

der Bisulfatlauge, sowie auch durch das unnötig lange Kochen mit derselben neue Momente hereingebracht hat, welche geeignet sind, die primären Vorgänge zu verdunkeln und das Studium der Reaktion zu erschweren.

Wie man sieht, hat die vorliegende Untersuchung nichts prinzipiell Neues erbracht. Ich habe mich aber noch einmal zur Publikation entschlossen und die vielen ungenauen und haltlosen Angaben Molinaris berichtigt, um zu verhindern, daß dieselben womöglich, wenn ich schweige, als von mir anerkannt, betrachtet werden. Künftighin werde ich indessen kaum mehr auf etwaige Entgegnungen Molinaris eingehen, denn die Mühe der Nachprüfung steht mit dem Wert der wissenschaftlichen Ergebnisse in keinem Verhältnis. Da die Ozon-Methode sich jetzt allmählich auch in anderen Laboratorien einzubürgern beginnt, werden die Herren Kollegen ja bald selbst sehen, welche Angaben die zuverlässigeren sind.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. Ludwig Tank, danke ich für die Ausführung zahlreicher Kontrollversuche bei dieser Arbeit herzlich.

64. Hugo Voswinckel: Studien in der Naphthacen-Reihe.

[Zweite Mitteilung.]¹⁾

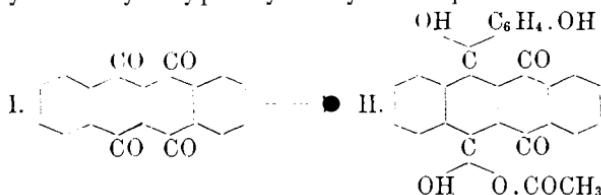
(Eingegangen am 16. Dezember 1908.)

In eigenartiger Weise verläuft die

Einwirkung von Naphthacendichinon (Formel I) auf Phenole.

Es entstehen hierbei Substanzen, welche allem Anschein nach zum Teil in die Klasse der noch wenig untersuchten »Ketohydrate« gehören, und wegen ihrer, wenn auch schwachen tinktoriellen Eigenschaften ein gewisses Interesse hervorrufen.

Dioxy-acetoxy-oxyphenyl-dihydro-naphthacen-chinon,



Erwärmt man Naphthacen-chinon (Formel I) mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Phenol, der zehnfachen Menge Eisessig

¹⁾ Erste Mitteilung, diese Berichte 38, 4015 [1905].

und etwas konzentrierter Schwefelsäure, ca. 0.5 g pro g Chinon, etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade, so verwandeln sich die am Boden liegenden braunen Blättchen des Chinons unter vorübergehender Lösung allmählich in ein lehmfarbenes Krystallpulver. Dieses, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, ergibt, aus Nitrobenzol umkrystallisiert, hellgelbe, durchscheinende Prismen vom Schmp. 285°. Ausbeute 130 % statt 167 vom angewandten Naphthacendichinon.

0.1912 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.5310 g CO₂, 0.0676 g H₂O.

C₁₈H₈O₄.C₆H₆O.C₂H₄O₂. Ber. C 70.59, H 4.07.

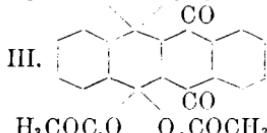
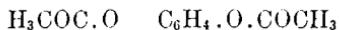
Gef. » 70.98, » 3.93.

Hieraus läßt sich der Zusammentritt von 1 Molekül Naphthacendichinon, 1 Molekül Phenol und 1 Molekül Essigsäure vermuten.

Der Phenolrest ist so fest gebunden, daß er weder durch Kochen mit Säuren oder Alkalien, noch durch alkalische Reduktionsmittel, welche das Naphthacendichinon, sowie das zugehörige Chinhedron (s. w. u.) leicht in das charakteristische Oxynaphthacenchinon verwandeln, entfernt werden kann. Selbst nach längerer, bis zur Zerstörung der Substanz gehenden Einwirkung dieser Reagenzien war im Dampfdestillat kein Phenol nachzuweisen. Die Acetylgruppe läßt sich dagegen leicht abspalten. Diesem Befunde trägt die Formel II einstweilen am besten Rechnung. Sie stellt ein Naphthacendichinondihydrat dar, in dem eine Hydroxylgruppe durch den Phenolrest ersetzt und eine weitere acetyliert ist.

