

# 128. Raphael Meldola: Ueber das Naphtochinon aus Dibrom- $\alpha$ -naphtol.

(Eingegangen am 20. März.)

Die Mittheilung von Liebermann und Schlossberg im letzten Heft der Berichte<sup>1)</sup> veranlasst mich, einige, noch unvollständige Resultate zu veröffentlichen, welche das Ergebniss einer mehrmonatlichen Arbeit sind und die ich in ihrer gegenwärtigen Gestalt nur mit Rücksicht auf die erwähnte Arbeit publicire.

Dass dem im Jahre 1890 von Hughes und mir beschriebenen Naphtochinon vielleicht nicht die Formel zukommen möchte, welche wir ihm zunächst beileigten, wurde nach dem Vergleich unseres Diacetylderivates mit dem von Erdmann<sup>2)</sup>, bereits in einer späteren Mittheilung<sup>3)</sup> angedeutet. Die äusserst geringe Ausbeute an Chinon, welche wir nach unserem Verfahren erhielten, hielt mich von der weiteren Untersuchung des Körpers ab, bis mir im letzten Jahre mein Freund und früherer Schüler, Hr. Dr. Martin O. Forster, ungefähr 6 g des Chinons zur Verfügung stellte, welche durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Dibrom- $\alpha$ -naphtol gewonnen waren.

Die Untersuchung dieses Productes hat mich zu dem gleichen Schluss geführt wie Liebermann und Schlossberg, nämlich dass das Chinon ein Dinaphtylderivat ist. Ich bin zu diesem Resultat durch das Studium des Oxims gelangt. Die Identificirung des Chinons mit dem von Witt und Dedichen 1897 beschriebenen verdankt man jedoch ausschliesslich Liebermann und seinem Mitarbeiter, da ich noch keine Gelegenheit gehabt habe, die beiden Producte zu vergleichen, was im Uebrigen jetzt auch unnöthig geworden ist.

Das Oxim des Chinons wird leicht erhalten, wenn man letzteres in Eisessig suspendirt und die nöthige Menge Hydroxylaminchlorhydrat, welches gemeinschaftlich mit Natriumacetat in wenig Wasser gelöst ist, hinzufügt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade beginnt das Oxim sofort, sich in Gestalt röthlichbrauner Blättchen abzuschneiden. Leider ist das Oxim aus keinem der gebräuchlichen Solventien umzukrystallisiren; sein Schmelzpunkt liegt oberhalb 306°, jedoch schon bei 182—184° verändert es etwas seine Farbe.

Auffallend ist die Eigenschaft des Oxims, sich in verdünnten, wässrigen, kaustischen oder kohlensauen Alkalien mit prächtig blauer Farbe zu lösen und aus diesen Lösungen — falls dieselben nicht zu lange Zeit gestanden haben — durch Säuren unverändert wieder ausgefällt zu werden. Dies ist der einzige, bisher aufgefundene Weg,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 546.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 247, 306.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 57, 809.

die Substanz zu reinigen; doch lassen die folgenden Analysenresultate keinen Zweifel über die Zusammensetzung des Körpers:

0.1360 g Sbst.: 0.4954 g  $\text{CO}_2$ , 0.0628 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1157 g Sbst.: 4.5 ccm N ( $22.5^\circ$ , 761.3 mm.)

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}:\text{N}.\text{OH}$ . Ber. C 69.36, H 4.05, N 8.09.

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_3:\text{N}.\text{OH}$ . Ber. C 72.95, H 3.34, N 4.26.

Gef. » 72.64, » 3.75, » 4.37.

Obgleich ein Ueberschuss an Hydroxylaminsalz angewendet war (2 Mol.-Gew. auf 1 Mol.-Gew. Chinon), wurde auf diesem Wege nur das Monooxim erhalten.

Die blaue alkalische Lösung des Oxims färbt sich bei der Reduction mit Zinkstaub orange, nimmt aber die blaue Färbung wieder an, wenn sie an der Luft stehen bleibt. In starker Schwefelsäure löst sich das Oxim mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen violett wird.

Andere Derivate des Chinons. z. B. das Hydrazon, Anilid und das Condensationsproduct mit *o*-Phenylendiamin, wurden ebenfalls dargestellt, doch ist deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen. Die Substanz, welche durch Erhitzen des Chinons mit *o*-Phenylendiamin in essigsaurer Lösung erhalten wird, krystallisirt aus Nitrobenzol in stumpfen gelblichen Nadeln, die oberhalb  $300^\circ$  schmelzen.

