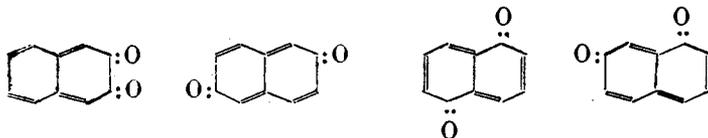


191. Richard Willstätter und Jakob Parnas:
Über 2,6-Naphthochinon.

(XI. Mitteilung über Chinoide.)

[Aus dem chemischen Laboratorium des schweiz. Polytechnikums in Zürich.]
(Eingegangen am 14. März 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

In der Naphthalinreihe halten wir außer den bekannten zwei Einkernchinonen noch weitere vier Chinone (darunter drei Zweikernchinone):



für möglich, wenn wir die Einschränkung machen, nur solche Chinone zu erwarten, die als Diketone mit Äthylenbindungen im Ring formuliert werden können. Von diesen Isomeren verdienen für die Anschauung von den Chinonen namentlich die neuen Typen Interesse, die nach der Art des Diphenochinons den Sauerstoff auf die beiden Hälften des Naphthalins verteilt enthalten.

Ein solches Chinon entsteht, wenn man auf 2,6-Dioxynaphthalin, suspendiert in Benzol, Bleisuperoxyd einwirken läßt. Das Oxydationsprodukt möge nach der Nomenklatur von H. Erdmann¹⁾ als *amphi*-Naphthochinon bezeichnet werden. Es krystallisiert in gelbroten, kleinen Prismen, die sich tagelang, ja sogar wochenlang fast unverändert aufbewahren lassen, aber gegen Wasser und Alkohol, natürlich gegen Säuren und Alkalien, gänzlich unbeständig sind. Das neue Chinon ist nicht flüchtig und geruchlos und zeigt überhaupt in den physikalischen Merkmalen Ähnlichkeit mit den *o*-Chinonen. Im chemischen Verhalten ist es, wie die Benzochinone, durch die größte Neigung ausgezeichnet, sich in das aromatische System umzuwandeln. So erscheint es in seinen Eigenschaften, wie in der Konstitution, als ein Analogon von Diphenochinon²⁾:

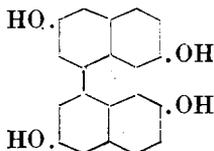


Daß ein einfaches Naphthochinon vorliegt, wird durch die Molekulargewichtsbestimmung in benzolischer Lösung nach der Siedepunktmethode bestätigt. Namentlich beweisend für die Konstitution ist die Reduktion zum 2,6-Dioxynaphthalin, die mit sehr verdünnter Jod-

¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 184 [1893].

²⁾ R. Willstätter und L. Kalb, diese Berichte 38, 1232 [1905].

wasserstoffsäure in der Kälte momentan stattfindet. Die Ausbeute am normalen Reduktionsprodukt betrug freilich (nach der Reinigung) nur etwa 25 %. Aber da dem Chinon keine Spur von Dioxynaphthalin sbeigemischt sein kann und andererseits Dinaphthalinderivate unter solchen Bedingungen nicht zum Dioxynaphthalin reduziert werden könnten, so stört die Bildung hochmolekularer Nebenprodukte bei der Reduktion diese Beweisführung nicht. Im Gegenteil müßte man gerade für dieses Chinon erwarten, daß nicht allein die Sauerstoffatome ihre Affinität zum Wasserstoff betätigen werden, daß es vielmehr als ein ungesättigtes Keton eine besondere Neigung zu Kondensationen nach dem Schema ¹⁾):



zeigen wird, so wie nach den schönen Untersuchungen von G. Harries²⁾ alle α, β -ungesättigten Ketone. In der Tat erhält man aus dem *amphi*-Chinon mit schwefliger Säure, mit Aluminiumamalgam oder mit Zink und Schwefelsäure sofort ausschließlich hochmolekulare, amorphe Produkte. Übrigens ist schon das Verhalten von β -Naphthochinon einigermaßen ähnlich; es gibt nach C. Liebermann und P. Jacobson³⁾ leicht das Dinaphthyldihydrochinon, z. B. mit Zinnchlorür und Salzsäure.

Vergleich der Naphthochinone.