Diese Formel weist, wie man sieht, neu entstandene Hydroxyle auf, deren Nachweis eine nicht unerhebliche Stütze für ihre Richtigkeit abzugeben geeignet ist. Es wurde daher alsbald zur Acetylierung geschritten.

Tris-acetoxy-acetoxyphenyl-dihydronaphthacenchinon,



2 g Substanz, bei 110° getrocknet, wurden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid unter Zugabe von etwas frisch geschmolzenem Chlorzink ca. 20—30 Minuten zum Sieden erhitzt. Es tritt zunächst Lösung und alsdann Ausscheidung eines gelblichen Krystallpulvers ein, welches sich beim Erkalten und nach einem Stehen noch vermehrt. Es wurde abfiltriert, in siedendem Chloroform, worin es schwer löslich ist, auf-

genommen und mit etwas Ligroin versetzt, worauf sich hellgelbe Kry-ställchen vom Schmp. 283° abschieden. Ausbeute 2 g.

0.1808 g Sbst.: 0.4674 g CO₂, 0.0708 g H₂O.

C₃₂H₂₄O₁₀. Ber. C 67.61, H 4.23.

Gef. » 67.67, » 4.18.

Hiernach hat die Substanz drei Acetylgruppen aufgenommen, was mit Formel II in Einklang steht und zu der vorstehenden Formel III führt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit rotvioletter Farbe, die beim Erwärmen in stahlblau übergeht. In kaustischen Alkalien ist sie in der Kälte unlöslich.

Einwirkung von Natronlauge auf Dioxy-acetoxy-oxyphenyl-dihydronaphthacenchinon (Formel I).

In verdünnten Alkalien löst sich das Dioxy-acetoxy-oxyphenyl-dihydronaphthacenchinon mit braunvioletter Farbe. Säuert man eine derartige Lösung mit Mineralsäure an, so fallen orangefarbene Flocken aus, die aus einem Gemisch von drei verschiedenen Substanzen bestehen, deren Trennung zunächst nicht unerhebliche Schwierigkeiten machte. Diese Substanzen stehen allem Anschein nach in den im Nachstehenden näher erörterten Beziehungen zu dem Ausgangsprodukt (Formel II) und zu einander.

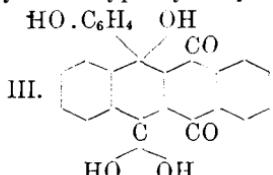
Sie zeigen die Bruttoformeln:

1. C₂₄H₁₆O₅ (Schmp. 190°); 2. C₂₄H₁₈O₇ (Schmp. 170°) und
3. C₂₄H₁₆O₅ (Schmp. 174°).

Mit konzentrierter Schwefelsäure geben sie sehr charakteristische Farbreaktionen: 1. violett, beim Erwärmen stahlblau, 2. olivgrün, 3. rein blau.

2 und 3 sind in Benzol leicht löslich und konnten mittels dieses Lösungsmittels von 1, welches sehr schwer löslich ist, getrennt werden. 2 gab sich als eine Carbonsäure zu erkennen und konnte mittels des Calciumsalzes von 3 getrennt werden.

Trioxy-oxyphenyl-dihydronaphthacenchinon,
(Ketohydrat des Oxy-keto-oxyphenyl-dihydronaphthacenchinons),



10g Dioxy-acetoxy-oxyphenyl-dihydro-naphthacenchinon (Formel II) wurden in Wasser suspendiert und mit etwas Natronlauge versetzt. Die

entstehende dunkelbraunviolette Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, der sofort ausfallende orangefarbene Niederschlag wurde gut ausgewaschen, auf Ton gestrichen, zunächst im Vakuum und sodann bei 90° getrocknet. Die dunkle, vollständig zusammengeschmolzene Masse wurde gepulvert und das sich ergebende orangefarbene Krystallpulver im Soxlethapparat mit Benzol extrahiert. Als Rückstand blieb ein hellgelbes Krystallpulver, welches aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurde. Die so erhaltenen gelben Prismen zeigen den Schmelzpunkt 190°, lösen sich in kohlensauren Alkalien mit violetter, in kaustischen Alkalien mit braunroter, in Ammoniak mit blauvioletter, in Barytwasser mit kirschroter und in Kalkwasser mit rein blauer Farbe. Der Körper ist übrigens in Benzol nicht ganz unlöslich. Ein kleiner Teil geht daher in den Benzolextrakt über, scheidet sich aber beim Erkalten sofort ab.

