Beiträge zur Geschichte der Naphtalinreihe;

von *John Stenhouse* und *Charles E. Groves*.

β-Naphtochinon.

In einer früheren Abhandlung *) erwähnten wir, daß Nitroso- β -naphtol nach Umwandlung in die entsprechende Amidoverbindung bei der Oxydation einen krystallinischen Körper von chinonartigem Charakter liefert, den wir β -Naphtochinon nannten, um ihn von dem von einem von uns früher beschriebenen α -Naphtochinon zu unterscheiden. Weitere Versuche haben uns gezeigt, daß es für die Darstellung dieses Chinons vortheilhaft ist, eine beträchtlich größere Menge Kaliumdichromat anzuwenden, als wir früher benutzten. Empfehlenswerthe Verhältnisse sind : 6 Th. einer gesättigten wässerigen Lösung von schwefliger Säure, 6 Th. verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. Säure auf 2 Vol. Wasser) und 3 Th. Kaliumdichromat auf je 2 Th. des reinen Nitroso- β -naphtols; die Reduction und darauffolgende Oxydation werden in der früher beschriebenen Weise ausgeführt (a. a. O. S. 153). Auf diese Weise liefert das Nitrosonaphtol 62 bis 65 pC. seines Gewichtes reines Chinon, während die theoretische Menge 91,9 pC. beträgt. Wir konnten den Grund dieses Deficits nicht auffinden : der Schwefel, der sich während der Reduction des Nitroso- in das Amidoproduct niederschlägt, enthält nur sehr wenig organische Materie; man muß daher vermuthen, daß der Verlust hauptsächlich durch theilweise Auflösung des Amido- β -naphtols in dem verdünnten Schwefelammonium verursacht wird; aber diese Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und durch Erwärmen von Schwefelwasser-

*) Diese Annalen 189, 145.

stoff befreit liefert mit Kaliumdichromat kein Chinon mehr, wie es doch der Fall sein müßte, wenn Amidonaphtol in einiger Menge vorhanden wäre.

Nitro- β -naphtochinon.

Es wurde beobachtet, dafs β -Naphtochinon sich leicht in heifser verdünnter Salpetersäure löst und diese Lösung bei der Abkühlung eine krystallinische Substanz von herrlich scharlachrother Farbe absetzte. Seit unserer letzten Mittheilung haben wir diese Substanz rein dargestellt. Reines β -Chinon (10 Th.) wurde mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht (60 Volumtheile) durch Schütteln innig gemischt und in kochendes Wasser eingestellt. Nach einigen Minuten hatte sich das Chinon gelöst und die neue Verbindung schied sich in rothen Krystallen aus. Dabei entwickelten sich nur geringe Mengen salpetriger Dämpfe, ohne Zweifel in Folge eines secundären Processes. Nach der vollständigen Umwandlung in das Nitroderivat, welche nur wenige Minuten in Anspruch nahm, wurde die Flasche vom Wasserbad genommen und in kaltes Wasser getaucht, um die oxydirende Wirkung der heifsen Salpetersäure auf das Nitrochinon zu verhindern. Nach mehrstündigem Stehen wurde das Product abfiltrirt und zuerst mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gewicht 1,2), dann mit Wasser gewaschen. Das Rohproduct betrug 70 bis 75 pC. des in Arbeit genommenen Naphtochinons. Zur Reinigung wurde es im 15fachen seines Gewichtes kochenden Benzols gelöst und 18 bis 24 Stunden stehen gelassen, wobei es sich langsam in harten rothen, an den Gefäßswänden anhängenden Körnern abschied; zuletzt wurden diese noch zwei- bis dreimal aus ihrem doppelten Gewicht kochenden Eisessigs umkrystallisirt, aus welchem das Nitronaphtochinon beim Erkalten in herrlichen rothen, im Aeufsern ganz an Chromsäureanhydrid

erinnernden Krystallen anschofs. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten :

- I. 0,301 Grm. gaben 0,654 CO₂ und 0,075 H₂O.
 II. 0,197 " " 0,429 " " 0,046 "
 III. 0,427 Grm. gaben 25,4 CC. N bei 18,5° und 764,8 MM. Druck (corrigirt für 0°), entsprechend 23,448 CC. trockenem Stickstoff bei 0° oder 0,029408 Grm.
 IV. 0,364 Grm. gaben 21,5 CC. N bei 17,5° und 745,9 MM. Druck (corr. für 0°), entsprechend 19,830 CC. trockenem Stickstoff bei 0° oder 0,024877 Grm.

