

0.2130 g Sbst.: 0.5905 g CO₂, 0.0626 g H₂O. — 0.1888 g Sbst.: 0.5228 g CO₂, 0.0592 g H₂O. — 0.2555 g Sbst.: 0.7125 g CO₂, 0.0796 g H₂O.

C₂₄H₁₂O₅. Ber. C 75.77,

H 3.18,

Gef. » 75.61; 75.52, 76.05, » 3.29, 3.51, 3.49.

Um das in der Einleitung erwähnte Ammoniak-Derivat des Desoxy-naphthalsäure-anhydrids darzustellen, verfährt man so, daß man 20 g des Körpers mit 200 ccm ²/₁-n. Ammoniaklösung etwa eine Viertelstunde lang innig verreibt, nötigenfalls filtriert und zu dem Filtrat 200 ccm doppeltnormale Natronlauge zusetzt, worauf sich die Lösung nach kurzer Zeit intensiv violett färbt. Beim vorsichtigen Zusatz von Mineralsäure geht die Färbung zunächst in eine rein blaue über und darauf entsteht ein zunächst blaugrauer, bei weiterem Säurezusatz gelbroter Niederschlag, welcher äußerst voluminös und schwer filtrierbar ist, beim Aufkochen mit der Flüssigkeit aber dichter wird und eine hellere Färbung annimmt. Da die Verbindung sich nicht umkrystallisieren ließ, wurde sie direkt der Analyse unterworfen. Die erhaltenen Zahlen stimmen zwar nicht genau mit der Theorie, indessen zeigt sich doch deutlich, daß bei der Entstehung des Körpers ein Molekül Ammoniak sich an zwei Moleküle Desoxy-naphthalsäure-anhydrid angelagert hat.

0.1429 g Sbst.: 0.3838 g CO₂, 0.0489 g H₂O. — 0.2400 g Sbst.: 4.1 ccm N (18°, 736 mm).

C₄₈H₂₇O₁₀N. Ber. C 74.11, H 3.48, N 1.80.

Gef. » 73.25, » 3.83, » 1.94.

180. Julius Schmidt und August Sigwart:

Über die Kondensation von Parachinonen mit hydrierten heterocyclischen Stickstoffverbindungen.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für reine u. pharmazeut. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 16. April 1913.)

Gelegentlich der näheren Untersuchung des Hexahydro-carbazols¹⁾ machten wir die Beobachtung, daß es leicht mit Chinon in Reaktion tritt. Treffen nämlich beide Verbindungen in kalter, alkoholischer Lösung zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit bald tief violettrot und scheidet nach kurzem Stehen reichliche Mengen von

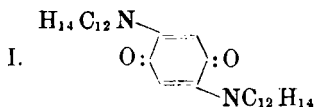
¹⁾ B. 45, 1779 [1912].

braunen Krystallen ab. Diese haben die Formel $C_{30}H_{30}N_2O_2$ und entstehen nach folgender Gleichung:



Die Wirkung des Hexahydro-carbazols auf Chinon ist also ganz analog derjenigen des Anilins, welche zur Bildung von Dianilino-chinon: $C_6H_2O_2(NH.C_6H_5)_2$ ¹⁾ führt, sowie derjenigen von Aminosäureestern, welche von E. Fischer und H. Schrader ²⁾ studiert worden ist.

Auf Grund dieser Analogie darf man wohl dem Kondensationsprodukt aus Chinon und Hexahydro-carbazol nachfolgende Formel I geben und es Bis-[hexahydro-carbazyl]-chinon nennen. Durch



diese Reaktion unterscheidet sich das Hexahydro-carbazol charakteristisch vom Carbazol, Di- und Tetrahydro-carbazol, die mit Chinon unter denselben Versuchsbedingungen keine Kondensationsprodukte liefern, vielmehr zum Teil unverändert zurückgewonnen werden; das Dihydro-carbazol geht zufolge der oxydierenden Wirkung des Chinons in Carbazol über.

Es scheint also, daß die Verbindungsfähigkeit mit Chinon darauf zurückzuführen ist, daß das Hexahydro-carbazol stärker basisch ist als die eben genannten Verbindungen.