Er färbt Seide mit goldgelben, Wolle mit orangefarbenen Tönen an und besitzt außerdem eine, wenn auch schwache, beizenziehende Kraft. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit rotvioletter Farbe, die beim Erwärmen in stahlblau umschlägt.

0.1418 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.3762 g CO₂, 0.0547 g H₂O.

C₂₄H₁₆O₆. Ber. C 72.00, H 4.00.

Gef. » 72.00, » 4.29.

Die Substanz kann demnach aus dem Ausgangsprodukt (Formel II) durch Abspaltung der Acetylgruppe entstanden gedacht werden.

Bei der Acetylierung mittels Essigsäureanhydrid und einer Spur Chlorzink ergab die Substanz ein krystallinisches Acetat, welches in allen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Aus siedendem Eisessig umkristallisiert, stellt es ein farbloses Krystallpulver vom Schmp. 285° dar, dessen Analyse auf die Aufnahme von nur einer Acetylgruppe hindeutet.

0.1752 g Sbst.: 0.4542 g CO₂, 0.0655 g H₂O.

C₂₆H₁₈O₇. Ber. C 70.59, H 4.16.

Gef. » 70.71, » 4.15.

Durch Behandlung mit Alkalien ließ sich die ursprüngliche Substanz nicht regenerieren. Es scheint demnach eine weitgehende Umlagerung eingetreten zu sein.

2. Der vorstehend erwähnte Benzolextrakt wurde mit Ligroin versetzt, worauf ein dunkelorangefarbenes Pulver ausfiel. Dieses wurde mit Calciumcarbonat und Wasser auf dem Wasserbade digeriert, wobei ein Teil mit roter Farbe in Lösung ging. Die so erhaltene Lösung eines Calciumsalzes wurde von der unangegriffenen Substanz getrennt und mit Salzsäure angesäuert. Es fiel in dunkelorangefarbene Flocken aus, die allen Versuchen, sie aus Lösungen krystallisch abzuscheiden, widerstanden. Es fallen entweder wieder Flocken oder

allmählich zu amorphen Massen erstarrende Ölträpfchen aus. Trocknet man diese aber im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz und erwärmt sie alsdann sehr langsam auf 80°, so geben sie 1/2 Mol. Wasser ab und erlangen ein vollkommen krystallinisches Gefüge. Sie schmelzen nunmehr sehr unscharf gegen 130°.

0.1811 g Sbst.: 0.4591 g CO₂, 0.0685 g H₂O. — 0.3825 g Sbst.: 0.0090 Gewichtsteile.

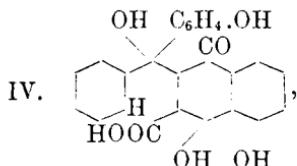
C₂₄H₁₈O₇. Ber. C 68.90, II 4.30.

Gef. » 69.13, » 4.20.

C₂₄H₁₈O₇ + 1/2 aq. Ber. H₂O 2.11. Gef. H₂O 2.35.

In kohlensauren und kaustischen Alkalien sowie in alkalischen Erden löst sich die Substanz mit braunroter, in Ammoniak mit tief violetter, in konzentrierter Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe.

Aus der Muttersubstanz (Formel II) ist sie demnach unter Abspaltung der Acetylgruppe, Aufnahme von 1 Mol. Wasser und Bildung einer Carboxylgruppe entstanden, was zu der Annahme einer Bingsspaltung im Sinne der nachstehenden Formel IV führt:



worin der Chinonring, welcher aufgespalten, sowie die Stelle, an der die Aufspaltung stattgefunden hat, einstweilen willkürlich angenommen ist.

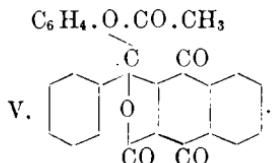
Wurde die vorsichtig getrocknete Substanz (Formel IV) mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink zehn Minuten gekocht, so schieden sich beim Erkalten Krystalle ab, die, aus siedendem Eisessig umkristallisiert, rhombenförmige, goldgelbe Plättchen vom Schmp. 266° ergaben.

