

Hieraus wie aus der Menge des schliesslich vom Hydroxylamin stammenden Ammoniaks: 1.02 g aus 10 g Ferrocyanikalium und 10 g Hydroxylaminchlorhydrat, kann man berechnen, dass kein Umsatz von Blausäure mit Hydroxylamin unter obenstehenden Bedingungen erfolgt, sondern dass dieses Letztere Stickstoff, Ammoniak und ein Product der salpetrigen Säure, nämlich Nitroprussidsalz, liefert.

---

**350. Emil Fischer und Wilhelm Schmitz:  
Ueber Phenylbuttersäuren und ihre  $\alpha$ -Aminoderivate.**

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 12. Juni 1906; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Vor kurzem<sup>1)</sup> haben wir unter dem Namen  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -aminobuttersäure eine Substanz beschrieben, die wir mit Hilfe der Malonestersynthese aus dem vermeintlichen  $\omega$ -Chloräthylbenzol erhielten und die bei normalem Verlauf der Synthese die von uns angenommene Structur  $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot COOH$  haben musste. Bald darauf erschien eine Mittheilung der Hrn. Franz Knoop und Hans Hössli<sup>2)</sup>, in der eine Synthese der  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -aminobuttersäure aus der  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -ketobuttersäure durch Reduction des Oxims beschrieben wird.

Da diese Substanz ganz andere Eigenschaften besitzt wie unser Präparat, so glauben die Hrn. Knoop und Hössli, dass dem Letzteren eine andere Structur zuzuschreiben sei, weil vielleicht das verwendete Chloräthylbenzol nicht die angenommene Constitution besitze. Hr. Knoop hatte die Freundlichkeit, uns schon vorher privatim von seinem Resultat in Kenntniss zu setzen, und wir haben in Folge dessen unsere Versuche wieder aufgenommen, um die oben erwähnte Differenz aufzuklären. Da nach den Versuchen von Knoop und Hössli die Constitution ihrer  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -aminobuttersäure nicht zu bezweifeln war, so lag die Vermuthung nahe, dass unsere Verbindung das Phenyl nicht in der  $\gamma$ -, sondern in der  $\beta$ -Stellung enthalte.

Um dieses zu prüfen, haben wir zunächst die von uns beschriebene Phenäthylmalonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure in die entsprechende Phenylbuttersäure verwandelt und festgestellt, dass sie von der bekannten  $\gamma$ -Phenylbuttersäure verschieden ist. Zur Erklärung dieses Resultates konnte man an einen anormalen Verlauf der Malonestersynthese in diesem besonderen Falle denken. Es war

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 351 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 39, 1477 [1906].

möglich, dass aus  $\beta$ -Chloräthylbenzol,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ , bei der Behandlung mit Natriummalonester unter vorübergehender Abspaltung von Chlorwasserstoff und Addition der ungesättigten Verbindung an Natriummalonester der Ester  $CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$  entsteht. Allerdings hat schon Vorländer nachgewiesen<sup>1)</sup>, dass Styrol sich nicht mit Natriummalonester verbindet, aber trotzdem war der vorher angenommene Verlauf der Reaction doch nicht mit Sicherheit auszuschliessen. Wir haben deshalb das von Grignard<sup>2)</sup> dargestellte  $\beta$ -Bromäthylbenzol,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ , das nach der Synthese ein einheitliches Product ist und dessen Structur feststeht, mit Natriummalonester combinirt und dabei eine Reihe von Körpern bekommen, die mit den von uns aus dem Chloräthylbenzol erhaltenen isomer sind. Als Endproduct dieser Reihe entstand dieselbe  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -aminobuttersäure, welche von Knoop und Hössli beschrieben ist. Durch dieses Resultat wurde es in hohem Grade wahrscheinlich, dass das sogenannte  $\omega$ -Chloräthylbenzol kein einheitliches Product von der Formel  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$  sei.