Da es bei stickstoffhaltigen Ringen eine allgemeine Erscheinung ist, daß der basische Charakter der Verbindung mit fortschreitender Hydrierung zunimmt, so lag es nahe, zu untersuchen, ob auch andere heterocyclische Verbindungen, die ein Stickstoffatom im Ring enthalten, und ihre Wasserstoff-Additionsprodukte sich gegen Chinon in derselben Weise verhalten wie Carbazol und seine Hydroderivate.

Die Versuche sind im Wintersemester 1910/1911 ausgeführt und zuerst in der Dissertation von A. Sigwart im Juli 1911 beschrieben worden. Inzwischen ist eine Abhandlung von R. Möhlau und A. Redlich ³⁾ »Über die Kondensation von Parachinonen mit Indolen und Pyrrolen mit β -ständigem Wasserstoff« erschienen. In ihr sind einige Verbindungen beschrieben, die auch wir dargestellt haben. Da die beiderseitigen Resultate übereinstimmen, erübrigt es, auf diese Verbindungen noch einmal einzugehen.

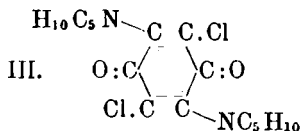
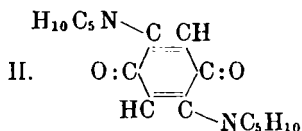
¹⁾ Hedebrand und Zincke, B. **16**, 1556 [1883]; Nietzki und Friedrich Schmidt, B. **22**, 1653 [1889].

²⁾ E. Fischer und H. Schrader, B. **44**, 525 [1910].

³⁾ R. Möhlau und A. Redlich, B. **44**, 3605 [1911].

Wir ließen Chinon einwirken 1. auf Heterocyclene, die analog dem Hexahydro-carbazol noch Wasserstoff am Stickstoff enthalten, und zwar auf Piperidin, Tetrahydro-chinolin und Coniin; 2. auf hydrierte Ringe mit der $N.CH_3$ -Gruppe; 3. auf Pyrrol, Pyridin, Chinolin und Isochinolin. Ferner brachten wir statt Benzochinon auch Toluchinon, Tetrachlor-chinon (Chloranil) und α -Naphthochinon auf die genannten hydrierten Basen zur Einwirkung.

Die bei diesen Untersuchungen erhaltenen Resultate sind folgende: Gibt man Piperidin und *p*-Benzochinon in kalter alkoholischer Lösung zusammen, so tritt sofort intensive, braunviolette Färbung auf, und es beginnt allmähliche Abscheidung von dunklen Krystallen. Ähnlich spielt sich die Reaktion ab, wenn an Stelle von Piperidin das Tetrahydro-chinolin angewandt wird, während mit Coniin (α -Propylpiperidin) zwar dieselbe Farbenercheinung eintrat, jedoch wider Erwarten kein krystallisiertes Produkt erhalten wurde. Dem Kondensationsprodukt des Piperidins mit Chinon kommt die Formel II zu,



das Kondensationsprodukt mit Tetrahydro-chinolin ist bereits von Möhlau und Redlich beschrieben. Läßt man unter gleichen Versuchsbedingungen die entsprechenden *N*-Methylverbindungen auf Chinon einwirken, so tritt in der Lösung zwar dunkle Violettfärbung auf, aber man erhält keine analogen Kondensationsprodukte. Die Violettfärbung dürfte auf Bildung von chinhydronartigen Verbindungen zurückzuführen sein.

Gibt man Pyrrol zur Chinonlösung, so tritt sofort tiefdunkle Färbung auf und es beginnt Abscheidung eines Niederschlags. Das so erhaltene dunkle Krystallpulver, das bei 360° noch nicht schmilzt, konnte in seiner Konstitution nicht aufgeklärt werden. Auf Grund des Stickstoffgehalts darf man annehmen, daß ein Molekül Pyrrol mit einem Molekül Chinon in Reaktion getreten ist.

