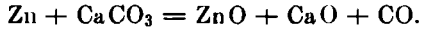


erhalten sollen. Berücksichtigt man, dass dies nicht der Fall, dass auch gegen Ende der Operation ein Aufblasen des Rohres und dadurch Verlust eintrat, so ist nahezu die theoretische Menge Gas entwickelt worden.

Mengt man den Zinkstaub mit einem gleichen Molekül Calciumcarbonat (Kreide), so erhält man unter gleichen Verhältnissen die nahezu theoretische Menge reines Kohlenoxyd.



20 g Zinkstaub mit 30 g  $\text{CaCO}_3$  ergaben so 6820 ccm Kohlenoxyd, die theoretisch entwickelte Menge hätte 6860 ccm betragen müssen. Das Kohlenoxyd wurde im Orsatapparate fast chemisch rein befunden. Ich glaube, dass hier eine der bequemsten Methoden zur Darstellung von Kohlenoxyd vorliegt. Der Glührückstand ist nahezu weiss. Er könnte im Grossbetriebe wieder zu Zink reducirt werden.

Ich beabsichtige diese Reaction des alkalisirten Zinkstaubes auch auf andere organische Hydroxyl- und Carboxylverbindungen auszu dehnen und möchte mir durch diese Notiz das Versuchsfeld für einige Zeit reserviren.

#### 243. A. d. Claus: Zur Kenntniss der gechlorten $\alpha$ -Naphtochinone.

(Eingegangen am 30. April.)

Zur Vervollständigung der früheren Mittheilung von mir und v. d. Lippe über das Tetrachlornaphtochinon (diese Berichte XVI, 1018) seien folgende Derivate desselben hier kurz angeführt:

Trichloroxynaphtochinon wird aus dem Tetrachlornaphtochinon durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge und Fällen des entstandenen Kalisalzes — nach Verjagen des Alkohols und nach dem Reinigen der wässrigen Salzlösung durch Zusatz von Alaun — mit Salzsäure erhalten. Es bildet gelbe Nadeln, die in Wasser mit röthlicher Farbe etwas, in Alkohol, Aether u. s. w. leicht löslich sind und unverändert sublimiren; an der Luft färben sie sich, wohl durch den Einfluss des Staubes, roth; sie schmelzen bei  $235^{\circ}$  C. (uncorr.). Die durch Sublimation erhaltenen Nadeln ergaben die folgenden analytischen Resultate:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_2$
C	43.04	43.24 pCt.
H	1.97	1.08 »
Cl	38.25	38.37 »

Die Salze dieser Trichlornaphtalinsäure sind sämmtlich intensiv, z. Th. reinroth, z. Th. braunroth gefärbt; die der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser leicht löslich und werden in Form undeutlicher, kleiner Krystallnadelchen erhalten; die Salze der Schwermetalle sind in Wasser so gut wie unlöslich.

Das Trichlornaphtochinonanilid fällt nach dem Kochen des Tetrachlorchinons mit Anilin in alkoholischer oder Eisessiglösung beim Erkalten in kupferrothen, metallisch glänzenden Nadeln aus. Dieselben sind in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol oder Eisessig, sowie in Aether leicht löslich; von Alkalien werden sie beim Kochen mit violettrother Farbe, natürlich unter Zersetzung und Bildung des Salzes des Oxychinons, gelöst. Der Schmelzpunkt des Anilides liegt bei  $180^{\circ}$  C. (uncorr.).

Die entsprechenden *o*- und *p*-Toluidinderivate zeigen mehr eine violett-braune Farbe und schmelzen das *o*-Toluidid bei  $205^{\circ}$  C., das *p*-Toluidid bei  $203^{\circ}$  C. (uncorr.).

In der Hoffnung, durch Einwirkung von Chlor im status nascendi auf Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon ein Trichlornaphtochinon zu erhalten, hatte ich schon vor 3 Jahren<sup>1)</sup> Hrn. v. d. Lippe veranlasst, Dichlornaphtochinon mit Braunstein und Salzsäure im geschlossenen Rohr zu behandeln. Wir hatten damals beim Erhitzen der Röhren auf 200 bis  $210^{\circ}$  C. auch ein anscheinend neues Chinon, nämlich einen gelb gefärbten Körper mit Chinoneigenschaften erhalten, der den Schmelzpunkt  $107-108^{\circ}$  (uncorr.) constant zeigte. Als ich aber später in Gemeinschaft mit Hrn. Wenzlik diese Versuche in grösserem Maassstab wieder aufnahm, fanden wir, dass diese scheinbar neue Verbindung ein Gemenge von unverändertem Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon mit einer neuen, farblosen Verbindung ist. Schon durch Umkrystallisiren aus Aether gelangt es, die beiden Substanzen zu trennen. Es krystallisiren zuerst grosse, farblose, prismatische Krystalle, deren Schmelzpunkt auch nach wiederholtem Umkrystallisiren constant  $117^{\circ}$  C. (uncorr.) bleibt, heraus, und aus der gelb gefärbten Mutterlauge scheiden sich dann später die Nadeln von unverändertem Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon aus. Später ist es uns gelungen, das Chinon auch vollständig in die neue, farblose Verbindung überzuführen, dadurch, dass Gemische von je 10 g Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon mit 10 g Braunstein (etwa 90 pCt.  $MnO_2$  haltend) und 40 ccm reiner Salzsäure (spec. Gewicht 1.2) in geschlossenen Röhren 10 Stunden auf eine Temperatur von  $230^{\circ}$  C. erhitzt wurden.