0.1340 g Sbst.: 0.3590 g CO₂, 0.0444 g H₂O.

C₂₆H₁₆O₆. Ber. C 73.58, H 3.77.

Gef. » 73.07, » 3.68.

Die Muttersubstanz hat demnach 2 Mol. Wasser abgespalten und eine Acetylgruppe aufgenommen. Dieser Befund, sowie die starke Erhöhung des Schmelzpunktes lässt auf eine Lactonbildung im Sinne der Formel V schließen:



In kalter Natronlauge ist die Substanz unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit grüner Farbe, die beim gelindem Erwärmen bestehen bleibt.

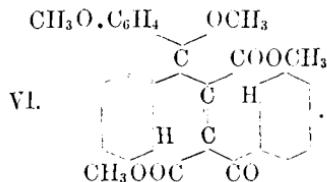
Methylierung. 3 g der beschriebenen Carbonsäure (Formel IV) wurden in alkalischer Lösung mit einem Überschuß von Dimethylsulfat drei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten und zweitägigem Stehen hatte sich eine grauviolette, bröcklige Abscheidung gebildet, welche abfiltriert, zerkleinert, mit Wasser ausgewaschen, auf Ton getrocknet, aus stark verdünntem Alkohol unter Anwendung von Blutkohle umkristallisiert, farblose Täfelchen vom Schmp. 124° ergab.

0.1549 g Sbst. (vakuumtrocken): 0.4020 g CO₂, 0.0786 g H₂O.

C₁₈H₈O₄.C₆H₆O.(H₂O)₂.(CH₃)₄. Ber. C 70.89, H 5.49.

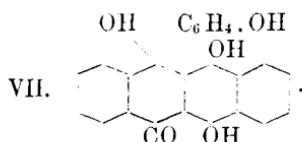
Gef. » 70.78, » 5.63.

Die Substanz wurde im vakuumtrocknen Zustand analysiert, da sie im Trockenschrank schon bei 100° anschmolz. Wie die Analyse zeigt, hat die ursprüngliche Substanz vier Methylgruppen aufgenommen, was im Verein mit dem sonstigen Verhalten auf eine weitere Ring-spaltung im Sinne der nachstehenden Formel schließen lässt:



Mit Phenylhydrazin gibt sie ein krystallisierendes Hydrazon.

3. Was endlich die bei der Behandlung des Benzolextraktes mit Calciumcarbonat zurückbleibende Substanz anbelangt, so wurde sie aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und so in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 174° erhalten. Diese sind in Natrium-, Barium-, Calciumhydrat, sowie in Natriumcarbonat mit violetter, in konzentrierter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe löslich. Auch diese Substanz hat schwach beizenförmige Eigenschaften. Sie entspricht vielleicht der nachstehenden Formel VII:



0.1664 g Sbst. (vakuumtrocken): 0.4534 g CO₂, 0.0637 g H₂O. — 0.1703 g Sbst. (vakuumtrocken): 0.4667 g CO₂, 0.0685 g H₂O.

$C_{24}H_{16}O_5$. Ber. C 75.00, H 4.17.
Gef. » 74.31, 74.77, » 4.25, 4.67.

Kocht man die Substanz 20 Minuten mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink, so scheidet sich beim Erkalten ein in hellgelben Prismen krystallisiertes Acetat ab. Dieses wurde aus Benzol-Ligroin umkristallisiert und so in feinen, hellgelben Nadelchen erhalten. Schmp. 172°.

0.1461 g Sbst.: 0.3886 g CO_2 , 0.0582 g H_2O .

$C_{26}H_{18}O_6$. Ber. C 73.24, H 4.22.
Gef. » 73.16, » 4.43.

Der Körper hat demnach eine Acetylgruppe aufgenommen.

In ähnlicher Weise wie das Benzophenol reagieren noch eine Anzahl anderer Phenole mit Naphthacendichinon.

Die zweiwertigen Phenole Resorcin, Orcin und Phloroglucin treten mit Naphthacendichinon schon beim bloßen Erwärmen in Eisessiglösung ohne Anwendung eines Kondensationsmittels zusammen.