Von dem *p*- und *o*-Naphthochinon unterscheidet sich die *amphi*-Verbindung durch ihre weit kräftigere Oxydationswirkung. Der Vergleich ist wichtig; er läßt erkennen, wieviele bisher unbeachtete Klassenmerkmale gerade den bekannten Naphthochinonen fehlen, und er führt zu einer Korrektur der geltenden Meinung von der treuen Analogie der Chinone in der Naphthalin- und in der Benzolreihe.

Im Gegensatz zu den Isomeren setzt das *amphi*-Chinon aus verdünnter Jodwasserstoffsäure in der Kälte sofort Jod in Freiheit und zeigt (wie *o*-Chinon und Diphenochinon) kräftig die von E. Schär⁴⁾

¹⁾ Diese Kondensation bleibt allem Anscheine nach nicht bei der Bildung eines Dinaphthalinderivates stehen.

²⁾ Ann. d. Chem. 330, 185, 212 [1904]. Harries sagt von den α, β -ungesättigten Ketonen: »nie ist es aber bisher gelungen, die Reduktion so zu leiten, daß die doppelte Bindung unverändert bleibt und nur das Carbonyl verändert wird.«

³⁾ Ann. d. Chem. 211, 36, 58 [1882].

⁴⁾ Berner Mitteilungen 1867, Nr. 619.

angegebene Reaktion des *p*-Chinons, Bläuung von Guajac-Harz-Tinktur. Ein weiterer Unterschied tritt in der von C. Liebermann¹⁾ angegebenen Reaktion zu Tage, der Oxydation des Hydrocörulignons, die gleichfalls das neue Chinon dem *p*-Benzochinon an die Seite stellt. In der folgenden Tabelle soll der Vergleich der Naphthochinone mit dem *p*-Benzochinon hinsichtlich der Oxydationsreaktionen durchgeführt werden; diesem ganz ähnlich verhalten sich *o*-Benzochinon und Diphenochinon.

Reagens	<i>p</i> -Benzochinon	<i>amphi</i> -Naphthochinon	<i>p</i> -Naphthochinon	<i>o</i> -Naphthochinon
kalte, verdünnte Jodwasserstoffsäure ²⁾	wird sofort oxydiert	wird sofort oxydiert	reagiert nicht	reagiert nicht
Guajac-Harz-Lösung	kräftige Bläuung	kräftige Bläuung	reagiert nicht	reagiert nicht
Hydrocörulignon ³⁾	Bildung von Coerulignon	Bildung von Coerulignon	reagiert nicht	reagiert nicht
Fe ₃ (FeCy ₆) ⁴⁾	Bläuung	Bläuung	reagiert nicht	Bläuung
Hämatoxylin ⁵⁾	Rotfärbung	Rotfärbung	langsam schwache Rotfärbung	langsam schwache Rotfärbung
Schweflige Säure	wird oxydiert	wird oxydiert	reagiert nicht	wird oxydiert

Man erkennt also einen großen Unterschied zwischen den Chinonen auf der einen Seite, die den Benzolring oder den zweifachen Ring des Diphenyls oder den kondensierten Doppelring des Naphthalins vollständig chinoid enthalten, und andererseits den Chinonen, in denen eine chinoide Äthylenbindung zugleich einem aromatischen Kerne angehört. Die folgenden Formeln sollen veranschaulichen, daß

¹⁾ Diese Berichte 10, 1615 [1877].

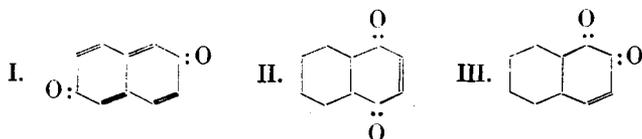
²⁾ Beim Durchschütteln mit der benzolischen Lösung.

³⁾ Zur alkoholischen Lösung von Hydrocörulignon fügen wir das gepulverte Chinon.

⁴⁾ Diese Reaktion, sowie die Wirkung auf Hämatoxylin und Brasilin hat C. F. Schönbein beschrieben (Journ. für prakt. Chem. [1] 102, 158 [1867]) in seinen Studien: »Über den beweglich-tätigen Sauerstoff des Chinons«.