Diese Zahlen entsprechen der Formel des Mononitro- β -naphthochinons C₁₀H₅(NO₂)O₂.

	Berechnet für C ₁₀ H ₅ NO ₄	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	Mittel
C	59,11	59,26	59,39	—	—	59,32
H	2,46	2,77	2,59	—	—	2,68
N	6,90	—	—	6,89	6,88	6,86
O	31,53	—	—	—	—	—
		<hr/> 100,00.				

Es wurde bereits gezeigt (a. a. O.), dafs das Nitro- β -naphthochinon Phtalsäure bei der Oxydation liefert, so dafs sowohl die NO₂gruppe als die zwei Sauerstoff des Chinons sich in ein und demselben Benzolring befinden müssen (Gräbe's graphische Naphtalinformel zu Grunde gelegt), aber über die relative Stellung dieser Radicale wissen wir nichts. Es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, dafs wenn das β -Chinon sich wirklich als ein Metaderivat herausstellen sollte, das Nitrochinon als O : O : NO₂ = 1 : 3 : 4 befunden werden wird; aber gegenwärtig ist so wenig über die Ordnung bekannt, in welcher die Wasserstoffatome im Naphtalin ersetzt werden, dafs diefs noch als rein hypothetisch betrachtet werden mufs.

Nitro- β -naphthochinon ist unlöslich in Petroleumäther, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff, wenig in Aether, mehr in Benzol und kochendem Alkohol und sehr leicht in heifsem Eisessig löslich. Beim Kochen mit Alkohol scheint es sich zu

zersetzen, da es beim Abkühlen nicht wieder auskrystallisirt und beim Verdunsten der Lösung gelbliche Oeltropfen abgeschieden werden.

Es löst sich auch ziemlich leicht in kochender Essigsäure von 30 pC. (spec. Gewicht 1,04) und in geringerer Menge in Wasser. Diese orangerothten Lösungen werden opalisirend beim Erkalten, aber liefern keine Krystalle. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Nitrochinon in der Kälte unter Zersetzung; die dunkle Lösung giebt mit Wasser verdünnt einen braunen Niederschlag. Das Nitrochinon schmilzt bei 158° und verpufft schwach, wenn es auf Platinblech stark erhitzt wird. Durch Jodwasserstoff und Phosphor wird es reducirt; wahrscheinlich entstehen dabei das entsprechende Nitrohydrochinon und Amidohydrochinon, welche in grossen hochrothen Tafeln und rothbraunen Nadeln krystallisiren und bis jetzt nicht näher untersucht wurden. Wässrige schweflige Säure reducirt das Nitrochinon ebenfalls.

Dinaphtyldichinhydron.

Bei der Darstellung des β -Naphtochinons wurde bemerkt, dafs das frisch niedergeschlagene Chinon beim längeren Stehen in der sauern Lösung seine schöne Orangefarbe verlor und dunkler wurde; dieses schrieben wir der Oxydation durch das im Ueberschufs angewandte Kaliumdichromat zu, fanden aber jetzt die Ursache in etwas anderem. Wenn das Chinon mit Mineralsäuren erhitzt wird, oder auch nur bei gewöhnlicher Temperatur hinlängliche Zeit damit in Berührung bleibt, wird es in einen dem Chinhydron ähnlichen, röthlich-schwarzen Körper verwandelt und diesem Procefs ist die eben erwähnte Farbenänderung zuzuschreiben, nicht der Oxydation.