Die Annahme dieser Structur beruht einerseits auf der Angabe von Fittig und Kiesow<sup>3)</sup>, dass das von ihnen entdeckte Chlorid durch Behandlung mit Cyankalium in Hydrozimmtsäure verwandelt werden kann, und andererseits auf der Beobachtung von Anschütz<sup>4)</sup>, dass aus demselben Chlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid Di-benzyl entsteht. Bei der Genauigkeit ihrer Angaben kann an der Richtigkeit kein Zweifel bestehen, aber es verdient doch hervorgehoben zu werden, dass über die Ausbeute in keinem Falle etwas gesagt ist. Fittig und Kiesow sagen nur, dass aus ihrem Chloräthylbenzol, welches allerdings bei gewöhnlichem Drucke destillirt war, neben der Hydrozimmtsäure keine Hydratropasäure entstehe und ziehen daraus den Schluss, dass ihr Phenyläthylchlorür ein einheitliches Product von der Formel  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$  sei. Später hat J. Schramm<sup>5)</sup> gezeigt, dass das aus Aethylbenzol und Chlor in der Kälte unter Mitwirkung des Sonnenlichtes entstandene Chlorderivat vorzugsweise die  $\alpha$ -Verbindung  $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_3$  ist, und dass auch in dem nach Fittig und Kiesow in der Siedehitze bereiteten Product  $\alpha$ -Verbindung enthalten ist, über deren Menge er sich allerdings nicht äussert.

Wir haben das Chloräthylbenzol in der Siedehitze aus käuflichem Aethylbenzol anfangs ohne Regulirung der Temperatur, später unter

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 320, 78 [1901].

<sup>2)</sup> Compt. rend. 138, 1049 [1904]; Bulletin 31, 419 [1904].

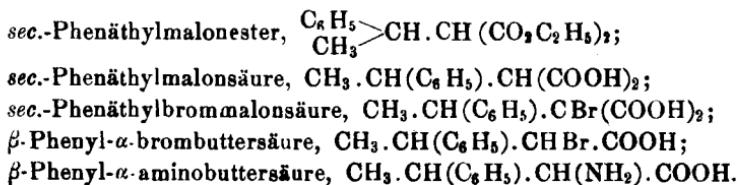
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 156, 245 [1870]. <sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 235, 329 [1886].

<sup>5)</sup> Monatsh. f. Chem. 8, 101 [1887]; diese Berichte 26, 1707 [1893].

Anwendung eines auf 150° erhitzten Oelbades an hellen wie auch an trüben Wintertagen bereitet und keinen sehr wesentlichen Unterschied bei der Combination mit Natriummalonester gefunden. Da die Ausbeute an Phenäthylmalonester 50 pCt. der Theorie und die Umwandlung des Esters in die reine Phenäthylmalonsäure 80 pCt. der Theorie betrug, so kommen wir zum Schluss, dass das von uns verwendete Chloräthylbenzol mindestens zur Hälfte, aber wahrscheinlich mehr  $\alpha$ -Chlorverbindung enthielt.

Um diese Rechnung zu prüfen, haben wir endlich noch das Chlorpräparat durch Kochen mit Kupfernitrat oxydirt und dabei grosse Mengen Acetophenon erhalten, welches durch das Semicarbazon identifiziert wurde. Aus der Menge des Letzteren berechnet sich die Ausbeute an Acetophenon zu 60 pCt. der Theorie, sodass man also wohl annehmen kann, dass unser Chloräthylbenzol zu wenigstens 60 pCt.  $\alpha$ -Verbindung war. Die Menge der  $\beta$ -Chlorverbindung können wir nicht beurtheilen, da für ihre Ermittlung eine genaue Methode fehlt. Ob bei der Bereitung des Präparates im Dunkeln andere Resultate erhalten werden, oder ob bei der von Fittig und Kiesow angewandten Destillation des Chloräthylbenzols unter gewöhnlichem Druck, die unter starker Zersetzung vor sich geht, die  $\alpha$ -Verbindung zerstört wird, haben wir nicht geprüft. Wir fassen die Ergebnisse unserer Versuche folgendermaassen zusammen:

1. Das in der üblichen Weise durch Einwirkung von Chlor auf siedendes Aethylbenzol bei Tageslicht dargestellte sogenannte  $\omega$ -Chloräthylbenzol enthält in überwiegender Menge das  $\alpha$ -Chloräthylbenzol,  $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_3$ .
2. Die Malonestersynthese verläuft auch bei den Halogenderivaten des Aethylbenzols in normaler Weise.
3. Die von uns aus Chloräthylbenzol dargestellten und früher beschriebenen Derivate der Malonsäure und Phenylbuttersäure sind wie folgt zu formuliren und zu benennen:



Was die Nomenklatur betrifft, so kann die früher angewandte Bezeichnung Phenyläthylmalonester zu Missverständnissen führen. Wir halten es deshalb für besser, »Phenäthyl« an Stelle von »Phenyläthyl« zu sagen und die beiden isomeren Phenäthyl-Radicale  $C_6H_5$ .

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2$ . und  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)$ . durch Zufügung von *primär* oder *secundär* zu unterscheiden<sup>1)</sup>:

*prim.*-Phenäthylmalonester,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ ;

*sec.*-Phenäthylmalonester,  $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{matrix} > \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ .

*prim.*-Phenäthylmalonester,  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ .

Für seine Bereitung diente als Ausgangsmaterial das von Grignard<sup>2)</sup> beschriebene  $\beta$ -Bromäthylbenzol. Ebenso wie beim Chlörid wurde auch hier der Natriummalonester im Ueberschuss ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) angewandt. Zu einer Lösung von 6.5 g Natrium in 90 ccm absolutem Alkohol wurden 45 g Malonsäureäthylester und 30 g  $\beta$ -Bromäthylbenzol zugegeben. Der Eintritt der Reaction macht sich sofort durch Erwärmung und Abscheidung von Bromnatrium bemerkbar. Man erhitzt noch 6 Stunden am Rückflusskühler, verdampft den grössten Theil des Alkohols, versetzt den Rückstand mit Wasser, extrahirt das Oel mit Aether, trocknet diesen mit Natriumsulfat und unterwirft den nach Verjagen des Aethers bleibenden Rückstand der Vacuumdestillation. Unter 16 mm Druck ging der allergrösste Theil zwischen 178° und 182° als farbloses, dickes Oel über. Die Ausbeute betrug 60 pCt. der Theorie. Das Präparat wurde nicht analysirt.

*prim.*-Phenäthylmalonsäure,  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOH})_2$ .

Zur Verseifung wurden 23 g Ester mit 25 ccm (2½ Mol. KOH) Kalilange vom spec. Gewicht 1.32 auf dem Wasserbade unter Umschütteln erwärmt, wobei nach wenigen Minuten klare Lösung eintrat. Die Verseifung ist nach 15—20 Minuten beendet. Die gut abgekühlte Lösung wird mit 40 ccm 5-fach Normal-Salzsäure durch allmählichen Zusatz übersättigt und mehrmals ausgeäthert. Beim Verdampfen des Aethers bleibt jetzt die *prim.*-Phenäthylmalonsäure krystallinisch zurück. Die Ausbeute betrug 16 g oder 88 pCt. der Theorie. Zur Analyse wurde aus heissem Benzol umkristallisiert und über Phosphorpentoxyd im Vacuum getrocknet.

0.1661 g Sbst.: 0.3863 g  $\text{CO}_2$ , 0.0888 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Ber. C 63.50, H 5.80.

Gef. » 63.43, » 5.99.

Die Säure schmilzt beim raschen Erhitzen im Capillarrohr gegen 130—131° (corr.) unter lebhafter Kohlensäureentwicklung. In Alkohol

<sup>1)</sup> Analog *prim.*-Butyl- und *sec.*-Butyl—.

<sup>2)</sup> a. a. O.

und heissem Wasser ist sie leicht löslich. Aus warmem Wasser kry-stallisiert sie beim Abkühlen in farblosen, kleinen, lanzettähnlichen Nadelchen, die meist zu Büscheln vereinigt sind. Aus heissem Benzol oder Toluol fällt sie ebenfalls in mikroskopisch kleinen Nadeln. Beim Erhitzen verwandelt sie sich in  $\gamma$ -Phenylbuttersäure.

