

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 Semicarbazon¹⁾ 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 α -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 α -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 α -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 dargestellt²⁾. Seine Eigenschaften wurden inzwischen genauer festgestellt. Wie zu erwarten war, sind die Reactionen dieser Verbindung nur graduell verschieden von jenen des Chinophtalons. 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 Chinonaphtalons, 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 reagirt 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 (Naphtalidderivat) konnte nicht erhalten werden, wahrscheinlich, weil die Temperatur, bei welcher die Componenten auf einander einwirken, sehr hoch liegen (210°). Dagegen wurde

¹⁾ Stobbe, Ann. d. Chem. 308, 124.

²⁾ Diese Berichte 37, 3611 [1904].

aus Naphtalimid und Chinaldin das *asymm.* Chinonaphtalin erhalten, dessen Formazylreaction ¹⁾ es unzweifelhaft als Naphtalidderivat charakterisiren. Wir lassen die experimentellen Daten folgen:

1. *symm.* Chinonaphtalon, erhalten durch Zusammenschmelzen (210°) molekularer Mengen von 1.8-Naphtalsäureanhydrid und Chinaldin mit sehr wenig geschmolzenem Chlorzink und 1½-stündiges Erhitzen auf 210°, bildet grünstichig gelbe, lange, verfilzte Nadeln. Schmp. 261°. Die Reinigung erfolgt nach der Patentvorschrift No. 158761 über die Natriumverbindung. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol, Benzol, Petroläther und Ligroin.

0.1294 g Sbst.: 0.3882 g CO₂, 0.0472 g H₂O. — 0.1518 g Sbst.: 0.4540 g CO₂, 0.0571 g H₂O. — 0.2134 g Sbst.: 8.5 ccm N (20°, 726 mm). — 0.2558 g Sbst.: 10.6 ccm N (19°, 704 mm).

C₂₂H₁₃O₂N. Ber. C 81.73, H 4.03, N 4.33.
Gef. » 81.83, 81.57, » 4.08, 4.18, » 4.35, 4.40.

2. Chinonaphtalonnatrium. Der Farbstoff wird in Alkohol suspendirt und Natrium eingetragen. Die nach Auflösung des Metalles erhaltene orangerothe Lösung wird mit wenig heissem Wasser versetzt. Beim Erkalten krystallisirt die Natriumverbindung in gelbrothen, büschelförmig gruppirten Nadeln aus, die mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet werden.

0.2402 g Sbst.: 0.0491 g Na₂SO₄. — 0.2473 g Sbst.: 0.496 g Na₂SO₄.
C₂₂H₁₂NO₂Na. Ber. Na 6.66. Gef. Na 6.63, 6.51.

Die Rückverwandlung in Chinonaphtalon erfolgt, wie beim Chinonaphtalonnatrium, durch viel Wasser oder verdünnte Mineralsäuren.

3. Bromderivate des Chinonaphtalons. a) Tetrabromderivat. Die Bildung dieser Verbindung ist mit ähnlichen Schwierigkeiten verbunden, wie jene des Chinophtalontetrabromids. Es bildet sich auch beim Arbeiten in Chloroformlösung zunächst ein Gemenge von Monobromderivat und bromwasserstoffsaurem Salz. Man gelangt wie folgt zum Ziele: Zu einer Lösung von 1.5 g Farbstoff in 100 ccm Chloroform werden bei 50—60° 2 ccm Brom in 20 ccm Chloroform auf einmal gegeben. Die klar bleibende Lösung setzt nach kurzer Zeit kleine, glänzende, orangegelbe Blättchen in grosser Menge ab. Schmp. 239° unter Bromabgabe. Umkrystallisiren aus Chloroform ist ohne Zersetzung nicht möglich.

0.0761 g Sbst.: 0.0900 g AgBr. — 0.1871 g Sbst.: 0.2242 g AgBr.
C₂₂H₁₂O₂NBr₄. Ber. Br 49.84. Gef. Br 50.33, 51.00.

¹⁾ Diese Berichte 37, 3014 [1904].

Die Verbindung besitzt alle Eigenschaften eines Perbromides. Vom Chinophtalontetrabromid von A. Eibner und H. Merkel¹⁾ unterscheidet es sich dadurch, dass auch das an Stelle des Methinwasserstoffes befindliche Bromatom äusserst labil gebunden ist, sodass aus ihm durch Alkohol, Wasser, Ammoniak etc. nicht wie dort das Monobromsubstitutionsproduct in guter Ausbeute erhalten wird, sondern alles Brom entfernt und Chinonaphtalon regeneriert wird.

b) Hexabromderivat²⁾. Der bei langsamer Zugabe von Brom zu einer kalten Chloroformlösung des Farbstoffes erhaltene Brei des Gemisches von Monobromderivat und bromwasserstoffsaurem Salz löst sich bei weiterer Zugabe von elementarem Brom klar auf. Aus der dunkelbraunrothen Lösung krystallisiren bei 40° nach einigen Stunden gelbbraune, lange, verfilzte Nadeln, die nach einiger Zeit wieder verschwinden. An ihrer Stelle scheiden sich allmählich gut ausgebildete, rothbraune, durchsichtige Prismen mit violettem Flächenschimmer ab. Die Substanz wird im verschlossenen Rohre zur Analyse abgewogen.