Diese Umwandlung des β -Naphtochinons wird zweckmäfsig mittelst verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säure auf

2 Vol. Wasser) bewirkt. Reines Chinon (1 Th.) mit verdünnter Schwefelsäure (10 Volumtheile) wohl durchfeuchtet, war nach 24 Stunden vollständig in jene schwarze Substanz verwandelt. Schneller wurde das Ziel durch Erwärmen auf 55° erreicht, wobei das Chinon sich rasch dunkel färbte und nach 10 Minuten der Proceß vollendet war.

Wenn man die Temperatur viel über 60° steigen liefs, wurden klebrige weiche Massen gebildet, die viel unverändertes β -Chinon einschlossen, so dafs es etwas schwierig wurde, das Chinon vollständig in das neue Product zu verwandeln. Nach dem Erkalten wurde ungefähr das doppelte Volum Wasser zugefügt und das Product gut mit kaltem Wasser gewaschen, um die anhängende Schwefelsäure zu entfernen. Das so bereitete Dichinhydron stellt trocken ein blauschwarzes Pulver dar, unlöslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther, fast unlöslich in Benzol, aber löslich in Eisessig. Die rothbraune Lösung wird durch schweflige Säure sofort entfärbt. Es löst sich auch in concentrirter Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe und wird auf Zusatz von Wasser gefällt.

Durch reducirende Agentien wie Jodwasserstoff und Phosphor oder wässerige schweflige Säure wird das Dichinhydron in farblose Nadeln verwandelt, während es mit *oxydirenden* Mitteln, wie Salpetersäure oder Kaliumdichromat und Schwefelsäure orangefarbene Prismen liefert, so dafs also diese drei Substanzen in derselben Beziehung zu einander stehen, wie grünes Chinhydron, Hydrochinon und Chinon in der Benzolreihe.

Dinaphtyldichinon.

Das eben beschriebene Chinhydron wird durch Kochen mit Salpetersäure oder mit einer Lösung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure leicht in Dinaphtyldichinon verwandelt;

zur Darstellung des letzteren wird eine Lösung von Dinaphtyldichinhydron in kochender 30 procentiger Essigsäure in Salpetersäure (spec. Gewicht 1,45) eingegossen. Das Dichinon fällt in kleinen glänzenden Prismen von prachtvoller Orangefarbe nieder. Giebt man umgekehrt die Salpetersäure in die Essigsäurelösung, so hat der Niederschlag eine schmutzige Färbung, wahrscheinlich wegen der Beimengung von etwas Dichinhydron.

Aus den Analysen des bei 100° getrockneten Products ergibt sich die empirische Formel $C_{10}H_5O_3$, welche in Hinsicht auf die Entstehung des Körpers zu verdoppeln, also $C_{20}H_{10}O_4$ zu setzen ist.

I.	0,196	Grm.	gaben	0,549	CO ₂	und	0,061	H ₂ O.
II.	0,104	"	"	0,2915	"	"	0,033	"
III.	0,261	"	"	0,732	"	"	0,082	"

	Berechnet für C ₁₀ H ₅ O ₃	Gefunden			
		I.	II.	III.	Mittel
C	76,43	76,39	76,44	76,49	76,44
H	3,18	3,46	3,52	3,49	3,49
O	20,39	—	—	—	—

Das Dinaphtyldichinon ist unlöslich in Wasser und nur sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Mitteln, sogar kochender Eisessig löst es nur in sehr geringer Menge; es ist ein sehr beständiger Körper, es löst sich in kochender Salpetersäure und krystallisirt beim Erkalten daraus unverändert; doch bei längerem Kochen scheint es zersetzt zu werden. Es löst sich leicht in warmer concentrirter Schwefelsäure und wird daraus beim Verdünnen wieder gefällt. Reductionsmittel verwandeln es in das correspondirende Hydrochinon.

Dinaphtyldichinol oder Dinaphtyldihydrochinon.

