

Eine Chlorbestimmung desselben lieferte die folgenden Resultate:

0.574 g über Schwefelsäure getrocknet gaben 0.898 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_6H_5N=NCl)_2, SnCl_4$		
Cl ₆	39.39	38.65 pCt.

188. C. Liebermann: Ueber das Verhalten von Benzo- und α -Naphtochinon gegen Schwefelsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

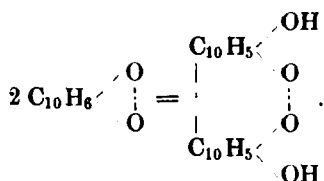
Anlass zu nachstehenden Versuchen gab eine Beobachtung, welche ich beim Uebertreiben von α -Naphtochinon mit Wasserdampf machte. Diese Art der Reinigung giebt nur bei kleinen¹⁾ Mengen Naphtochinons befriedigende Ausbeute. Destillirt man grössere Mengen α -Naphtochinons mit Wasserdampf, so beobachtet man leicht, dass eine Reduktion des Chinons eintritt, wobei die Flüssigkeit sich zuerst milchig trübt, und weiterhin die Ausscheidung nachdunkelnder flockiger Substanz stattfindet, die ihrer Nichtflüchtigkeit wegen in der Retorte zurückbleibt. Deshalb schrieb ich schon früher für diese Operation den der Reduktion entgegenwirkenden Zusatz von etwas Chromsäure und Schwefelsäure (um das gebildete Chromoxyd in Lösung zu halten) vor. Lässt man hierbei die Schwefelsäure etwas concentrirter werden, so bemerkt man von Neuem das Auftreten oft beträchtlicher Mengen grauvioletter nichtflüchtiger Substanz, in welche man bei genügender Concentration der Säure schliesslich das ganze Chinon umwandeln kann.

Diese Erfahrungen machten mir ein weiteres Studium der Reaction erwünscht, da sie mir in naher Beziehung zu derjenigen zu stehen schien, durch welche Stenhouse & Groves²⁾ vom β -Naphtochinon zum Dinaphtyldichinhydrin gelangten.

¹⁾ Grössere Mengen α -Naphtochinons reinigt man, indem man die Lösung desselben in möglichst wenig Eisessig unter Abkühlung mit einem Ueberschuss an Chromsäure versetzt, und nach einigem Stehen das Chinon mit Wasser ausfällt.

²⁾ Annalen d. Chemie, Bd. 194, 205.

Hierbei geht, ebenfalls unter dem Einfluss von Schwefelsäure, das rothe β -Naphtochinon in das gleichzusammengesetzte Dinaphtyl-dichinhydrone offenbar in der Weise über, dass Chinonsauerstoffe, durch Fortnahme von Wasserstoffen aus den Naphtalinkernen und dadurch bewirkter gegenseitiger Bindung je zweier der Letzteren zu Dinaphtyl, in Hydroxyle übergehen, entsprechend der Gleichung:



Beim α -Naphtochinon und, wie sich weiterhin herausstellte, auch beim Benzolchinon, tritt nun unter Umständen ein dem erwähnten äusserlich ganz ähnlicher Vorgang ein, der für die genannten Verbindungen so charakteristisch ist, dass es auffällt, wie derselbe bisher übersehen werden konnte.

Uebergiesst man fein gepulvertes Benzolchinon mit halbverdünnter englischer Schwefelsäure, so löst sich erst alles gelb; nach einigen Minuten wird die Flüssigkeit dunkel und scheidet einen braunvioletten flockigen Niederschlag in solcher Menge ab, dass zuletzt die ganze Masse erstarrt. — Einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu einer eisessigsäuren Lösung von Benzolchinon gesetzt, bewirken dieselbe Umwandlung beim Erwärmen sogleich, in der Kälte bei mehrstündigem Stehen. — α -Naphtochinon wird am besten in das unlösliche dunkelblaugraue Umsetzungsprodukt umgewandelt, indem man kurze Zeit mit einer Schwefelsäure von 10 Gewth. Wasser auf 12 Gewth. Säure kocht, oder eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung in Eisessig erwärmt oder 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt.

Ich begnüge mich heut damit, im Folgenden die Umsetzungen etwas näher zu beschreiben, wonach die Bildung dieser Verbindungen durch Kohlenwasserstoffcondensation der Chinone klar wird. Auf die Formeln der grossentheils bereits analysirten Verbindungen will ich nicht eingehen, ehe ich die zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe noch etwas näher untersucht habe.

Das violette Condensationsprodukt aus dem α -Naphtochinon bildet ein bei 270° noch nicht schmelzendes unlösliches Pulver. Zinkstaub in Eisessig und Salzsäure reducirt es zu einer in Eisessig schwerlöslichen farblosen Verbindung, deren Acetylderivat aus Anilin in haarfeinen Nadelchen krystallisirt. Durch Oxydation mit etwas Chromsäure in Eisessig geht das violette Condensationsprodukt in einen gleichfalls unlöslichen orangen Körper über, welcher offenbar das zugehörige Chinon, aber so dargestellt chromhaltig, ist. Oxydirt man

aber den zuvor nicht getrockneten in kochendem Wasser suspendirten violetten Körper mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure, so erhält man das ziegelrothe Chinon gleichfalls, und bei gehöriger Vorsicht stickstofffrei. Dieses Chinon wie der ursprüngliche chinhydronartig aussehende Körper geben bei Oxydation mit übermangansaurem Kali reichlich Phtalsäure; beim Ueberleiten über glühenden Zinkstaub aber erhält man namentlich aus der violetten Verbindung ziemlich reichlich ein sehr hoch siedendes, glasig erstarrendes, rothes Destillat. Dasselbe besteht aus mehreren Verbindungen, unter denen ich Dinaphtyl und eine in gelben Rosetten krystallisirende, bei 280° schmelzende und mit schön grüner Fluorescenz in Benzol lösliche Substanz nachgewiesen habe.

Das Condensationsprodukt aus dem Benzolchinon ist in Eisessig schwer, in siedendem Alkohol dagegen leicht mit dunkler Farbe und prachtvoll dunkelblauer Fluorescenz löslich, und schmilzt bei 250° noch nicht. Ueber Zinkstaub destillirt gab es kein Benzol, dagegen einen schwerflüchtigen, flüssigen, neben einem krystallisirten weissen, etwas nach Diphenyl riechenden Körper.

Weitere Daten hoffe ich bald mittheilen zu können.

Berlin. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule.

189. H. Tessmer: Ueber die Verbindungen der Polyalkohole mit dem Phenylcyanat.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 23. März 1885 von Hrn. Liebermann.)

In der Absicht, für die Bestimmung der Zahl der Hydroxyle in Oxyverbindungen ein neues Mittel zu gewinnen, hatte Hr. Professor Liebermann, speciell bei der Fortsetzung seiner Untersuchung des Chinovits, gefunden, dass Phenylcyanat, wie es nach A. W. Hofmann's schönen Untersuchungen mit den monohydrischen, so auch mit den polyhydrischen Alkoholen Glycerin, Erythrit, Mannit und Duleit zusammentritt. Da die entstehenden weissen, unlöslichen Verbindungen möglicherweise auch für die Isolirung und Kenntniss der Zuckerarten Interesse haben konnten, so veranlasste mich Hr. Prof. Liebermann zu einer näheren Untersuchung derselben, deren Ergebnisse ich hier schon jetzt mittheile, da Hr. Prof. Hofmann in No. 4 der Berichte (S. 518) auf in seinem Laboratorium in Gang befindliche, vielleicht in derselben Richtung liegende, Versuche hinweist.