCt. Chlor berechnen.

¹⁾ Beim Erhitzen im Chlorstrom blieb das Gewicht unverändert, es lag also Chlorsilber vor.

Auch die bei der Analyse der Anilidoverbindung gefundenen Zahlen stimmen auf Chlor berechnet ausreichend für ein Anilido-chlor- α -naphthochinon.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Cl	12.54	12.10	12.15 pCt.

In den Eigenschaften und dem Verhalten weicht dagegen unsere Verbindung von dem zuerst von Knapp und Schultz¹⁾, dann von Plagemann²⁾ untersuchten Anilidochlornaphthochinon in jeder Beziehung ab, während z. B. das letztere von Alkalien selbst in der Siedhitze nur langsam zerlegt wird, wird unsere Verbindung ebenso wie das von Baltzer³⁾ aus Bromoxynaphthochinon dargestellte Anilid von verdünntem kaltem Alkali sofort zerlegt; beiden Verbindungen muss demnach eine andere Constitution zukommen.

Das ist nun in der That der Fall; weder aus dem Chlor- noch aus dem Bromoxynaphthochinon lassen sich durch Kochen mit Anilin in alkoholischer oder essigsaurer Lösung Anilidoverbindungen darstellen; die entstehenden, grosse, gut ausgebildete, tiefrothe Prismen bildenden Körper sind Additionsproducte, also Salze jener Naphthochinonderivate; erst bei bedeutend höherer Temperatur bilden sich Anilidoverbindungen, aber auch dann nur in geringer Menge, so dass man dieselben aus dem Dichlor- resp. Dibromnaphthochinon darstellen muss⁴⁾.

Die oben erwähnte Verbindung muss also durch die Formel: $C_{10}H_5Cl(OH)O_2 \cdot C_6H_5NH_2$ ausgedrückt werden, welche verlangt: $Cl = 11.77$. $N = 4.64$ während die Analysen 12.10 und 12.15 Chlor neben 4.64 Stickstoff ergeben haben. Das Plus im Halogen wird auch hier wieder durch das Bromsilber der Filterasche verursacht.

Sehr leicht werden diese Additionsproducte auch durch Säuren zerlegt, sie nehmen sofort eine gelbe Farbe an; beim Erhitzen im Wasserstoffstrom entweicht schon bei 100° Anilin während sie im Capillarrohr ohne Zersetzung bis zum Schmelzen erhitzt werden können.

Was die Bildung des Chloroxynaphthochinons aus dem Dibromid $C_{10}H_6Br_2O_4$ angeht, so muss man annehmen, dass zunächst durch Zersetzung desselben Bromoxynaphthochinon entsteht, und dass dieses dann durch die Salzsäure in Chloroxynaphthochinon über-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 210, 189.

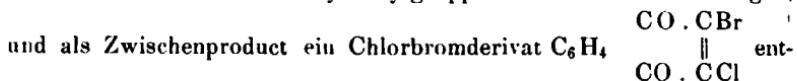
²⁾ Diese Berichte XV, 484.

³⁾ Diese Berichte XIV, 1902.

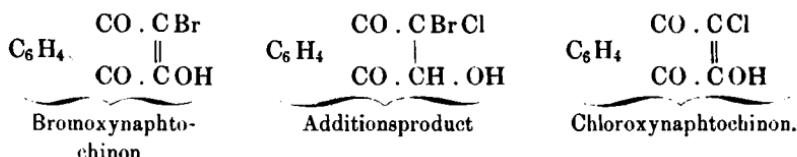
⁴⁾ Wir haben zum Vergleich aus dem Dibromnaphthochinon die Amido-verbindung dargestellt, dieselbe gleicht durchaus dem Amidochlornaphthochinon, schmilzt aber bei $185-186^\circ$.

geführt wird. In der That lässt sich, wie wir durch Versuche festgestellt haben, Bromoxynaphtochinon in alkoholischer Lösung durch Einleiten von Salzsäure vollständig in Chloroxynaphtochinon überführen¹⁾.