Diese Verbindung wird durch Reduction des Dichinons oder Dichinhydrons gebildet entweder beim Kochen mit Phosphor und Jodwasserstoff in Essigsäure von 30 pC., oder durch

Behandlung mit wässriger schwefliger Säure; das Chinon scheint jedoch leichter reducirt zu werden, als das Chinhydron. Das Dichinon wird bei längerem Stehen mit wässriger schwefliger Säure in farblose Krystalle des Dichinols verwandelt; ein Chinhydron scheint dabei als Uebergangsstadium nicht gebildet zu werden, da die schwarzen Krystalle dieser Verbindung in der Mischung nie erkannt werden konnten. Sehr leicht erhält man das Dichinol aus β -Naphtochinon, indem man letzteres durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in der vorher beschriebenen Weise in Dichinhydron verwandelt, nach dem Erkalten etwa das doppelte Volum gesättigte wässrige schweflige Säure zusetzt und 24 Stunden stehen läßt; das schwarze Dichinhydron ist alsdann vollständig in schneeweiße Nadeln von Dinaphtyldihydrochinon verwandelt, vorausgesetzt, daß das ursprüngliche β -Naphtochinon ganz rein war. Man hat dasselbe nur durch Waschen mit Wasser von Schwefelsäure zu befreien und aus mit etwas schwefliger Säure versetzter verdünnter Essigsäure umzukrystallisiren, um es völlig rein zu bekommen. Bei Anwendung unreinen β -Chinons ist das Product gefärbt und schwer zu reinigen. Wiederholtes Oxydiren zu Dichinon und wieder Reduciren zu Dihydrochinon reicht jedoch gewöhnlich hin, es völlig zu entfärben.

Dinaphtyldichinol $C_{20}H_{14}O_4$ oder $C_{20}H_{10}(OH)_4$ bildet farblose Nadeln, welche beim Trocknen durch theilweise Oxydation dunkel werden. Es schmilzt bei 176 bis 178°, ist fast unlöslich in Wasser, mäßig löslich in 30 procentiger Essigsäure, leicht löslich in Eisessig, dagegen nur sehr wenig in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aether. Die analytischen Resultate waren wie folgt:

0,244 Grm. gaben 0,676 CO_2 und 0,0905 H_2O .

	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_4$	Gefunden
C	75,47	75,56
H	4,40	4,12
O	20,13	—

Die Analyse ergibt etwas zu wenig Wasserstoff für die Formel $C_{20}H_{14}O_4$, was bei der leichten Oxydirbarkeit des Körpers kaum anders zu erwarten war.

Bildung des Dinaphtyldichinhydrons.

Die Umwandlung des β -Naphtochinons in das schwarze Dichinhydron durch Einwirkung von Säuren scheint unter Condensation von zwei Chinonmoleculen stattzufinden, indem zwei Atome Wasserstoff aus den Benzolkernen eliminirt werden und sich mit zwei von den vorhandenen vier Sauerstoffatomen vereinigen :

oder wenn man das Chinhydron durch Vereinigung eines Moleculs Chinon mit einem Molecul Hydrochinon entstanden denkt :

Letztere Ansicht wird sehr gestützt durch die Thatsache, daß β -Naphtochinon sein eigenes Gewicht an Dichinhydron liefert. Bei zwei Versuchen wurde aus je 0,500 Grm. reinem β -Naphtochinon durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure nach dem Waschen und Trocknen 0,498 und 0,495 Grm. Dichinhydron erhalten.

Bei dem hohen Atomgewicht dieser Substanzen und der leichten Oxydirbarkeit des Chinols läßt sich durch die Elementaranalyse allein nicht entscheiden, ob unsere Auffassung von der gegenseitigen Beziehung dieser Körper die richtige ist. Es war uns daher sehr erwünscht eine Reaction aufzufinden, durch welche die Anzahl der Wasserstoffatome außerhalb des Kerns bestimmt werden kann. Bromwasser oxydirt mit großer Leichtigkeit das Dichinhydron, während es das Dichinon nicht angreift.