Hervorzuheben ist, wie die Reaktionsfähigkeit der Basen mit Chinon abnimmt in der Reihe: Pyrrol, Tetrahydro-carbazol, Carbazol. Das Pyrrol zeigt noch schwach basischen Charakter, es ist zur Salzbildung befähigt und liefert auch ein Kondensationsprodukt mit Chinon. Im Pyrrol, an das zwei Benzolringe angegliedert sind, d. h. im Carbazol, verschwindet das Vermögen, Salze zu bilden, und ebenso die Kondensationsfähigkeit mit Chinon. Das Tetrahydro-carbazol steht, wie in

seinem Verhalten gegen Chinon, so auch in seinen basischen Eigenschaften in der Mitte zwischen diesen beiden Verbindungen.

Verschieden vom Pyrrol verhielt sich das Pyridin gegen Chinon. Beim Zusammengeben von Pyridin mit Chinon in kalter alkoholischer Lösung trat allmählich Dunkelfärbung auf und es entstand ein brauner Niederschlag. Die Analyse ergab eine stickstofffreie Substanz, deren Zusammensetzung der von Chinon und Chinhydron sehr nahe kam. Der hohe Schmelzpunkt weist darauf hin, daß ein Polymerisationsprodukt vorliegt. Ähnliche Erscheinungen traten ein bei der Einwirkung von Chinon auf Chinolin und Isochinolin.

Verwendet man statt *p*-Benzochinon das Toluchinon, so tritt beim Zusammenbringen mit Piperidin, mit Tetrahydro-chinolin und mit Hexahydro-carbazol auch sofort tiefdunkle, blauviolette Färbung auf wie bei der Kondensation mit Chinon. Jedoch ist die Krystallisationsfähigkeit der Kondensationsprodukte mit Toluchinon nicht die wie beim Chinon selbst. Es war nicht möglich, mit Piperidin ein krystallisiertes Produkt zu erhalten, und beim Eindunsten der Lösung hinterblieb nur eine dunkle, ganz verharzte Masse. Dasselbe war der Fall beim Hexahydrocarbazol und nur bei Tetrahydro-chinolin erhielten wir eine gut krystallisierende Verbindung, die von Möhlau und Redlich (loc. cit.) bereits beschrieben wurde.

Das Tetrachlor-chinon oder Chloranil zeigt bei der Einwirkung auf Piperidin dasselbe Verhalten wie das Chinon, indem es das Dipiperidyl-tetrachlor-chinon (III) liefert, das prächtig stahlblaue Färbung zeigt wie das Dipiperidyl-chinon.

Schließlich ließen wir noch α -Naphthochinon einwirken auf Hexahydro-carbazol, Piperidin und Tetrahydro-chinolin. Die alkoholische Lösung färbte sich sofort dunkelrot und es schied sich aus ihr nach dem Konzentrieren Naphthochinhydron ab. Kondensationsprodukte des Naphthochinons mit den betreffenden Basen konnten nicht isoliert werden.

Experimentelles.

Bis-[hexahydro-carbazyl]-chinon (Formel I, S. 1492).

Man erhält es in folgender Weise: 1.6 g Hexahydro-carbazol werden gelöst in mäßig warmem Alkohol, die Lösung wird in die alkoholische Lösung von 0.5 g Chinon in 10 ccm Alkohol unter Kühlung mit fließendem Wasser allmählich eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich sofort braunviolett und es beginnt allmählich die Abscheidung von braunen Krystallen; beim Stehen der Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur nimmt die Menge der Krystalle allmählich zu und nach etwa 12 Stunden ist die Abscheidung beendet. Man wäscht die Krystalle mit kaltem Alkohol und bringt sie nach dem Trocknen direkt zur Analyse.

Die Verbindung schmilzt bei 199—200° zu einer tiefrotbraunen Flüssigkeit; diese wird bei weiterem Erhitzen heller, bei ca. 240° hellbraun. Bei ca. 250° macht sich in der Schmelze Gasentwicklung bemerkbar.

0.2318 g Sbst.: 0.6806 g CO₂, 0.1434 g H₂O. — 0.3452 g Sbst.: 20.2 ccm N (23°, 744 mm).

C₃₀H₃₀N₂O₂. Ber. C 79.9, H 6.7, N 6.2.

Gef. » 80.2, » 6.9, » 6.5.