So ergaben

Resorcin und Naphthacendichinon,
mit Eisessig auf dem Wasserbade 1 Stunde erwärmt, einen lehufarbenen Niederschlag, der, aus siedendem Essig, worin er schwer löslich ist, umkristallisiert, ein rotbraunes Krystallpulver darstellt. Schmp. 234°.

0.1695 g Sbst.: 0.4508 g CO_2 , 0.0604 g H_2O .

$C_{21}H_{14}O_6$. Ber. C 72.36, H 3.52.
Gef. » 72.47, » 3.95.

Es sind demnach von den Ausgangssubstanzen nur Phenol und das Dichinon im Verhältnis von 1 Mol. : 1 Mol. zusammengetreten, während die Essigsäure nicht mit in Reaktion getreten ist. In kohlen-sauren Alkalien löst sich der Körper mit braunroter Farbe.

Um analoge Produkte der Anthracen-Reihe scheint es sich in einer Patentschrift der Firma Fr. Bayer & Co.¹⁾ zu handeln. Hier werden Oxydationsprodukte von Penta- und Hexaoxyanthrachinonen, die ebenfalls als Dichinone angesprochen werden, mit Phenolen kombiniert.

Substanzen von acetalartigem Typus, die eigentlich zunächst zu erwarten wären, konnten aus Phenolen der Benzolreihe nicht erhalten werden. Durch Kombination von Naphthacendichinon mit β -Naphthol wurde dagegen eine rote Substanz hergestellt, die sich äußerst leicht in die Komponenten spalten ließ und demnach wohl ein derartiges Gebilde darstellt.

¹⁾ D. R.-P. 70234 (16. April 1891).

In diese Klasse von Verbindungen gehört auch das
Naphthacen-chinhydron.

Löst man die äquimolekularen Mengen von Naphthacendichinon und Dioxynaphthacenchinon in siedendem Nitrobenzol, so krystallisiert alsbald in schönen, schwarzen Nadeln das Chinhydron, $C_{18}H_8O_4$. $C_{18}H_{10}O_4$, aus. Diese Substanz hat sich als identisch mit der am Schlusse der ersten Mitteilung erwähnten und (unter allem Vorbehalt) als desmotrope Form des Naphthacendichinons angesprochenen erwiesen, auf deren Chinhydron-Charakter mich Ihr. Roland Scholl freundlichst aufmerksam gemacht hat. Die loc. cit. angeführte Analyse läßt sich auch auf die obige Formel deuten.

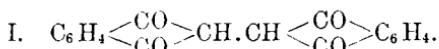
In Bezug auf die Nomenklatur der vorstehenden Verbindungen hat mir Ihr. P. Jacobson einige wertvolle Fingerzeige gegeben, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

Berlin, Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule.

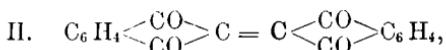
65. Hugo Voswinckel: Über Bisdiketohydrinden.

(Eingegangen am 16. Dezember 1908.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung in der Naphthacen-Reihe¹⁾ wurde ein Teil des als Ausgangsmaterial benutzten Dioxynaphthacenchinons nach der von Gabriel und Leupold²⁾ angegebenen Methode dargestellt. Hierbei bildet sich gleichzeitig und in überwiegender Menge das von Nathanson³⁾ aufgefundene Bisdiketohydrinden (Diindandionyl, Diphthalyläthan).



Auf diese Weise in Besitz einer größeren Menge dieses eigenartigen Körpers gelangt, erschien es mir nicht uninteressant, zu versuchen, ihn durch Oxydation in das Kohlenstoffanalogon des Indigos



überzuführen.

Diese Versuche haben nun zwar nicht zu der gewünschten Substanz geführt, ergaben aber ein schön krystallisierendes Produkt, das, an sich vollkommen farblos, in wäßrigen Alkalien mit einer so überaus reinen und intensiven indigoblauen Farbe löslich war, daß ihm ein gewisses

¹⁾ Diese Berichte **38**, 4015 [1905] und voranstehende Abhandlung.

²⁾ Diese Berichte **31**, 1159 [1898]. ³⁾ Diese Berichte **26**, 2582 [1893].