Zu dem Zweck wurde sie zuerst im Oelbade bei  $140^{\circ}$  bis zur Beendigung der Gasentwicklung erwärmt und dann der Rückstand bei gewöhnlichem Druck destillirt. Das Destillat erstarrte sofort. Die Ausbeute betrug 88 pCt. der Theorie. Zur Analyse wurde aus warmem Benzol umkristallisiert und im Vacuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1515 g Sbst.: 0.4070 g  $\text{CO}_2$ , 0.1004 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Ber. C 73.20, H 7.3.

Gef. » 73.26, » 7.4.

Die Eigenschaften des Präparates entsprachen ganz den Angaben von Fittig und Shields<sup>1)</sup>. Der Schmelzpunkt der aus Benzol umkristallisierten Säure lag bei  $51^{\circ}$ . Aus warmem Wasser, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, fällt sie beim Erkalten in glänzenden Blättchen aus. Das Calciumsalz wurde durch Verdunsten der wässrigen Lösung in schönen, langen Nadeln erhalten. Seine kalt gesättigte, wässrige Lösung trübt sich nicht beim Erhitzen, wie das bei dem Calciumsalz der isomeren  $\beta$ -Phenylbuttersäure der Fall ist.

*prim.-Phenäthylbrommalonsäure,*  
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CBr}\cdot(\text{COOH})_2$ .

11 g *prim.-Phenäthylmalonsäure* werden in 110 ccm reinem Aether gelöst und mit 10 g Brom (1.2 Mol.) versetzt. Bei Tageslicht tritt sehr bald starke Entwicklung von Bromwasserstoff ein, und der grösste Theil des Broms verschwindet. Je nach der Temperatur lässt man  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde stehen, fügt dann Wasser und schweflige Säure bis zur Zersetzung des freien Broms hinzu, trocknet die ätherische Lösung mit Natriumsulfat und verdunstet den Aether, wobei die Bromverbindung krystallinisch zurückbleibt. Die Ausbeute betrug 90 pCt. der Theorie. Für die Analyse wurde einmal aus heissem Benzol umkristallisiert und im Vacuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1995 g Sbst.: 0.3380 g  $\text{CO}_2$ , 0.0726 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1648 g Sbst.: 0.1077 g AgBr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br}$ . Ber. C 46.0, H 3.80, Br 27.9.  
Gef. » 46.2, » 4.08, » 27.8.

Bei raschem Erhitzen im Capillarrohr schmilzt die Substanz gegen  $158^{\circ}$  (corr.) unter Kohlensäureentwicklung, also erheblich höher wie

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 288, 205 [1895].

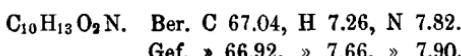
die secundäre Phenäthylbrommalonsäure (116 — 118°). In heissem Wasser ist sie leicht löslich und scheidet sich nach dem Erkalten ziemlich langsam in sehr feinen Nadeln ab. Sie ist in Aether und Alkohol sehr leicht, in kaltem Benzol oder Toluol ziemlich schwer löslich.

Um die Verbindung in die entsprechende  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -Brombuttersäure,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOH$ , überzuführen, wurden 7 g im Oelbade 10 Minuten auf 160—165° erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet war, und dann das dunkle Oel bei 0.5 mm Druck destillirt, wobei der grösste Theil gegen 150° übergang. Die Ausbeute betrug 5.3 g oder 86 pCt. der Theorie. Die Säure ist ein wenig gefärbtes dickes Oel, welches bisher nicht krystallisiert erhalten wurde. Sie ist in Wasser recht schwer, in Alkohol, Aether, Benzol, Petroläther leicht löslich. Analysirt wurde sie nicht.

$\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -aminobuttersäure,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ .

Wird die ölige  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -brombuttersäure in der 5-fachen Menge wässrigen Ammoniaks von 25 pCt. gelöst und im verschlossenen Rohr 3 Stunden auf 100° erhitzt, so ist schon ein erheblicher Theil der Aminosäure krystallinisch abgeschieden. Man verjagt das Ammoniak auf dem Wasserbade, wäscht die Krystallmasse mit wenig kaltem Wasser zur Entfernung des Bromammons und krystallisiert den Rückstand aus heissem Wasser unter Zusatz von wenig Thierkohle um. Die Ausbeute betrug 70 pCt. der Theorie, berechnet auf die angewandte ölige  $\gamma$ -Phenylbrombuttersäure.

0.1684 g Sbst.: 0.4132 g  $CO_2$ , 0.1153 g  $H_2O$  — 0.1604 g Sbst.: 11 ccm N (19°, 759 mm).



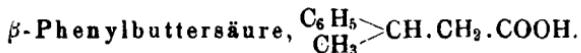
Die Eigenschaften des Productes entsprechen ganz den Angaben von Knoop und Hössli über die von ihnen auf einem anderen viel bequemeren Wege dargestellte Aminosäure.

Kupfersalz. Knoop und Hössli geben an, dass die wässrige Lösung ihrer Säure auffälligerweise weder Kupfercarbonat noch Kupferoxyd in nennenswerther Menge löse. Das liegt, wie wir festgestellt haben, an der äusserst geringen Löslichkeit des Kupfersalzes.

0.25 g Aminosäure wurden in 14 ccm  $1/10-n$ . Natronlauge und 14 ccm Wasser heiss gelöst und in der Siedehitze eine verdünnte Lösung von Kupfersulfat zugesetzt. Hierbei fiel das Kupfersalz sofort als flockiger, schwach blau gefärbter Niederschlag aus, der über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet wurde.

0.1487 g Sbst.: 0.0280 g  $CuO$ .

Ber. Cu 15.23. Gef. Cu 15.06.



Die früher beschriebene *sec.*-Phenäthylmalonsäure verliert beim Erhitzen auf 140—145° ziemlich rasch Koblensäure und die dabei gleichzeitig entstehende  $\beta$ -Phenylbuttersäure lässt sich durch Destillation reinigen. Der Siedepunkt liegt bei gewöhnlichem Druck ungefähr bei 270° und unter 16 mm ungefähr bei 160°. Für die genaue Bestimmung reichte unser Material nicht aus. Das dickflüssige, farblose Oel erstarre in der Kältemischung bei längerem Stehen. Es wurde aus sehr wenig Petroläther umkrystallisiert und für die Analyse über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1558 g Sbst.: 0.4183 g CO<sub>2</sub>, 0.1058 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.2, H 7.3.

Gef. » 73.2, » 7.6.

Der Schmelzpunkt des analysirten Präparates lag bei 38—39° (corr.). Die Säure ist in kochendem Wasser schwer löslich und kristallisiert daraus nach völligem Erkalten in sehr kleinen Nadeln. Aus Petroläther, worin sie in der Wärme sehr leicht löslich ist, krystallisiert sie beim Abkühlen in einer Kältemischung in wohl ausgebildeten kleinen Prismen

Von der isomeren  $\gamma$ -Phenylbuttersäure unterscheidet sie sich nicht allein durch den Schmelzpunkt, sondern auch besonders durch die Eigenschaften des Calciumsalzes. Zur Bereitung desselben wurden 0.4 g Säure mit Calciumcarbonat und ungefähr 30 ccm Wasser bis zur neutralen Reaction erwärmt und das Filtrat auf 6 ccm eingedampft, wobei sich schon in der Hitze starke Abscheidung des Calciumsalzes bemerkbar machte, die bei gewöhnlicher Temperatur zum allergrössten Theil wieder verschwand. Die klare, kalte Lösung trübte sich beim Erwärmen stark durch Abscheidung eines zähen Oels, das beim Erkalten wieder in Lösung ging. Die Lösung des Calciumsalzes gab mit Bleiacetat einen weissen, amorphen, zähen Niederschlag.