Die Verbindung löst sich schwer in Äthyl- und Methylalkohol, leichter in Äther. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit prachtvoll kornblumenblauer Farbe gelöst, die schon bei geringen Spuren von außerordentlicher Intensität ist.

Versuche zur Kondensation von Chinon mit Carbazol, Di- und Tetrahydro-carbazol.

Zum Vergleich ließen wir unter denselben Bedingungen, wie sie eben geschildert wurden, Chinon auch auf Carbazol, Di- und Tetrahydro-carbazol einwirken. Keine dieser drei Verbindungen setzt sich mit Chinon in entsprechender Weise um wie das Hexahydro-carbazol. Bringt man die alkoholische Lösung von Carbazol oder Dihydrocarbazol mit der alkoholischen Lösung von Chinon zusammen, so tritt keinerlei Farbumschlag ein und die Verbindungen können unverändert zurückgewonnen werden.

Läßt man die vereinigten alkoholischen Lösungen von Chinon mit Dihydro-carbazol mehrere Tage stehen, so wird ein Teil des Dihydro-carbazols zu Carbazol oxydiert.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Tetrahydro-carbazols mit der alkoholischen Chinon-Lösung, so tritt schwach violette Färbung ein. Diese dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß das Tetrahydro-carbazol Spuren von Hexahydro-carbazol enthält. Denn beim Eindampfen der alkoholischen Lösung konnte die Hauptmenge des Tetrahydro-carbazols unverändert zurückgewonnen werden.

Di-piperidyl-chinon (Formel II, S. 1493).

Piperidin und Chinon wurden zur Reaktion gebracht in den der Formel II entsprechenden Mengenverhältnissen.

Die mäßig heiße, konzentrierte Chinonlösung wurde unter Kühlung mit fließendem Wasser der kühl gehaltenen, mit etwas Alkohol versetzten Base allmählich zugefügt. Es trat sofort intensive, braunviolette Färbung auf und es begannen sich allmählich dunkle Krystalle zu bilden. Nach 24 Stunden wurden sie abfiltriert und mit kaltem Alkohol gewaschen.

Sie zeigen prachtvollen Glanz, sind im auffallenden Lichte stahlblau, im durchscheinenden braun bis braunviolett und schmelzen bei 172°. Beim Eindunsten der Mutterlauge an der Luft wurde eine weitere Menge des Reaktionsprodukts gewonnen.

0.2456 g Sbst.: 0.6261 g CO₂, 0.1850 g H₂O. — 0.2710 g Sbst.: 24.6 ccm N (17°, 724 mm).

C₁₆H₂₂N₂O₂. Ber. C 70.00, H 8.08, N 10.22.

Gef. » 69.54, » 8.42, » 10.16.

Einwirkung von *N*-Methyl-hexahydro-carbazol und *N*-Methyl-tetrahydro-chinolin auf Chinon.

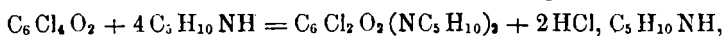
0.5 g Methyl-hexahydro-carbazol und 0.25 g Chinon wurden wie oben in alkoholischer Lösung zusammengegeben. Es trat sofort eine tief blauviolette Färbung auf, jedoch ohne Krystallbildung. Beim Eindunsten im Vakuum-exsiccator hinterblieb eine schmierige, dunkle Masse, die auf Ton gestrichen und mit etwas Alkohol gewaschen wurde. Wir erhielten so ein ziemlich helles Pulver vom Schmp. 165—170°, offenbar Hydrochinon. Ebenso verhielt sich auch das *N*-Methyl-tetrahydro-chinolin oder Kairolin gegen Chinon.

Einwirkung von α -Naphthochinon auf Hexahydro-carbazol.

Die gesättigte, warme alkoholische Lösung von 1 Mol. Naphtho-chinon (1.54 g) wurde der konzentrierten alkoholischen Lösung von 1 Mol. Hexahydro-carbazol (1.46 g) unter Kühlung allmählich zugefügt. Die Lösung nahm sofort intensive, prächtig rotviolette Färbung an. Die aus der Lösung abgeschiedenen bronzefarbigten, nadelförmigen Krystalle wurden nach zwei Tagen abfiltriert, mit etwas kaltem Alkohol gewaschen, mit Ligroin (Fraktion 80—100°) ausgekocht und im Exsiccator getrocknet. Das auf diese Weise gereinigte Produkt zeigt bei 220° beginnende Zersetzung und erwies sich als Naphtho-chinhydrone.