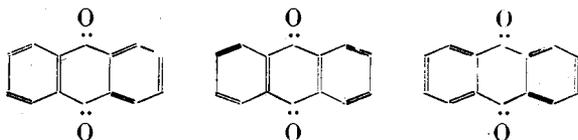
⁵⁾ In kalter, alkoholischer Lösung. In der Hitze bewirkt auch α -Naphthochinon die Rötung.

die *amphi*-Verbindung (I) wirklich naphthochinoid¹⁾ ist, und daß die Isomeren (II und III) keine vollständigen Chinone sind:



Die geringe Reaktionsfähigkeit von α - und β -Naphthochinon, d. h. die schwächere Tendenz in das aromatische System überzugehen, führen wir darauf zurück, daß die an sich unbeständige Atomgruppierung von *p*- und *o*-Chinon gestützt wird (stabil gemacht wird), durch den aromatischen Kern, an den sie in *o*-Stellung angegliedert ist.

Dieselbe Betrachtung gilt für das Anthrachinon. Hier sind die beiden Äthylengruppen Bestandteile von Benzolkernen geworden, und infolgedessen hat das Anthrachinon die wesentlichsten Chinonmerkmale eingebüßt und ist ein einfaches Diketon geworden. Die drei Formeln:



sind nach unserer Auffassung identisch²⁾.

Wenn man das α -Naphthochinon als ein unvollständiges Chinon anspricht, so ist zu erwarten, daß das *as.*- α -Tetrahydronaphthochinon von E. Bamberger und F. Lengfeld³⁾ als ein vollständiges Chinon dem *p*-Benzochinon ähnlicher ist. In der Tat finden sich dafür Bestätigungen in der Untersuchung von Bamberger und Lengfeld. Mit einem Präparat von Tetrahydronaphthochinon, daß wir der Freundlichkeit von Hrn. Prof. Bamberger verdanken, haben wir auch

¹⁾ Vergl. hierzu F. Sachs, diese Berichte **39**, 3006 [1906].

²⁾ Diese Ansicht scheint uns in einem gewissen Gegensatz zu stehen zu der in dem Lehrbuch von V. Meyer und P. Jacobson, Bd. II, 2. Teil (S. 534) von A. Reissert vertretenen Auffassung. Hier wird von den drei Formeln des Anthrachinons gesagt: »Diese drei Formeln sind gleichberechtigt und stellen vielleicht verschiedene Schwingungszustände des Anthrachinonmoleküls dar. Nur die zweite von ihnen aber weist die beiden Carbonylgruppen in derjenigen Kombination mit zwei Doppelbindungen auf, welche für die einkernigen *p*-Chinone charakteristisch ist; und gerade diese Kombination ist vermutlich bestimmend für den typischen Chinoncharakter, welcher dem Anthrachinon abgeht.«

³⁾ Diese Berichte **23**, 1114 [1890].

festgestellt, daß es im Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure mit Benzo-
chinon übereinstimmt. Die Reaktionen mit Guajac-Harz und Hydro-
cörnignon bleiben indessen aus.

Experimenteller Teil.

2.6-Dioxy-naphthalin.

Das *amphi*-Dioxynaphthalin gewinnt man nach A. Emmert¹⁾ aus dem Dinatriumsalz der β -Naphtholsulfosäure von Schäffer durch die Kalischmelze. Wir erhitzten Portionen von 80 g Natriumsalz mit 240 g Ätzkali auf 320° und dann 15 Minuten auf 320—350°. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten im Vakuum in 1½ l Wasser gelöst (unter diesen Umständen krystallisiert kein Chlorkalium aus), mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und durch Aufkochen mit Tierkohle von Harz befreit. Aus dem Filtrat krystallisiert das Dioxynaphthalin fast vollständig, aber unrein. Zur Reinigung ist es vorteilhaft, das Rohprodukt mit Äther aufzunehmen und die Lösung mit kleinen Portionen sehr verdünnter Natronlauge öfters auszuschütteln, bis diese sich nicht mehr braun, sondern nur noch hellrötlich mit starker, blauer Fluorescenz anfärbt. Man fällt die Ätherlösung nach dem Einengen mit Petroläther und krystallisiert dann aus Wasser unter Anwendung von Tierkohle und etwas Zinnchlorür um. Ein kleiner Aschengehalt läßt sich schließlich beseitigen, indem man in sehr wenig Alkohol oder Aceton heiß löst und durch Zusatz von Wasser abscheidet. Wir erhielten so vom reinen Präparat nur 10 g. Technische Präparate des Dioxynaphthalins, mit denen wir mitunter gearbeitet haben, mußten mindestens dieselbe umständliche Reinigung durchmachen; wenn sie viel β -Naphthol enthalten, ist es zweckmäßig, vor den letzten Umkrystallisationen mehrmals mit Benzol auszukochen, worin Dioxynaphthalin weit schwerer löslich ist.