Das Silbersalz fällt aus der Lösung des Calcium- oder Ammoniak-Salzes durch Silbernitrat als farbloser, dichter Niederschlag, in dem man unter dem Mikroskop häufig äussert seine Nadelchen erkennt. Es löst sich in kochendem Wasser ziemlich schwer und scheidet sich aus dieser Lösung beim Eindampfen unter gerigem Druck in hübschen, kleinen Nadeln ab, die für die Analyse im Vacuum über Phosphorpentoxyd getrocknet wurden.

0.1260 g Sbst.: 0.0506 g Ag.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Ag. Ber. Ag 39.83. Gef. Ag 40.16.

#### Oxydation des Chloräthylbenzols.

Das für diese Versuche benutzte Chloräthylbenzol war durch Einleiten von Chlor in Aethylbenzol, das im Oelbade auf 145° erhitzt war, dargestellt. Es kochte bei 10 mm Druck zwischen 84—87°.

4 g des Chlorids wurden mit 40 ccm Wasser und 12 g krystallisirtem, wasserhaltigem Kupfernitrat 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Oel war dann chlorfrei, und gab mit fuchsin-schwefliger Säure keine Aldehyd-Reaction. Zur Isolirung des hierbei entstandenen Acetophenons wurde mit Wasserdampf destillirt und das übergehende Oel mit Aether aufgenommen. Das beim Verdampfen des Aethers zurückbleibende Keton wurde in der üblichen Weise in das Semicarbazon<sup>1)</sup> verwandelt. Die Ausbeute an letzterem betrug 3 g fast reinen Präparates.

0.1573 g Sbst.: 32.2 ccm N (17°, 759 mm).

$C_9H_{11}ON_3$ . Ber. N 23.73. Gef. N 23.78.

Wäre das angewandte Chloräthylbenzol ausschliesslich  $\alpha$ -Verbindung gewesen, und die Umwandlung in Acetophenon und Semicarbazon quantitativ verlaufen, so hätten nicht mehr als 5 g entstehen können. Unter der Voraussetzung, dass nur  $\alpha$ -Chloräthylbenzol bei der eben erwähnten Behandlung in Acetophenon übergeht, kann man aus dem Resultate auch schliessen, dass das von uns benutzte Präparat zum grossen Theile aus  $\alpha$ -Verbindung bestand.

**351. A. Eibner und M. Löbering: Ueber Chinonaphtalon.**  
(Mittheil. aus dem organ.-chem. Laborat. d. Kgl. Techn. Hochschule München.)

(Eingegangen am 18. Juni 1906.)

Zum Zwecke der Feststellung der Grenzen der Phtalonreaction wurde u. a. von dem Einen von uns vor ca. 2 Jahren das Chinonaphtalon dargestellt<sup>2)</sup>. Seine Eigenschaften wurden inzwischen genauer festgestellt. Wie zu erwarten war, sind die Reactionen dieser Verbindung nur graduell verschieden von jenen des Chinophthalons. Während bei der Einwirkung von Alkalien fast keine und von Brom nur geringe Unterschiede letzterem gegenüber bemerkt wurden, tritt die Reactionsfähigkeit gegen Amine fast ganz zurück. Es ist also die Ketonnatur des Chinonapthalons, obwohl es unzweifelhaft ein Indandion, wenig ausgeprägt. Chinophtalon liefert in guten Ausbeuten Anile und Hydrazone; einige Homologen sogar Dianile, worüber der Eine von uns in einiger Zeit näher berichten wird. Das Chinonaphtalon dagegen reagiert zwar mit Anilin unter Bildung einer dunkelrothen Verbindung; es gelang jedoch, da sie nur spurenweise zu entstehen scheint, nicht, sie zu isoliren. Das asymmetrische Chinonaphtalon (Naphthalidderivat) konnte nicht erhalten werden, wahrscheinlich, weil die Temperatur, bei welcher die Componenten auf einander einwirken, sehr hoch liegen (210°). Dagegen wurde

<sup>1)</sup> Stobbe, Ann. d. Chem. 308, 124.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 3611 [1904].