0.2543 g Sbst.: 0.3588 g AgBr. — 0.2195 g Sbst.: 0.3080 g AgBr.

$C_{22}H_{12}O_2NBr_6$. Ber. Br 59.85. Gef. Br 60.04, 59.71.

Dieses Perbromid wird durch Alkohol und Stehen über Kalk bezw. im Dampfschranke nicht vollkommen entbromt. Im letzteren Falle erhält man einen hellorangelgelben Rückstand, der nur geringe Stickstoffentwicklung mit Ammoniak zeigt. Beim Erhitzen mit Wasser bis zur Entfernung des entbundenen Broms erhält man weisse, bald gelb werdende, bromhaltige Blättchen, die offenbar das Monobromsubstitutionsproduct darstellen. Beim Versuche, sie zur Analyse umzukrystallisiren, erhält man Chinonaphtalon.

4. *asymm.* Chinonaphtalin. 5 g Naphtalimid, nach Jaubert³⁾ dargestellt werden allmählich in ein auf 130° erhitztes Gemenge von 3.5 g Chinaldin und 1 g pulverisirtem, geschmolzenem Chlorzink eingetragen. Nach 2-stündigem Erhitzen auf 180° wird die dunkelrothgelbe Schmelze gepulvert und in warme, concentrirte Schwefelsäure eingetragen. Die erhaltene, rothe Lösung wird in viel kaltes Wasser gegossen. Das ausgeschiedene, rothbraune Sulfat wird mit Natronlange zerlegt; das erhaltene, rothgelbe Pulver in siedendem Chloroform gelöst, und die filtrirte Lösung mit Aether bis zur Trübung versetzt. Nach einiger Zeit erhält man orangerothe, lange Nadeln vom Schmp. 235°. Das Phtalin ist in Alkohol, Aether und Ligroïn schwer löslich.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1656 [1902].

²⁾ Diese Berichte 35, 1661 [1902].

³⁾ Diese Berichte 28, 360 [1895].

0.2046 g Sbst.: 0.6141 g CO₂, 0.0809 g H₂O. — 0.2530 g Sbst.: 0.7598 g CO₂, 0.0985 g H₂O. — 0.1534 g Sbst.: 12 ccm N (18°, 730 mm). — 0.2305 g Sbst.: 18.2 ccm N (20°, 726 mm).

C₂₂H₁₄ON₂. Ber. C 81.99, H 4.35, N 8.70.
Gef. » 81.87, 81.92, » 4.43, 4.35, » 8.67, 8.62.

Versetzt man die Chloroformlösung des Chinonaphtalins mit Brom in Chloroform, so bilden sich hellbraune Nadeln eines Bromderivates; löst man dieses in Natronlauge und setzt Diazoniumchloridlösung zu, so entsteht ein blutrother Niederschlag. Diese Reaction ist völlig analog jener des *asymm.* Chinophtalins mit denselben Reagentien und rührt, wie hier, von der Bildung von Chinolylformazyl her¹⁾. Das Chinonaphtalin aus Naphtalimid hat also asymmetrische Structur. Das symmetrische konnte bis jetzt nicht erhalten werden.

A n h a n g :

Verhalten der *symm.* bezw. *asymm.* Chinophtalone und Chinophtaline gegen Permanganat.

Nach den bekannten Untersuchungen von A. von Baeyer über das Verhalten ungesättigter Kohlenstoffverbindungen gegen Permanganat durfte man erwarten, dass sich die Unterschiede in der Constitution der *symm.* und *asymm.* Chinophtalone bezw. Chinophtaline auch bei Anwendung dieses Reagens erkennen lassen würden. Dies ist thatsächlich der Fall. Als Lösungsmittel wurde anfangs Benzol, später nach Sachs²⁾ reines Aceton angewandt. Am auffallendsten sind diese Unterschiede in den Erscheinungen bei Weglassung der Soda. Lösungen von *asymm.* Chinophtalon, Chinophtalin und Chinonaphtalin färben das Permanganat momentan weinroth. Ersteres reducirt dasselbe in wenigen Minuten, die beiden Letzten in etwas längerer Zeit zu Braunstein. *Symm.* Chinophtalon und Chinonaphtalon dagegen färben das Permanganat zunächst nur feuerroth. Diese Farbe bleibt innerhalb zwei Stunden unverändert und widersteht auch kurzem Erhitzen. Bei Anwendung von Soda wird auch die Oxydation der symmetrischen Verbindungen beschleunigt.

¹⁾ Vergl. A. Eibner und K. Hofmann, diese Berichte 37, 3022 [1904].

²⁾ Diese Berichte 34, 497 [1901]. Ueber die Anwendung von Essigester als Lösungsmittel bei dieser Reaction vergl. A. Ginsberg, diese Berichte 36, 2708 [1903].