Die Substanz bildet nach Emmert Blättchen vom Schmp. 215—216°; wir fanden den Schmelzpunkt konstant bei 218° korr. (bei 215° erweichend). Die charakteristische Krystallform ist die rhombenförmige Tafel; manchmal treten lanzettähnliche Wachstumsformen und mitunter sägeförmige Aggregate auf.

In heißem Wasser ist das Dioxynaphthalin leicht löslich; bei 14° löst 1 l 1.08 g. In Alkohol, Holzgeist, Aceton und Eisessig löst es sich schon kalt spielend, in Äther leicht, in Petroläther gar nicht. Die Lösung in Alkalilauge ist anfangs ganz farblos, stark blau fluorescierend. Konzentrierte Schwefelsäure löst leicht mit intensiv gelber Farbe und zwar ohne einzuwirken. Mit Wasserdampf ist die Substanz nicht flüchtig. Sie reizt die Schleimhäute lebhaft.

Der Dimethyläther, $C_{10}H_8(OCH_3)_2$, entsteht beim Versetzen der methylalkoholischen Lösung mit Dimethylsulfat und Zutropfeln von Natronlauge. Er krystallisiert aus Benzol in rhombenförmigen Blätt-

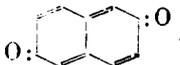
¹⁾ Ann. d. Chem. 241, 368 [1887].

chen, aus Alkohol in länglichen Tafeln vom Schmp. 150°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und heißem Alkohol, schwer in Äther; in Schwefelsäure mit intensiv orangegelber Farbe löslich, die Lösung färbt sich an der Luft vorübergehend grün, dann wieder gelb. Geruch nerolinartig.

0.1354 g Subst.: 0.3808 g CO₂, 0.0766 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₂. Ber. C 76.56, N 6.43.

Gef. » 76.70, » 6.33.

2.6- oder *amphi*-Naphthochinon, 

Die Oxydation gelingt nur mit reinem Ausgangsmaterial, in trockner benzolischer Lösung, mit scharf getrocknetem, gutem Bleisuperoxyd¹⁾ in großem Überschuß und bei schnellem Arbeiten. Die Reaktion verläuft rasch und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung; da das entstehende Chinon bald vom Bleisuperoxyd geschluckt wird, ist es wichtig, die Lösung möglichst schnell vom Schlamm zu trennen.

In einem Kolben mit 200 g Bleisuperoxyd werden 250 ccm Benzol zum Sieden erhitzt; dann schüttet man auf einmal 3 g Dioxynaphthalin feingepulvert hinein, nimmt den Kolben von der Heizung und verschließt ihn schnell durch einen Stopfen mit Glashahn. Bei kräftigem Durchschütteln kommt die Reaktion sehr rasch in Gang und dauert etwa eine Minute. Man öffnet in dieser Zeit mehrmals den Hahn; sobald keine Benzoldämpfe mehr entweichen, filtriert man die schön rotgelbe Lösung durch ein vorbereitetes Nutschenfilter ab und dann sofort noch zweimal durch glatte Filter, um durchgerissenes Superoxyd zu beseitigen.

Zur Isolierung des Oxydationsproduktes wurde gewöhnlich die benzolische Lösung unter 50 mm Druck auf 100 ccm konzentriert. Dann fügt man vorsichtig soviel Petroläther hinzu, daß eine geringe Verunreinigung als flockige Ausscheidung gefällt wird. Davon wird abfiltriert und weiter mit Petroläther versetzt. Sobald sich die Flüssigkeit von neuem trübt, erwärmt man auf 30° und kühlt darauf die wieder klare Lösung in Eis ab. Nun beginnt das Chinon alsbald an der Glaswand in sauberen, ziegelroten Aggregaten zu kristallisieren, gewöhnlich in runden Beeten, worin man mit der Lupe Gruppen von kurzen Prismen bemerkt. Von Zeit zu Zeit fügt man weitere Portionen von Petroläther hinzu, um die Kristallisation vollständig zu

¹⁾ Die Handelssorten von reinem Bleisuperoxyd wirken merkwürdig ungleich, viele sind unbrauchbar; recht dunkelfarbiges und feinpulveriges Superoxyd hat sich am besten bewährt.