Eine gewogene Menge des reinen β -Naphtochinons wurde demgemäß in das schwarze Dichinhydron verwandelt und mit

überschüssigem Bromwasser von bekannter Stärke einige Minuten geschüttelt, wobei es in das Dichinon verwandelt wurde. Das überschüssige Brom wurde dann mit Jodkalium und Hyposulfit in der gewöhnlichen Weise titirt. Bei zwei Versuchen wurde so gefunden, daß 0,200 Grm. des reinen β -Naphthochinons nach der Umwandlung in das Dichinhydron 0,100 und 0,098 Brom bedurften, um das neue Chinon zu bilden, während die Gleichung :

0,101 Grm. Brom verlangt. Es kann daher kaum mehr ein Zweifel bestehen, daß die schwarze Substanz ein dem grünen Chinhydrin der Benzolreihe entsprechendes Dichinhydrin ist.

In gleicher Weise wurde das Dichinol oder Dihydrochinon mit Bromwasser oxydirt; die Resultate stimmen hier nicht so genau überein, da das Dichinol zu rasch durch den Sauerstoff der Luft Oxydation erleidet.

Eine gewogene Menge Dinaphtyldichinon $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_4$ wurde mit schwefliger Säure reducirt; nach sorgfältigem Auswaschen auf dem Vacuumfilter, wobei sich das Product schon ein wenig färbte, wurde es in heißem Eisessig gelöst und die etwas dunkel gefärbte Lösung in Bromwasser gegossen; den Bromüberschuß tritirten wir wie oben. Drei Versuche ergaben 98, 88,5 und 85 pC. Brom auf 100 Dichinon, während die Theorie 101,9 pC. verlangt. Das bei diesen Oxydationsversuchen gebildete Dichinon wurde auf einen Gehalt an Bromsubstitutionsproducten geprüft, aber frei von Brom gefunden.

Die Verbindung $\text{C}_{20}\text{H}_{10}(\text{OH})_4$ kann als ein vieratomiger (tetrahydrischer) Alkohol der Hydrochinon- oder Chinolklasse, hervorgegangen durch Substituierung von vier Wasserstoffatomen in einem Dinaphtyl durch vier Hydroxyle betrachtet werden und ist ein Glied einer neuen Körperklasse, der Dichinole. Wir nannten ihn deshalb Dinaphtyldichinol und das entsprechende Chinon Dinaphtyldichinon.

Wir haben ferner gefunden, daß Benzochinon und α -Naphtochinon ebenfalls Dichinone und Dichinole durch Condensation liefern und bezweifeln nicht, daß aus anderen Chinonen entsprechende Verbindungen erhalten werden können. Wir sind gegenwärtig beschäftigt, diese interessante Gruppe von Körpern zu studiren.

Ueber die Einwirkung von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf Cholsäure;

von Dr. H. Tappeiner,

Privatdocent und Assistent am pathologischen Institute in München.

(Aus dem Laboratorium des pathologischen Instituts in München.)

(Der kaiserl. Academie d. Wissensch. zu Wien vorgelegt in der Sitzung am 4. April 1878.)

Die durch diese Reagentien aus Cholsäure (synonym Cholalsäure, Strecker) erhaltenen, rein dargestellten Körper, von einigen flüchtigen und nicht flüchtigen, aber nicht genügend isolirten Säuren der Fettsäurereihe abgesehen, sind: Cholesterinsäure $C_{12}H_{16}O_7$, Stearinsäure, Laurinsäure und Cholan-säure $C_{20}H_{38}O_6$ *). Die Mischung von Schwefelsäure, saurem chromsaurem Kali und Wasser kam entweder in dem von

*) Vorläufige Mittheilungen sind in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 1873 und in der Zeitschrift für Biologie 1876 erschienen. Cholan-säure ist dort mit A, Cholesterinsäure mit B bezeichnet.