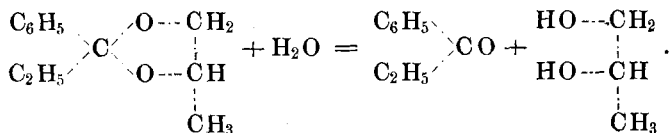


Wasser aus einem langhalsigen (Perkin'schen) Kolben ab. Es blieb eine süsse, in Wasser lösliche Flüssigkeit zurück. Diese Flüssigkeit siedet bei 185⁰ und ist Propylenglycol. Durch successive Behandlung mit Chlorschwefel und Kalilauge wurde sie in Propylenoxyd verwandelt.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Ketal lässt sich daher in folgender Art ausdrücken:



Das Monobromketal scheint eine ähnliche Verseifung durch Schwefelsäure zu erleiden, indem ein äusserst stechend riechendes Oel gebildet wird. Wahrscheinlich besitzt dieses Oel die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CO} \cdots \text{CHBr} \cdots \text{CH}_3$.

Wir beabsichtigen dieses und ähnliche Ketate etwas weiter zu erforschen, sowie die Einwirkung des Zinkäthyls auf verschiedene chlorirte Verbindungen, die die Carbonylgruppe enthalten, zu untersuchen.

University College London, im December 1884.

643. Otto Korn: Ueber das Dinaphtyldichinon.

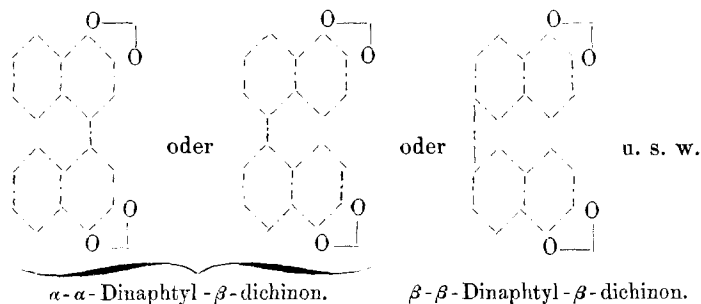
(Vorgetragen in der Sitzung vom 8. December von Hrn. Liebermann.)

Lässt man verdünnte Schwefelsäure auf β -Naphtochinon wirken, so geht es, wie Stenhouse und Groves¹⁾ gefunden haben, alsbald in das isomere Dinaphtyldichinhydrone über. Diese Verbindung ist dann von Stenhouse und Groves in das Dinaphtyldihydrochinon und in das Dinaphtyldichinon übergeführt worden.

Die Ansicht über die Constitution dieser Verbindungen als Dinaphtylderivate stützt sich bisher lediglich auf die durch die Elementaranalyse ermittelte Zusammensetzung. Eine etwas genauere Begründung und Untersuchung dieser Constitution erscheint deshalb angezeigt, weil hier ein Fall einer bei so niedriger Temperatur und so glatt verlaufenden Dinaphtylbildung vorliegt, dass sie geradezu mit der Leichtigkeit der Diphenylbildung beim Uebergang der Hydrazoverbindungen in die Benzidine oder bei der Bildung des Coerulignons und der Cedrirete wetteifert.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 262.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Liebermann habe ich daher Versuche angestellt, zu dem Zweck, die Abkunft des Dinaphtyldichinons vom Dinaphtyl, sowie den Ort, wo die Bindung der beiden Naphtylkerne erfolgt, genauer kennen zu lernen. Für letzteren lassen sich nämlich verschiedene Möglichkeiten denken, je nachdem diejenigen Kerne, in welchen die Chinongruppen sich befinden oder die intakten Benzolkerne oder beide abwechselnd mit einander in Verbindung treten, z. B.:



Um zunächst die Abkunft des Dinaphtyldichinons vom Dinaphtyl festzustellen, wurde das Dichinon mit Zinkstaub erhitzt. Dabei sublimirt neben etwas Naphtalin ein gelber Kohlenwasserstoff, der aus Alcohol in hübschen Blättchen krystallisirt, deren Schmelzpunkt bei 154° lag. Der Körper ist in heissem Alcohol sowie in Aether und Eisessig leicht löslich; seine Lösungen fluoresciren blau. Die Analyse lieferte Zahlen, welche auf ein Dinaphtyl stimmen:

	Berechnet	Ber. für C ₂₀ H ₁₄
C	94.39	94.49 pCt.
H	5.60	5.51 »

β -Naphtochinon giebt unter denselben Bedingungen kein Dinaphtyl, sondern nur Naphtalin.