machen. Die Ausbeute schwankt zumeist zwischen 0.35 und 0.50 g; ein geringer Anteil hinterbleibt in der Mutterlauge. Es gelingt auch gut, unmittelbar aus der benzolischen Lösung das Chinon kristallisiert zu erhalten, namentlich, wenn man mehrere frisch bereitete Portionen zusammen aufarbeitet. Wir vereinigten das Filtrat vom Bleisuperoxyd von zwei Versuchen und verdampften das Benzol unter 75 mm Druck so weit (d. i. auf ca. 50 ccm), bis sich am Boden des Kolbens eine gelbe Kruste gebildet hatte. Wenn man nun durch Verminderung des Druckes die Lösung abkühlt, so kristallisiert schnell das Chinon dunkelgelbrot in der Flüssigkeit aus; von der Kruste, die Verunreinigungen enthält, kann man leicht abgießen. Aus der Mutterlauge wird noch ein beträchtlicher Rest durch Petroläther abgeschieden. Nach diesem Verfahren liefern 6 g Dioxynaphthalin 1.2 g Chinon.

Für die Analysen I und II dienten Präparate, die in dieser Weise aus Benzol kristallisiert waren, für III ein auf Zusatz von Petroläther ausgefallenes Produkt: Die Substanz änderte im Vakuum über Schwefelsäure ihr Gewicht nicht. Nach wiederholter Abscheidung aus benzolischer Lösung oder Umfällen aus Chloroform durch Petroläther gab das Chinon zu niedrige Werte für Kohlenstoff.

I. 0.1671 g Sbst.: 0.4635 g CO₂, 0.0551 g H₂O. — II. 0.1137 g Sbst.: 0.3153 g CO₂, 0.0382 g H₂O. — III. 0.1651 g Sbst.: 0.4575 g CO₂, 0.0573 g H₂O.

C₁₀H₆O₂.

Ber. C 75.91,

H 3.82.

Gef. » I. 75.65, II. 75.63, III. 75.57, » I. 3.69, II. 3.75, III. 3.88.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktmethode mit Benzol als Lösungsmittel¹⁾.

38.15 g Benzol: 0.147 g Sbst.; c 0.059°. — 28.40 g Benzol; 0.126 g Sbst.; c 0.076°.

C₁₀H₆O₂. Ber. Mol.-Gew. 157. Gef. Mol.-Gew. 171, 152.

Die Krystalle des Chinons zeigen oft eine leuchtende Farbe, deren Nuance zwischen Rotgelb und Ziegelrot liegt; die Pulverfarbe ist rötlich ockergelb. Unter dem Mikroskop erschienen uns die aus den Lösungen isolierten Krystalle trübe. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen verändert sich die Substanz bei 130—135°, indem plötzlich die Farbe in Grau umschlägt; danach ist das Produkt mit grüner Farbe in Alkali löslich.

Das Chinon ist luftbeständig, nicht flüchtig, geruchlos, es färbt die Haut nicht. Man kann es im Exsiccator tagelang so gut wie unverändert aufbewahren, ja sogar nach monatelangem Aufbewahren zeigt es noch seine charakteristischen Merkmale.

¹⁾ Beim Kochen tritt bald Umwandlung in ein unlösliches Produkt ein; darum gelingt es nicht, in größerer Konzentration die Siedepunkterhöhung zu bestimmen.

Das *amphi*-Naphtochinon löst sich ziemlich schwer in Benzol und Chloroform; während sich die Chloroformlösung schon in einigen Stunden zersetzt, bleibt das Chinon in Benzol stundenlang unversehrt und verändert sich erst während einiger Tage. In Äther ist das Chinon äußerst schwer löslich, in Gasolin unlöslich; beim Kochen mit hochsiedendem Ligroin färbt sich die Hauptmenge schwarz, die Flüssigkeit läßt aber feine gelbe Nadeln auskrystallisieren. Alkohol und Holzgeist, Aceton, Eisessig und Pyridin lösen die Substanz spielend, aber unter sofortiger Zersetzung; die Solvenzien färben sich braun und scheiden schmutziggüne, flockige Massen aus. Auch Wasser und verdünnte Säuren zersetzen das Chinon schnell; sie verwandeln es in einen amorphen, weißen Körper, der sich in Alkalien mit smaragdgrüner Farbe löst und an der Luft energisch Sauerstoff aufnimmt. Ähnlich wirken sauer reagierende Salze, z. B. wasserfreies Kupfersulfat, auf die benzolische Lösung ein. Konzentrierte Schwefelsäure färbt das Chinon dunkelblau, ohne es zu lösen; starke Salpetersäure löst es mit tief orangegelber Farbe; Alkalien verwandeln es in ein schön grün gefärbtes, unlösliches Produkt.