Kondensation von Piperidin mit Chloranil.

Es war anzunehmen, daß die Reaktion sich analog der Bildung des Chloranil-anilids¹⁾ nach der Gleichung abspielen würde:



und wir verwandten daher auf 1 Mol. Chloranil 4 Mol. Piperidin.

Der Lösung von 2.2 g Chloranil in ca. 20 ccm siedendem Alkohol wurden 3.6 g Piperidin, gelöst in 10 ccm Alkohol, zugefügt. Die Flüssigkeit färbte sich sofort tief dunkelbraun. Das Erhitzen wurde noch eine Viertelstunde fortgesetzt. Beim Erkalten schieden sich 2 g brauner, glänzender Krystalle ab; sie schmolzen teilweise bei 139°, wurden dann wieder fest, um erst bei 235° unter Zersetzung vollständig zu schmelzen. Zur Reinigung und zur Entfernung von salzsaurem Piperidin wurden sie mehrfach mit Wasser und dann wieder mit kaltem Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Wir erhielten so prächtige blauschwarze Nadeln von starkem Glanz, die den Schmp. 143—144° zeigten.

¹⁾ Knapp und Schultz, A. 210, 187 [1881].

0.1627 g Sbst.: 0.3321 g CO₂, 0.0869 g H₂O. — 0.2516 g Sbst.: 0.5124 g CO₂, 0.1352 g H₂O. — 0.1935 g Sbst.: 14.2 ccm N (18°, 739 mm). — 0.1813 g Sbst.: 0.1488 g AgCl.

C₁₆H₂₀O₂N₂Cl₂. Ber. C 55.98, H 5.88, N 8.19, Cl 20.67.
Gef. » 55.76, 55.56, » 5.78, 5.97, » 8.37, » 20.59.

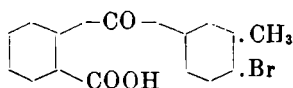
181. Gustav Heller:

Über die Friedel-Craftssche Reaktion. VI.¹⁾

[Mitteilung aus d. Laboratorium für angew. Chemie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 24. April 1913.)

Wie früher gezeigt wurde²⁾, verläuft die Einwirkung von Phthalsäure-anhydrid auf Chlor-toluole bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in normaler Weise unter Bildung von Chlor-toluyl-benzoesäuren, während bei Anwendung der drei isomeren Brom-toluole ein Gleichgewicht von verschiedenen Säuren sich bildet, aus dem in geringer Menge nur eine und dieselbe *o*-Brom-toluyl-*o*-benzoesäure von der wahrscheinlichen Formel



isoliert werden konnte. Ihre Bildung setzt demnach die Wanderung einer Gruppe voraus. (Diese kann sowohl Methyl als auch Brom sein, da für letzteres inzwischen ebenfalls die Wanderungsfähigkeit nachgewiesen ist³⁾.)

Aus diesem Grunde schien es wünschenswert, zu untersuchen, wie sich Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid einerseits gegen die Chlor-toluole, andererseits gegen Brom-toluole verhält. Hierbei zeigte es sich, daß *o*-Chlor-toluol in guter Ausbeute ein einheitliches Chlor-methyl-benzophenon lieferte, *p*-Chlor-toluol dagegen reagierte nur schwer und lieferte ein Gemisch zweier Verbindungen, von denen eine krystallisierte und die erwartete Zusammensetzung zeigte.

p- und *m*-Brom-toluol verhielten sich dagegen bei der Kondensation mit Benzoylchlorid anomal; in der Aufarbeitung wurde ein Öl

¹⁾ Frühere Mitteilungen: Z. Ang. 19, 669 [1906]; B. 41, 3627 [1908]; 43, 2890 [1910]; 45, 665, 792 [1912].

²⁾ B. 41, 3627 [1908]; 45, 792 [1912].

³⁾ Kohn und N. L. Müller, M. 30, 407 [1909]; Kohn und Bum, M. 33, 923 [1912].