Da die Schmelzpunkte der 3 Dinaphtyle weit von einander liegen, so ist das hier vorliegende Dinaphtyl als α - α -Dinaphtyl identificirt.

Ein directer Vergleich mit dem nach Lossen¹⁾ dargestellten α - α -Dinaphtyl ergab ausserdem die völlige Identität beider Verbindungen.

Zur Erkennung des Orts, wo die beiden Naphtalinkerne in Dinaphtyldichinon zusammenhängen, war es erwünscht, das Dinaphtyldichinon mittelst einer Lösung von Kaliumpermanganat zu oxydiren. Da hierbei der Körper schliesslich in Berührung mit Alkali gelangt, so war zunächst die Wirkung des Alkalis bei Luftzutritt auf Dichinon zu

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 144, 77.

untersuchen. Hierbei löst sich das β -Dinaphtyldichinon in verdünnten Alkalien allmählich mit schön grüner Farbe, die aber beim längeren Stehen an der Luft in braunroth übergeht, auf. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure einen Körper in gelben mikroskopischen Krystallen. Derselbe wurde dadurch gereinigt, dass er mit aufgeschlämmten Baryumcarbonat gekocht und aus der Lösung des gebildeten Baryumsalzes durch verdünnte Salzsäure in der Hitze gefällt wurde. So stellte er ein hellgelbes krystallinisches Pulver dar, das sich in verdünnten Alkalien mit braunrother Farbe löst, in Alkohol, Aether, Eisessig leicht, in Petroleumäther und in Benzol fast nicht löslich ist. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 245 und 250°. Die entstandene Verbindung ist als Dioxy- β -dinaphtyldichinon zu bezeichnen.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{12}O_6$
C	69.01	68.97 pCt.
H	3.76	3.44 »

Durch Alkali an der Luft nimmt also das Dinaphtyl- β -dichinon zwei Sauerstoffatome in der Form von Hydroxylen auf.

Die Oxydation des β -Dinaphtyldichinons mit Kaliumpermanganat wurde in der Weise ausgeführt, dass die zur Bildung von Phtalsäure, später die zur Bildung der Säure $C_{16}H_{10}O_6$ erforderliche Menge dieses Salzes in 4procentiger Lösung portionsweise zugesetzt wurde, bis die jedesmal entstandene grüne Färbung wieder verschwunden war. Die Operation nimmt man zweckmässig auf dem Wasserbade vor. Die vom Braunstein abfiltrirte Flüssigkeit wird auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt. Hierbei scheidet sich ein Körper in farblosen, unter dem Mikroskop tafelförmigen Krystallen aus, der den Charakter einer Säure trägt. Die erhaltene Säure wurde zur Reinigung mehrere Male mittelst Sodalösung in das Natriumsalz übergeführt und aus der siedenden Lösung mit Salzsäure gefällt. Die Analysenzahlen stimmen nahezu auf die Formel $C_{16}H_{10}O_6$.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $O_{16}H_{10}O_6$
C	63.76	63.73	64.42 pCt.
H	3.22	3.48	3.36 »

Die Säure stimmt in der Zusammensetzung und den Eigenschaften ganz mit Ador's aus Diphtalyl erhaltenen Diphtalylsäure überein¹⁾. Auch die Schwerverbrennlichkeit der Substanz, wodurch die Analysenzahlen zu niedrig ausfallen, hebt Ador mehrmals hervor. Die Untersuchung der Salze bestätigte, dass hier Diphtalylsäure vorliegt.