An einen directen Austausch von Chlor gegen Brom ist bei dieser Reaction natürlich nicht zu denken; man wird entweder annehmen müssen, dass die Hydroxylgruppe mit der Salzsäure reagirt,



steht, welches das Brom dann gegen Hydroxyl austauscht oder was viel wahrscheinlicher ist, eine Addition von Salzsäure und spätere Abspaltung von Bromwasserstoff annehmen, wie dieses die folgenden Formeln ausdrücken:



Derartige mehr oder weniger complicirte Anlagerungen und Abspaltungen kommen bei Chinonderivaten ohne Zweifel häufig vor und manche schwer verständliche Bildungsweisen einzelner Derivate werden sich so erklären lassen, unter anderem auch vielleicht die von Hantzsch nachgewiesene Bildung von *m*-Dichlordibromchinon aus *p*-Dichlorchinon.

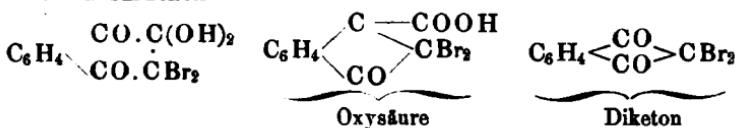
Einwirkung von Alkali auf die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_4$. In der Voraussetzung, die für diese Verbindung angenommene Formel

$$\text{C}_6\text{H}_4 \xrightarrow[\text{CO . CBr}_2]{\text{CO . C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}} \text{beweisen zu können, haben wir dieselbe der Einwirkung von Alkali unterworfen. Wir erwarteten ähnliche Reactionen, wie sie bei den } \beta\text{-Naphtochinonderivaten, zumal dem Trichlordiketohydranaphtalin, beobachtet worden sind, in welchem man ja auch an Stelle von CO die Gruppe } \text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{ annehmen kann, also zunächst die Bildung einer Oxysäure, aus welcher sich durch Oxy-}$$

1) Diese Ueberführung gelingt auch, wie Hr. Schoch gefunden, durch Kochen mit concentrir. Salzsäure. Hr. Schoch untersucht die Condensationsprodukte von Oxynaphtochinon mit Aldehyden und erhielt bei Anwendung von Bromal einen bei 194° schmelzenden Körper, welcher beim Kochen mit Salzsäure Chloroxynaphtochinon lieferte. Ersterer hat sich nun, was anfangs nicht recht glaublich erschien, als Bromoxynaphtochinon herausgestellt.

Th. Z.

dation ein Diketon sollte darstellen lassen, wie es die folgenden Formeln ausdrücken:



Das Diketon musste dann mit dem Dibromid $\text{C}_9\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_2$ identisch sein.

Bei Anwendung von Aetzalkalien verläuft die Reaction auch bei grösserer Verdünnung nicht sehr glatt; es wird in der alkoholischen Lösung Kohlensäure abgespalten und man erhält beim Ansäuern nur eine verhältnismässig kleine Menge eines krystallinischen Niederschages, welcher nach dem Reinigen durch kohlensaures Natron aus Benzolbenzin umkristallisiert wurde¹⁾.

Man erhält so kleine, fast farblose, bei $118-119^\circ$ schmelzende Blättchen oder Nadeln, welche sich mit braunrother Farbe in Soda lösen. Die Verbindung enthält nur noch 1 Atom Brom, wie sich aus der Analyse ergibt:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_5\text{BrO}_3$
Br	35.55	35.76 pCt.

sie wird wahrscheinlich durch die Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{CBr}$ oder $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \text{---} \text{CHBr} \end{array}$ ausgedrückt werden müssen.

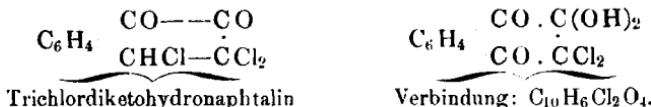
Bei Anwendung von Natriumcarbonat verläuft die Reaction glatter, doch haben wir die Oxysäure noch nicht genügend rein erhalten können. Dass dieselbe vorhanden ist, beweist die Oxydation der angesäuerten mit Soda dargestellten Lösung des Dibromids mit Chromsäure. Man erhält einen weissen, in glänzenden Blättchen krystallisirenden Körper, welcher bei 176° schmilzt und ohne Zweifel das Dibromid $\text{C}_9\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_2$ ist.

III. Einwirkung von Chlor resp. Brom auf Chloroxy-naphtochinon.

Die ungenügenden Resultate, welche die Untersuchung der Einwirkung von Alkali auf das Dibromderivat, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_4$, ergeben hat, haben uns veranlasst, das correspondirende Dichlorderivat, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_4$, und das Chlorbromderivat, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ClBrO}_4$, darzustellen und mit dem ersten zu vergleichen.