Daß dieses neue Naphthochinon dem typischen Benzochinon gleicht in allen Oxydationswirkungen, z. B. auf Guajac-Harz, Hämatoxylin, Hydrocörolignon ist bereits im theoretischen Teile beschrieben worden. Es sei noch hinzugefügt, daß es auch das 1.4-Dioxynaphthalin zum Chinon zu oxydieren vermag.

amphi-Naphtochinhydrone, $C_{20}H_{14}O_4$.

Das neue Chinon vereinigt sich schon in der Kälte mit seinem Hydrochinon zu einem Additionsprodukt. Wir vermischten die gesättigte benzolische Lösung von 0.15 g Chinon mit einem Überschuß ätherischer Dioxynaphthalinlösung (0.5 g in 100 ccm) und fügten noch soviel Äther hinzu, daß das sich ausscheidende Dioxynaphthalin wieder ganz gelöst war. Beim Abkühlen krystallisierte aus der bräunen Flüssigkeit das Chinhydrone (0.18 g) in traubenförmigen Aggregaten mikroskopischer Nadelchen von dunkelblaugrüner Farbe.

0.1685 g Sbst.: 0.4647 g CO_2 , 0.0677 g H_2O . — 0.1887 g Sbst.: 0.5194 g CO_2 , 0.0771 g H_2O . — 0.1775 g Sbst.: 0.4884 g CO_2 , 0.0747 g H_2O .

$C_{20}H_{14}O_4$. Ber. C 75.45,

H 4.44.

Gef. » 75.22, 75.06, 75.04, » 4.49, 4.57, 4.70.

Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen entfärbt sich das Chinhydrone plötzlich bei 124—125°, ohne zu schmelzen: Es ist unlöslich in Äther; verdünnte Natronlauge löst mit grüner Farbe; durch Alkohol, Wasser, Sodalösung und Säuren wird es in ungefärbte, hochmolekulare Produkte verwandelt. Dieselbe Veränderung tritt in einem

Tage in benzolisch-ätherischer Lösung ein, das Chinhydron ist also noch unbeständiger als das Chinon. Guajac-Harz-Lösung wird kräftig gebläut, verdünnte Jodwasserstoffsäure hingegen nicht oxydiert, sie wirkt lediglich so wie die anderen Mineralsäuren ein.

Das *amphi*-Chinhydron entsteht ferner bei unvollständiger Oxydation des Dioxynaphthalins mit Bleisuperoxyd, sei es, daß man das Oxydationsmittel nicht in genügendem Überschuß oder in schlechter Qualität **anwendet**. Ein ähnliches, dunkelgrün gefärbtes Produkt erhielten wir bei der Einwirkung von Silberoxyd auf die ätherische Lösung der Dioxyverbindung in geringer Ausbeute. Anscheinend demselben Oxydationsprodukt ist bereits F. Sachs¹⁾ begegnet. Im Anhang seiner Arbeit über »Eine neue Darstellungsweise für aromatische Amine« erwähnt er Versuche, das 2.6-Naphthochinon mit Hilfe von Silberoxyd zu gewinnen.

Auch beim Behandeln der ätherischen Lösung von Dioxynaphthalin mit Silbersuperoxyd entsteht ein dem Chinhydron sehr ähnliches Produkt, das sich aus der weinrot gefärbten Flüssigkeit in dunkelgrünen, mikrokrystallinischen Aggregaten ausscheidet. Im Verhalten gegen Lösungsmittel und im Umwandlungspunkt stimmt es mit dem Chinhydron überein, in der Zusammensetzung differiert es aber erheblich.

Reduktion des *amphi*-Naphthochinons.