Das Silbersalz der Säure wurde dargestellt, indem zur Lösung des Ammoniaksalzes Silbernitrat gesetzt wurde; es trat milchige Trü-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 164, 239.

bung ein, und bald setzten sich hübsche, sternförmig gruppirte Nadeln ab, die aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden.

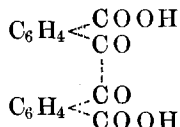
	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_8Ag_2O_6$
Ag	41.88	42.18 pCt.

Das Baryumsalz wurde nach der von Ador (l. c.) angegebenen Methode hergestellt; dasselbe hatte die erwartete Zusammensetzung $C_{16}H_8BaO_6 + 2H_2O$.

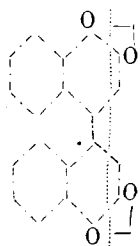
	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_8BaO_6 + 2H_2O$
Ba	29.33	29.21 pCt.

Durch Kochen mit Alkalien geht Diphtalysäure nach Ador in Phtalsäure über. Ich fand diesen Vorgang an meiner Säure bestätigt, muss indessen hervorheben, dass die Phtalsäurebildung schnell erst verläuft, wenn man stärkeres Alkali anwendet.

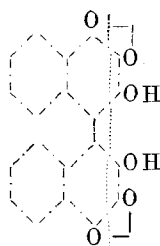
Da der Diphtalysäure die Constitution



zukommt, so beweist die Bildung dieser Säure aus dem Dinaphtyl-dichinon und dem Dioxydinaphtyldichinon, dass diese Verbindungen die folgenden Constitutionen besitzen:



β -Dinaphtyldichinon



Dioxy- β -dinaphtyldichinon,

weil nur die so constituirten Verbindungen, indem die Spaltung längs des in der Formel punktirten Striches verläuft, Diphtalysäure zu liefern im Stande sind.

Bei dieser Gelegenheit wurden noch einige andere Verbindungen des β -Dinaphtyldichinons dargestellt, welche zeigen, dass das Dichinon noch alle Eigenschaften des Monochinons besitzt.

β -Dinaphtyldichinontetranilid, $C_{20}H_8 \begin{Bmatrix} (NH C_6H_5)_2 \\ O_2 \\ (N C_6H_5)_2 \end{Bmatrix}$. Erwärmt man

feingepulvertes β -Dinaphtyldichinon mit Anilin und wenig Alkohol

bis zum Kochen und filtrirt schnell, so erstarrt das Filtrat beim Erkalten zu einem Brei dunkelrother, metallischglänzender Blättchen, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Eisessigs, unlöslich sind, bei dessen Einwirkung namentlich in der Wärme sehr bald Zersetzung eintritt. Nach öfterem Auswaschen mit Aether oder mit Alkohol war der Körper völlig rein. Die Analyse stimmte auf die Zusammensetzung des Dichinontetranilids:

	Gefunden		Ber. für $C_{20}H_8 \left\{ \begin{array}{l} (NH C_6 H_5)_2 \\ O_2 \\ (N C_6 H_5)_2 \end{array} \right.$
	I.	II.	
C	81.95	—	81.7 pCt.
H	5.26	—	4.9 »
N	—	9.4	8.9 »

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 248—250°. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser wieder unverändert gefällt. In verdünnten wie in concentrirten Alkalien ist er selbst in der Siedehitze unlöslich, löst sich aber in starker, kalter Salzsäure, woraus Wasser nach einigem Stehen büschelartig gruppirte Nadeln des salzsauren Salzes abscheidet.

Salzsaures β -Dinaphtyldichinontetranilid, $C_{44}H_{30}N_4O_2(HCl)_2$, ist in Alkohol leicht löslich und kann bei vorsichtigem Verdunsten daraus krystallinisch erhalten werden; in Wasser ist es schwer löslich.

	Gefunden	Berechnet
Cl	10.25	9.87 pCt.