¹⁾ Beim Umkristallisiren verändert sich die Verbindung leicht und geht in eine höher schmelzende über.

Nach einigen vorläufigen Versuchen scheint in der That die Chlorverbindung glatte Reactionen zu zeigen und sich ähnlich zu verhalten, wie das Trichlordinketohydronaphthalin, mit welchem es auch ohne Frage in naher Beziehung steht.



Das Chlorbromderivat schliesst sich dagegen mehr an das oben beschriebene Dibromid an.

Die Darstellung der betreffenden Verbindung ist leicht; man löst das Chloroxy- α -naphthochinon in kalter Essigsäure und leitet Chlor ein oder setzt in ausreichender Menge Brom hinzu. Beim Verdunsten der Essigsäure oder beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich die Verbindungen ab und können durch Umkristallisiren leicht gereinigt werden.

Die Chlorbromverbindung lässt sich auch aus Bromoxy- α -naphthochinon durch Behandeln mit Chlor in essigsaurer Lösung erhalten.

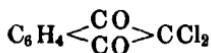
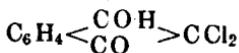
Das Dichlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_4$, kristallisiert in dicken, weissen Nadeln, welche bei 105° schmelzen; es wird am besten aus Benzol und Benzin umkristallisiert oder aus concentrirter Essigsäure, welcher man etwas Salpetersäure zusetzt.

Berechnet	Gefunden
C 45.97	45.00 pCt.
H 2.30	2.62 »
Cl 27.20	26.54 und 26.52 pCt.

Die Verbindung ist bedeutend beständiger als die Dibromverbindung, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird keine unterchlorige Säure frei, ein in das Röhrchen geschobener Streifen Lackmuspapier zeigt keine Spur von Entfärbung, sondern nur Röthung, so dass also Abspaltung von Salzsäure stattfindet. Beim Kochen mit Wasser geht das Dichlorid in Lösung, wobei das Wasser eine saure Reaction annimmt, Abscheidung von Chloroxynaphthochinon findet indessen nicht statt. Dieselbe tritt aber ein, sobald etwas Jodkalium zugesetzt wird, wodurch wahrscheinlich Abspaltung von unterchloriger Säure veranlasst wird. Mit Anilin in alkoholischer oder essigsaurer Lösung zusammengebracht, bildet sich kein Anilinsalz des Chloroxynaphthochinons.

In Alkali — auch in kohlensaurem — löst sich die Verbindung farblos auf, beim Ansäuern scheiden sich in reichlicher Menge kleine Krystallchen ab, welche sich farblos und ohne Zersetzung in kohlensaurem Natron lösen; sie schmelzen bei $128-129^\circ$. In verdünnter, essigsaurer Lösung mit Chromsäure oxydiert, liefern sie eine in Soda

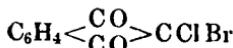
nicht lösliche, in kleinen glänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung, welche bei $124-125^{\circ}$ schmilzt. Wir vermuthen, dass dieselbe dem Dibromid, $C_9H_4Br_2O_2$, entspricht und würden demnach die Reactionen bei dem Chlorderivat anscheinend glatt verlaufen und zu den folgenden Verbindungen führen:



Das Chlorobromid, $C_{10}H_6ClBrO_4$, gleicht äusserlich dem Chlorderivat, es ist aber nicht so beständig und das Umkristallisiren muss daher vorsichtig ausgeführt werden. Der Schmelzpunkt der weissen Nadeln liegt bei $104-105^{\circ}$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Cl	11.62	11.51	11.46 pCt.
Br	26.18	25.95	25.82 ,

Beim Erhitzen über dem Schmelzpunkt spaltet sich unterbromige Säure ab; mit Anilin liefert es die Anilinverbindung des Chloroxynaphthochinons, beim Kochen mit Wasser entsteht ein Gemenge von Chloroxynaphthochinon und dem Chlorobromid, $C_9H_4ClBrO_2$, (Schmelzpunkt 147°), aus Jodkalium wird Jod frei gemacht. Von Alkali wird es gelöst, doch scheint die Reaction nicht ganz so glatt wie bei der Chlorverbindung zu verlaufen; die angesäuerte Lösung giebt oxydirte, bei 141° schmelzende Blättchen, welche wahrscheinlich identisch sind mit den oben erwähnten und durch:



ausgedrückt werden müssen.