Das Chinon wird schon von verdünnter Jodwasserstoffsäure sehr leicht reduziert; die Ausbeute an normalem Reduktionsprodukt wird beeinträchtigt durch die große Empfindlichkeit des Chinons gegen Säuren und selbst gegen Wasser. Neben dem Dioxynaphthalin entstehen immer hochmolekulare Produkte. Die Menge des ausgeschiedenen Jods fanden wir bei der Titration mit Thiosulfat im Mittel von acht verschiedenen Versuchen (mit 0.16—0.70 g) gleich 76% der Theorie.

Die Lösung von 1 g Chinon in $\frac{1}{2}$ l Benzol wurde mit verdünnter Jodwasserstoffsäure (aus 16 g Jodkalium mit 2 g Schwefelsäure in 1 l Wasser) kräftig durchgeschüttelt und vom ausgeschiedenen Jod mit überschüssigem Bisulfit befreit. Die benzolische Schicht wird weggedampft, die erkaltete wäßrige Lösung filtriert und ausgeäthert. Aus dem sehr stark eingeeengten ätherischen Extrakt fällt Petroläther ein Gemisch von Dioxynaphthalin mit einer amorphen, in Alkali braun löslichen Substanz. Durch Umkrystallisieren aus Wasser mit Tierkohle und Zufügen von ein wenig Zinnchlorür erhielten wir das Reduktionsprodukt annähernd rein in einer Ausbeute von 0.20—0.27 g.

So dargestellt unterscheidet sich das Dioxynaphthalin stets vom Ausgangsmaterial in der Krystallform; es bildet Nadeln oder Spieße, die keine Ähnlichkeit zeigen mit den Aggregaten und Wachstumsformen des 2.6-Dioxynaphthalins. Beim Ausfällen aus alkalischer Lösung oder aus konzentrierter Schwefelsäure, auch beim Umkrystalli-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3006 [1906].

sieren aus Wasser bleibt die Krystallform erhalten. Dennoch scheint sie nur durch eine geringe Verunreinigung bedingt zu sein; nimmt man nämlich das nadelige Präparat in Alkohol auf und fällt die filtrierte Lösung mit Gasolin, so krystallisieren die gewöhnlichen, rhombenförmigen Tafeln des Dioxynaphthalins vom Schmp. 217°.

Die Identität des Reduktionsproduktes mit der 2,6-Dioxyverbindung wurde auch bestätigt durch Umwandlung in den Dimethyläther vom Schmp. 150° und in das von Emmert beschriebene Diacetyl-derivat (Schmp. 173°, nach Emmert 175°).

Andere Reduktionsmittel verwandeln das *amphi*-Naphthochinon hauptsächlich in zwei höher molekulare Substanzen, die nicht in krystallisiertem Zustande zu erhalten waren. Mit schwefliger Säure entsteht eine in Äther unlösliche Verbindung, die sich an der Luft leicht oxydiert; in Alkalien löst sie sich intensiv smaragdgrün. Durch Zink und Schwefelsäure wird neben diesem Produkt eine ätherlösliche Substanz gebildet; diese ist in 8-prozentiger Natronlauge mit brauner, in sehr verdünnter Lauge mit anfangs grüner, dann brauner Farbe löslich. Phenylhydrazin wirkt auch in Verdünnung auf das Chinon lebhaft ein, und zwar ohne Entbindung von Stickstoff; es bildet neben der zuletzt erwähnten ätherlöslichen, farblosen Verbindung ein tiefrotes Kondensationsprodukt.

Bei diesen Versuchen haben uns die Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld, sowie Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. mit wertvollen Präparaten freundliche Hilfe geleistet.

192. D. Vorländer: Substanzen mit mehreren festen und mehreren flüssigen Phasen.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Vorg. in der Sitzung am 11. Februar 1907; eing. am 26. März 1907.)

Das Auftreten der krystallinisch-flüssigen Phase neben der amorph-flüssigen steht, wie ich nachgewiesen habe¹⁾, im engsten Zusammenhang mit der chemischen Konstitution. Man darf sogar behaupten, daß eine andere physikalische Eigenschaft, die so prompt der chemischen Konstitution folgt, wie die liquokrystalline Beschaffenheit, bei organischen Verbindungen bisher kaum bekannt war. Anders liegen die Verhältnisse bei denjenigen Substanzen, die in zwei oder mehreren festen Modifikationen existieren, Hier ist eine Beziehung zur chemischen Konstitution noch nicht ersichtlich. Die Bedingungen, welche für mehrere flüssige isomere Formen gelten, Alphylierung oder Acy-

¹⁾ Diese Berichte 39, 803 [1906].