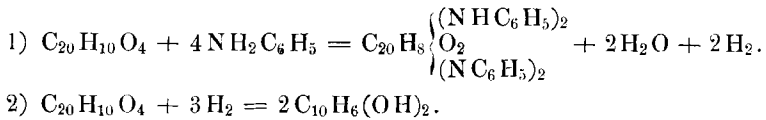
Bei der Darstellung dieses Anilids schieden sich aus den Filtraten nach längerem Stehen hellrothe Nadeln ab, die in Alkohol und in Aether leicht löslich waren. Aus seiner Lösung in starker Salzsäure wurde der Körper durch Wasser in dunkelgrünen Blättchen, wahrscheinlich des salzsauren Salzes der Verbindung, gefällt. Sein Schmelzpunkt lag bei 178—180°. Die Analyse lieferte Zahlen, welche auf Naphtochinondianilid stimmen:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5 \left\{ \begin{array}{l} NH C_6 H_5 \\ N C_6 H_5 \\ O \end{array} \right.$
C	81.92	82.03 pCt.
H	5.10	4.95 »

In der That erwies sich der Körper in allen seinen Eigenschaften als identisch mit dem von Zincke¹⁾ beschriebenen β -Naphtochinondianilid. Der Verlauf der Reaction wird durch die Entstehung dieses

¹⁾ Diese Berichte XV, 481.

Körpers insofern klarer, als sich ergibt, wo die bei der Bildung des Tetranilids aus Dichinon frei werdenden Wasserstoffatome hinkommen.



Einerseits entsteht Dichinontetranilid, andererseits β -Napthohydrochinon, welches, nachdem es wieder zu Napthochinon oxydirt ist, mit dem überschüssigen Anilin β -Napthochinondianilid bildet. Dieser Verlauf des Vorganges bedingt es auch, dass das Dianilid erst nach längerem Stehen ausfällt, nachdem das Hydrochinon zur Reoxydation Zeit gehabt hat.

Da die letztere Reaction gezeigt hatte, dass das β -Dinaphtyldichinon durch Wasserstoff in statu nascendi in das gewöhnliche β -Napthohydrochinon umgewandelt werden kann, so wurden mehrere auf die directe Ueberführung hinzielende Versuche, z. B. durch Kochen von Dinaphtyldihydrochinon mit Zinn und Salzsäure oder Zinkstaub und Eisessig den Zweck zu erreichen, angestellt, die indess erfolglos blieben.

Es schien ferner erwünscht, die verschiedenen Napthohydrochinone, nämlich das α -Napthohydrochinon, das β -Napthohydrochinon und das β -Dinaphtyldihydrochinon etwas genauer vergleichend zu charakterisiren, als dies bisher der Fall war.

Dass das bei der Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf β -Napthochinon entstehende Reductionsproduct nicht, wie man erwarten sollte, β -Napthohydrochinon, sondern β -Dinaphtyldihydrochinon sei, haben bereits Liebermann und Jacobson¹⁾ kurz angegeben. Ich habe die so erhaltene Verbindung behufs ihrer weiteren Charakterisirung noch mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.48 behandelt. Letztere kann zur Unterscheidung der bis jetzt bekannten Napthohydrochinone und Dihydrochinone mit Erfolg benutzt werden, indem sie jedes der Hydrochinone in eine besonders charakteristische Form, das β -Napthohydrochinon nämlich in Nitro- β -napthochinon, das β -Dinaphtyldihydrochinon in β -Dinaphtyldichinon, und das α -Napthohydrochinon in α -Napthochinon überführt. Die in Rede stehende Verbindung ging dabei glatt in β -Dinaphtyldichinon über, war also in der That das β -Dinaphtyldihydrochinon. Ferner habe ich die Acetyläther dieser Verbindungen nach der von Liebermann und Hörmann²⁾ angegebenen Acetylmethode dargestellt:

1) Ann. Chem. Pharm. 211, 58.

2) Diese Berichte XI, 1619.