IV. Einwirkung von Alkali auf das Dibromid, $C_9H_4Br_2O_2$.

Die bei der Einwirkung von Alkali auf die Verbindung $C_{10}H_6Br_2O_4$ gemachten Beobachtungen liessen es uns anfangs für nicht unmöglich erscheinen, dass hierbei vorübergehend die Verbindung $C_9H_4Br_2O_2$ auftreten könnte und ist deshalb auch diese Verbindung auf ihr Verhalten gegen Alkali untersucht worden.

Wir stellen das Wichtigste aus dieser Untersuchung hier kurz zusammen, behalten aber das Weitere über Verbindungen vom Typus $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > CX_2$ ¹⁾ einer späteren ausführlicheren Mittheilung vor.

¹⁾ Man kann diese Verbindungen, wie wir hier vorläufig mittheilen, ausser auf bereits angegebene Weise, leicht durch Einwirkung von $HClO$ oder $HBrO$ auf Chlor- oder Bromoxynaphthochinon resp. Oxynaph-

Das Dibromid, $C_9H_4Br_2O_2$, ist in kohlensaurem Natron unlöslich, in Aetznatron löst es sich orangefarben auf, wobei sich ein deutlicher Bromoformgeruch bemerkbar macht, was anfangs auf eine Verunreinigung mit etwas Tribromid zurückgeführt wurde. Man braucht indessen nur etwas grössere Mengen in Arbeit zu nehmen, um zu erkennen, dass eine Verunreinigung nicht der Grund sein kann. Beim Steben der Lösung setzen sich bald ölige Tropfen ab, welche nach dem Waschen mit Wasser durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und über Chlorcalcium getrocknet wurden.

Man erhält so ein farbloses, zwischen 150 und 160° siedendes Öl von intensivem Bromoformgeruch.

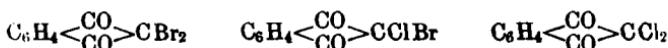
Die Dampfdichte wurde = 8.71 gefunden und der Bromgehalt in zwei Bestimmungen zu 95.61 und 95.45 pCt., während sich für Bromoform 8.76 Dampfdichte und 94.86 pCt. Brom berechnet. Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass aus dem Dibromid, $C_9H_4Br_2O_2$, durch Alkali wirklich Bromoform abgeschieden wird.

Säuert man die rothe alkalische Lösung an, so scheidet sich in geringer Menge ein röthlicher krystallinischer Niederschlag ab, welcher durch Lösen in Sodalösung und Wiederausfällen gereinigt werden kann; er schmilzt dann bei 113—114°, enthält auf 9 Kohlenstoffatome 1 Atom Brom und ist vielleicht identisch mit der Monobromverbindung, welche aus dem Bromid, $C_{10}H_6Br_2O_4$, erhalten worden ist.

Die saure Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt gab an diesen kleinen Quantitäten von Phtalsäure ab, von welchen eine grössere Menge auskristallisierte, als die ausgeschüttelte Lösung eingedampft wurde.

Das Hauptproduct der Einwirkung von Alkali ist demnach Phtalsäure, deren Bildung auf ein Zwischenproduct $C_6H_4<\begin{smallmatrix} CO \\ CO \\ COH \end{smallmatrix}>CBr_2H$ zurückgeführt werden kann, aus dem dann auch wohl das Monobromid entstanden sein muss.

chinon erhalten, also durch Zufügen der Halogene zu der Lösung der Oxy-naphthochinone in kohlensaurem Natron. Dargestellt haben wir auf diese Weise:



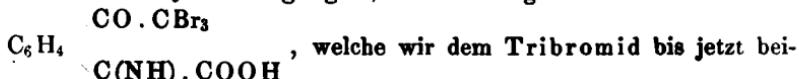
Die Reaction erfolgt unter Bildung von Zwischenproducten, vielleicht von Verbindungen $C_6H_4<\begin{smallmatrix} CO \\ CO \\ COOH \end{smallmatrix}>CBr_2H$, doch können wir darüber noch nichts bestimmtes sagen. Im Anschluss an diese Versuche ist dann auch die Einwirkung von $HClO$ auf verschiedene Phenole (Nitro- und Nitrosophenole etc.) in Angriff genommen.