<sup>1)</sup> Inaug.-Dissert. Freiburg i. Br. 1883, p. 57.

Die Analysen dieser neuen Verbindung führten zu Zahlen, welche auf die Formel eines Additionsproductes von 2 Atomen Chlor zu einem Molekül Dichlornaphtochinon stimmen:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_4Cl_2O_2$
C	40.00	40.26 pCt.
H	1.38	1.34 »
Cl	47.35	47.65 »

Die Eigenschaften eines  $\alpha$ -Naphtochinons besitzt die Substanz, wie schon ihre Farblosigkeit zeigt, nicht mehr; ebenso wird sie erst nach längerem Kochen mit concentrirter Kalilauge, offenbar unter tiefergehender Zersetzung, mit dunkelbrauner Farbe gelöst. Andererseits zeigt sie auch nicht die Eigenschaften der Halogenadditionsproducte des Naphtalins, denn sie ist unverändert sublimirbar und lässt sich aus Alkohol, Benzol, Chloroform und Aether unverändert mit dem Schmelzpunkt  $117^0$  C. umkrystallisiren — durch Wasserstoff im status nascendi, überhaupt durch reducirende Mittel lässt sich das Chlor sehr leicht wieder entziehen, und wenn man einen Ueberschuss des Reductionsmittels vermeidet, so wird quantitativ die entsprechende Menge Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon regenerirt. Am einfachsten gelingt das durch Zinnchlorür; wenn man eine Auflösung des farblosen gechlorten Productes in Aether mit einigen Tropfen einer verdünnten Zinnchlorürlösung schüttelt, so nimmt die ätherische Lösung sofort die intensiv gelbe Farbe des Dichlorchinons an, und wenn man vorsichtig immer von Neuem geringe Mengen von Zinnchlorür zusetzt, so lange die gelbe Färbung der ätherischen Lösung zunimmt, so erhält man schliesslich nach dem Eindampfen dieser Lösung reines Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon. Setzt man freilich über diesen Punkt hinaus einen Ueberschuss von Zinnchlorür hinzu, so nimmt die gelbe Farbe der ätherischen Lösung wieder ab, bei fortgesetztem Zusatz der Reductionsmittel wird die ätherische Lösung endlich wieder farblos, und man erhält nun aus ihr das weiter unten zu beschreibende Dichlor- $\alpha$ -naphtochlorochinon.

Nach allen diesen Eigenschaften dürfte es mehr als wahrscheinlich sein, dass unsere Verbindung eine neue Art von Chinonderivaten repräsentirt, in welchen an die Chinonsauerstoffatome ebenso Chloratome angelagert sind, wie in den sogenannten Hydrochinonen Wasserstoffatome an dieselben angelagert sind. Ich habe daher für die neue Verbindung die Bezeichnung Dichlor- $\alpha$ -naphtochlorochinon gewählt.

Vom Tetrachlornaphtochinon und dem Pentachlornaphtochinon haben wir — wenn vor der Hand auch nur bei im Kleinen ausgeführten Versuchen — unzweifelhaft die analogen Chlor-

verbindungen darstellen können, und es sind in meinem Institut soeben in allgemeiner Richtung Untersuchungen in Angriff genommen, welche darüber entscheiden sollen, ob alle sogenannten Chinone derartige Chlorochinone zu bilden im Stande sind, oder ob das nur für die eine oder die andere Art der verschiedenen, mit demselben Namen bezeichneten Körpergruppen gültig ist.

Die oben erwähnten Reductionsversuche mit dem Dichlornaphtochlorochinon haben mich veranlasst, die Einwirkung von Zinnchlorür auf die gechlorten Naphtochinone etwas näher zu studiren; dabei hat sich denn gezeigt, dass man auf diese Weise die entsprechenden Naphtohydrochinone äusserst bequem erhält. Fügt man zu einer ätherischen Lösung von Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon unter lebhaftem Umschütteln so lange eine verdünnte, wässrige Zinnchlorürlösung, bis die gelbe Farbe verschwunden ist, so hinterbleiben beim Eindunsten der abgehobenen ätherischen Lösung farblose, lange Krystallnadeln, die ein Gemenge von Dichlornaphtohydrochinon und Zinnchlorür sind; durch Ausspülen mit Wasser lässt sich das letztere entfernen, und durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man das Hydrochinon in grossen, farblosen Krystallnadeln, welche den constanten Schmelzpunkt  $135^{\circ}$  C. (uncorr.) zeigen. — Die Analyse führte zu folgendem Ergebniss:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6Cl_2O_2$
C	52.48	52.40 pCt.
H	3.06	2.63 »
Cl	30.64	31.00 »

Das Hydrochinon ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig u. s. w. leicht löslich und krystallisirt aus allen diesen Lösungsmitteln in farblosen, glänzenden Nadeln; in Wasser ist es unlöslich. An der Luft, namentlich schnell beim Erwärmen, färbt es sich röthlich, nach und nach violettbraun, und man erhält dann, wenn man das so veränderte Präparat aus Aether umkrystallisirt, lange, violettbraune Nadeln, welche bei  $250^{\circ}$  C. (uncorr.) schmelzen und wohl ein Chinhydron repräsentiren dürften. — Die Analyse dieser Verbindung liess finden:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{10}Cl_4O_4$
C	52.67	52.72 pCt.
H	2.10	2.19 »
Cl	31.07	31.05 »

Durch Oxydationsmittel: Salpetersäure, Chromsäure, auch Eisenchlorid werden beide Verbindungen wieder in das Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon übergeführt.

Freiburg i. Br., April 1886.