1. Tetracetyl- β -dinaphtyldihydrochinon

krystallisirt aus Eisessig in weissen, seidenartig glänzenden Nadeln und löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Es schmilzt unter gleichzeitiger Zersetzung bei 165—166°. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $C_{20}H_{10}(OC_2H_3O)_4$.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{10}O_8$
C	68.901	69.13 pCt.
H	4.55	4.52 »

2. Diacetyl- β -naphtohydrochinon

stellt einen aus Eisessig in hübschen, durchsichtigen Blättchen krystallisirenden Körper dar, welcher in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist und dessen Schmelzpunkt bei 104—106° liegt.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6(OC_2H_3O)_2$
C	68.52	68.85 pCt.
H	5.27	4.91 »

3. Diacetyl- α -naphtohydrochinon

ist eine prächtig krystallisirende Verbindung, welche ebenfalls in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist, besonders schön aber aus Alkohol in glänzenden, durchsichtigen, anscheinend sechsseitigen Tafeln krystallisirt und bei 128—130° schmilzt.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6(OC_2H_3O)_2$
C	68.64	68.85 pCt.
H	5.13	4.91 »

Um zu sehen, ob auch α -Naphtochinon beim Reduciren mit Zinnchlorür und Salzsäure ein Dihydrochinon liefere, wurde diese schon von Liebermann angegebene Reaction von Neuem untersucht, aber dabei auch diesmal nur das gewöhnliche von Groves¹⁾ bereits 1873 beschriebene α -Naphtohydrochinon in allerdings prächtigen, federbartartigen Nadeln erhalten.

Wenn man α -Naphtochinon mit starker Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor bis zu erfolgter Auflösung erwärmt, so krystallisirt beim Erkalten α -Naphtohydrochinon²⁾, welches auch für obige Zwecke benutzt wurde; dagegen bildet sich bei längerem Kochen fast ausschliesslich eine weisse, äusserst schwer lösliche Verbindung, die schon von Hrn. Liebermann beobachtet wurde, und welche derselbe für α -Dinaphtyldihydrochinon zu halten geneigt ist. Es gelang mir bisher nicht, sie oder ihre Acetylverbindung in völlig reinem Zustande zu erhalten. Um zu sehen, ob diese Substanz das α -Dinaphtyldihydrochinon sei, wurde sie über Zinkstaub destillirt, wobei ein Kohlen-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 357.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 357.

wasserstoff entstand, der leicht als das sogenannte β - β -Dinaphtyl charakterisirt werden konnte. Er ist in Alkohol wie in Aether schwer löslich, krystallisirt daraus in hübschen, schwach perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 187^0 schmelzen.

	Gefunden	Ber. für
		$C_{10}H_7$
		\vdots
		$C_{10}H_7$
C	94.27	94.49 pCt.
H	5.77	5.51 »

Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass das aus α -Naphtochinon und Jodwasserstoffsäure bei längerer Einwirkung entstehende schwer lösliche Reductionsproduct in der That das gesuchte α -Dinaphtyldihydrochinon ist.

Berlin, Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

644. Th. Zincke und H. Bindewald: Ueber Phenylhydrazinderivate des α - und β -Naphtochinons. Identität des α -Derivats mit dem Azoderivat des α -Naphtols.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 30. December.)

Wie der Eine von uns früher mitgetheilt hat, entstehen bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf α - und β -Naphtochinon gut charakterisirte Verbindungen und wurde die aus dem β -Naphtochinon dargestellte bereits kurz beschrieben.

Beide Verbindungen haben wir jetzt genauer untersucht; sie verdienen ein besonderes Interesse, weil sie in sehr nahen Beziehungen zu den Azoderivaten des α - und β -Naphtols stehen. Das Hydrazid des α -Naphtochinons hat sich als identisch mit dem Benzolazo- α -naphtol herausgestellt, es muss als Azoverbindung aufgefasst werden, während das Hydrazid des β -Naphtochinons ein wirkliches Hydrazinderivat zu sein scheint. Mit dem Benzolazo- β -naphtol ist es nicht identisch, gleicht demselben aber sehr. Wahrscheinlich ist die Isomerie beider nur eine Ortsisomerie und das Benzolazo- β -naphtol ist als Hydrazinverbindung anzusehen.

α -Naphtochinonhydrazid.

α -Naphtochinon wird in etwa der 10—15fachen Menge Eisessig suspendirt und dann etwas mehr als die berechnete Menge von reinem salzsaurem Phenylhydrazin, gelöst in der 15fachen Menge kalten