Th. Zincke.

Durchaus räthselhaft ist aber die Bildung von Bromoform und möchten wir zunächst auf eine Erklärung der eintretenden Zersetzung Verzicht leisten, bis die Untersuchung der correspondirenden Chlor- und Bromchlorverbindung abgeschlossen ist.

Schlussbemerkungen.

Die bei der Untersuchung des Dibromids, $C_9H_4Br_2O_2$, erhaltenen Resultate sind jedenfalls geeignet, Zweifel bezüglich der Structurformel:



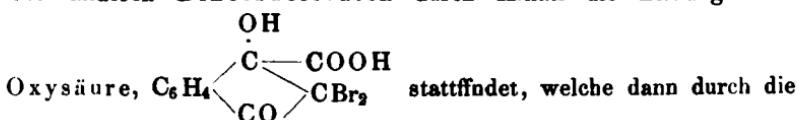
gelegt haben, hervorzurufen. Wenn eine Verbindung $C_9H_4Br_2O_2$ unter dem Einfluss von Alkali erhebliche Mengen von Bromoform geben kann, so wird das Auftreten dieses letzteren bei Zersetzung von Verbindungen durch Alkali nicht mehr als vollgültiger Beweis für das Vorhandensein der Atomgruppe, $CBrs$, gelten können. Die Spaltung des Tribromids verläuft allerdings sehr glatt, es entsteht kein anderer bromhaltiger Körper und ist das Vorhandensein jener Gruppe daher sehr wahrscheinlich. Die Untersuchung des Tribromids soll indessen wieder aufgenommen werden und sollen dabei namentlich die Aether, welche sich darstellen lassen müssen, falls eine Carboxylgruppe vorliegt, Berücksichtigung finden.

Was die Constitution des Dibromderivats, $C_{10}H_6Br_2O_4$ an-
geht, so betrachten wir dasselbe als C_6H_4  , leiten es also
von einem Hydronaphthalin ab und können es daher, wenn man
derartige Verbindungen, in welchen die Gruppe $C^{OH} _{OH} (CO, H_2O)
vorkommt, als Ketohydrate bezeichnet, Dibromtriketohydro-
naphthalinhydrat nennen.$

Die Annahme einer Gruppe $C(OH)_3$ in dem Dibromid dürfte wohl keine Bedenken erregen; im Laufe der letzten Zeit sind mehrfach Verbindungen bekannt geworden, in denen eine oder mehrere derartige Gruppen angenommen werden müssen, wir erinnern nur an die von Hantzsch und von Nietzki untersuchten Chinonderivate. Auch aus dem β -Naphtochinon haben Zincke und Frölich Verbindungen dargestellt, welche hierher gehören, so das Trichlor-diketohydronaphthalindihydrat, C_6H_4 $\begin{array}{c} C(OH)_3 \cdot C(OH)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CHCl \cdot CCl_3 \end{array}$, welches allerdings bedeutend beständiger ist als die Dibromverbindung $C_{10}H_6Br_2O_4$; Abspaltung von $HClO$ ist bei ersterem niemals beobachtet worden, auch aus Jodkalium wird kein Jod frei gemacht.

Wahrscheinlich kommt hier die Natur des Halogens in Betracht, das Dichlorlderivat, $C_{10}H_8Cl_2O_4$, spaltet ebenfalls kein $HClO$ ab, während das Chlorbromderivat, $C_{10}H_8ClBr_2O_4$, sich leicht zersetzt und Bromhydroxyl abgibt, doch zerlegt das erstere noch mit Leichtigkeit Jodkalium.