Die Erkenntniss, dass das 1890 von Hughes und mir entdeckte Chinon ein Derivat des Dinaphtyls ist, sowie die ausserordentliche Empfindlichkeit der Farbreaction seines Oxims mit Alkalien, veranlasste mich, eine Reihe vergleichender Untersuchungen mit Chinonen anzustellen, welche aus den Dinaphtylen anderer Chemiker erhalten worden sind. Die Hll. Watson Smith und Dr. Chattaway stellten mir gütigst kleine Mengen der von ihnen gewonnenen Producte zur Verfügung. Beide Präparate waren leider sehr unrein und nur in geringer Quantität vorhanden, doch genügte die Darstellung des Oxims zum Nachweis der Gegenwart unseres Chinons in beiden Proben. Ob auch die Chinone noch anderer Dinaphtyle Oxime von gleichen Eigenschaften liefern, vermag ich jetzt noch nicht zu entscheiden. Das Dinaphtochinon von Stenhouse und Grove giebt ein orangefarbenes Oxim, welches in Alkalien mit Orangefarbe löslich ist.

Bezüglich der Bildung des Dibromindons aus Dibrom- $\alpha$ -naphthol sehe ich mich genöthigt mitzutheilen, dass bei unserer früheren Darstellungsmethode besondere Bedingungen eingehalten worden sein müssen, die wieder aufzufinden mir noch nicht möglich war. Ich habe seit 1890 zahlreiche Versuche in dieser Richtung angestellt, jedoch immer nur Naphtochinon-Derivate erhalten.

Mit Rücksicht auf die Resultate von Liebermann und Schlossberg, welche ich demnach nur bestätigen kann, beabsichtige ich nicht, mit der Untersuchung des Chinons fortzufahren. Der einzige Punkt,

welcher noch der Aufklärung bedarf, ist die Natur der Säure, welche bei der Oxydation des Oxychinons mit Kaliumpermanganat<sup>1)</sup> entsteht. Soweit die äusserst geringe Substanzmenge, welche uns 1890 zur Verfügung stand, einen Schluss zuliess, nahmen wir an, dass wir die 1.2.3-Oxyphtalsäure unter Händen hatten, und hauptsächlich hierauf stützte sich unsere Peri-Formel für das Chinon. Die wenigen, noch in meinem Besitz befindlichen Gramme Substanz will ich zu einer erneuten Untersuchung dieser Säure verwenden.

Schliesslich möchte ich noch hinzufügen, dass das Studium des Chinons in Gemeinschaft mit J. H. Streatfield fortgeführt wurde; da dieser Herr sich jedoch einer anderen Thätigkeit zuwandte, ehe unsere Resultate veröffentlicht werden konnten, so ermöglichte die entstandene Verzögerung den HHrn. Liebermann und Schlossberg, die Frage unabhängig von uns der Entscheidung zuzuführen.

Finsbury Technical College, London, 18. März 1899.

#### 129. K. A. Hofmann: Substitution von Alkohol und Essigsäure durch Quecksilber.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 20. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Im Anschluss an meine Mittheilungen über Mercarbide<sup>2)</sup> und über Mercurialdehyd<sup>3)</sup> habe ich gefunden, dass Alkohol und Essigsäure durch gewisse Mercurverbindungen leicht und vollständig substituiert werden.

Aus Alkohol und Quecksilberchlorid erhielt ich unter nachstehenden Bedingungen eine weisse krystallinische Verbindung,  $C_2Hg_2Cl_4$ , die einen vollkommen durch Chloro-Mercuriquecksilber substituierten Alkohol darstellt, für dessen Hydroxyl ein Chlor eingetreten ist.

Essigsäures Natrium liefert mit Quecksilberoxyd und starker Alkalilauge zwei polymere Verbindungen von der Analysenformel  $HOHg_2 : C \cdot CO_2H$ , die beide eine in der Methylgruppe vollkommen substituierte Essigsäure sein müssen, von denen aber die eine nur mit Säuren, die andere mit Säuren und mit Basen sich vereinigt.

Drei Quecksilberatome kann man in die Essigsäure einführen, wenn man essigsäures Natrium mit Quecksilberjodid und starker Alkalilösung auf 110° erhitzt. Es entsteht das Natriumsalz  $JHg(OHg_2)C \cdot CO_2Na$ ,

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 57, 638.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 1904.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 2212 u. 31, 2783.