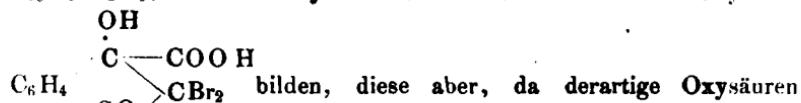
Die eigenthümliche Zersetzung des Dibromids, $C_{10}H_8Br_2O_4$, durch Wasser, wobei Bromwasserstoff und Kohlensäure abgespalten und neben Bromoxynaphthochinon das Dibromid, $C_9H_4Br_2O_2$, entsteht, lässt sich mit der gegebenen Formel leicht erklären; man muss annehmen, dass unter dem Einfluss von Wasser, ähnlich wie bei anderen Diketoderivaten durch Alkali die Bildung einer



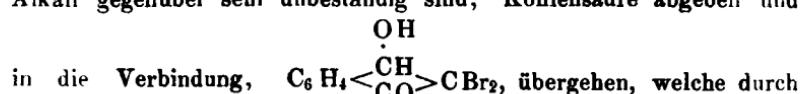
vorhandene unterbromige Säure sogleich zu Kohlensäure und dem Derivat, $C_9H_4Br_2O_2$, oxydiert wird. Für letzteres kommt man somit zu derselben Formel, welche wir schon früher gegeben haben, zu $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > CBr_2$; es ist Dibrom-*p*-diketohydrindonaphthen; die nötige unterbromige Säure entsteht natürlich aus einem anderen Theil des Dibromids, bei dessen Uebergang in Bromoxynaphthochinon und kann man sich von dem Vorhandensein derselben leicht durch Jodkalium überzeugen.

Auf diese Weise wird die stattfindende Reaction in Parallel gebracht mit der Bildung des Trichlorketohydrindonaphthen aus dem Trichlor-diketohydrindonaphthalin und fragt es sich nur, ob es möglich sein wird, jene Oxysäure zu isoliren; vielleicht gelingt es durch Zusatz von Jodkalium bei der Einwirkung von Wasser, wodurch die Wirkung der unterbromigen Säure unschädlich gemacht werden kann. Andernfalls hoffen wir mit Hülfe der Chlorverbindung zum Ziel zu kommen und die eintretenden Reactionen aufzuklären zu können.

Auch bei der Einwirkung von Alkali auf das Dibromid, $C_{10}H_8Br_2O_4$, wird sich jedenfalls in erster Linie die Oxysäure



Alkali gegenüber sehr unbeständig sind, Kohlensäure abgeben und



Abspaltung von Bromwasserstoff schliesslich $C_6H_4\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}\begin{array}{c} \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \end{array}\text{CBr}$ liefert, welches sich möglicherweise umlagert zu $C_6H_4\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \end{array}\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \end{array}\text{CHBr}$.

Bei Anwendung von kohlensaurem Natron tritt die Zersetzung der Oxsäure mehr in den Hintergrund und in Folge dessen kann durch Oxydation das zugehörige Diketon, die Verbindung $C_6H_4\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \end{array}\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \end{array}\text{CBr}_2$, gewonnen werden.

659. C. Liebermann: Ueber die Thiophenreaction mit nitrosehaltiger Schwefelsäure.

(Eingegangen am 1. December.)

In Heft XII, S. 2197 (Anmerk.) dieser Berichte theilen Claisen und Manasse beiläufig eine Reaction auf in Benzol enthaltene kleine Mengen Thiophen mit, welche so ausgeführt wird, dass man 10 bis 20 ccm des fraglichen Benzols mit einigen Tropfen Amylnitrit und etwas Schwefelsäure schüttelt, wodurch bei Anwesenheit von Thiophen eine tief violette Färbung hervorgerufen wird. Diese Reaction scheint mir im Wesentlichen auf diejenige hinauszulaufen, welche ich vor längerer Zeit zum Nachweis des Thiophens auffand, und die auf meinen Wunsch mein Freund Victor Meyer gelegentlich (diese Berichte XVI, 1473) in meinem Namen mitgetheilt hat. Bei letzterer Reaction wird das auf Thiophen zu prüfende Benzol mit nitrosehaltiger concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, welche sich bei vorhandenem Thiophengehalt schön blau färbt. Diese Reaction dürfte Claisen vielleicht wohl auch deshalb entgangen sein, weil sie eigenthümlicherweise in die Hand- und Lehrbücher von Beilstein, Fittig, v. Richter u. A. nicht übergegangen ist. Da die Reaction aber sehr schön, und jedenfalls ebenso scharf wie die übliche Isatinreaction ist, vor dieser aber den Vortheil hat, dass das Reagens überall leicht zur Hand ist, so möchte ich sie, zumal ich mich in letzter Zeit mit ihr etwas näher beschäftigt habe, hier mit einigen Worten in Erinnerung bringen.