

Der Frage, ob es sich hier lediglich um physikalische oder gleichzeitig um chemische Isomerie handelt, beabsichtige ich durch eine eingehendere Untersuchung näher zu treten.

Organisch-Chemisches Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule Hannover.

76. C. Liebermann und S. Schlossberg: Ueber Meldola und Hughes' Perinaphtochinon und Monobromindon.

(Eingegangen am 2. März.)

Vor einigen Jahren beschrieben Meldola und Hughes¹⁾ als »drittes Naphtochinon« eine Substanz, welche sie aus Dibromnaphtol beim Behandeln mit Salpetersäure als Nebenproduct in allerdings minimaler Ausbeute (0.5 pCt. vom Ausgangsmaterial) erhielten und die sie für Peri-(1.8)-naphtochinon ansahen. Bei der Wiederholung ihrer Versuche behufs Gewinnung ihres Chinons sowie des gleichzeitig entstehenden Monobromindons ist es uns zunächst gelungen, eine etwas bessere Ausbeute, ca. 4 pCt. vom Ausgangsmaterial, an diesem Chinon zu erhalten. Die nähere Untersuchung desselben hat uns nun belehrt, dass dieses Naphtochinon keineswegs das »dritte« (1.8-)Naphtochinon, sondern ein Binaphtochinon, $\begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_2 \\ | \\ \text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_2 \end{matrix}$, und zwar dasjenige ist, welches vor Kurzem von Witt und Dedichen²⁾ dargestellt worden ist.

Die etwas bessere Ausbeute an diesem Chinon erhielten wir ohne weitere Abänderung des Meldola-Hughes'schen Verfahrens, als dass wir etwas (um $\frac{1}{7}$) weniger Salpetersäure und diese abgeblasen und vom spec. Gewicht 1.48 anwendeten. Ueber die oben angegebene Höhe hinaus, vermochten indessen auch wir die Ausbeuten bisher nicht zu steigern.

Die Eigenschaften des von uns dargestellten Chinons stimmen durchweg mit den von Meldola und Hughes angegebenen überein, und genügen durchaus zur Identificirung dieser gut charakterisirten Substanz.

Schon der Schmelz- (besser Zersetzungs-)Punkt dieser Substanz, der um 255—260° liegt, erscheint für ein einfaches Naphtochinon recht auffällig. Noch mehr gilt dies von dem Schmelzpunkt der durch Reduction entstehenden Hydroverbindung und deren Acetylproduct, für welch' letzteres er gegen 240° (bei starker Schwärzung

¹⁾ Chem. Soc. Journ. N. S. Bd. 57, 393, 631 und 808.

²⁾ Diese Berichte 30, 2663.

und Zersetzung) gefunden wurde, während die Schmelzpunkte aller übrigen Diacetyldioxynaphtaline um 70—90° tiefer liegen. Solche niedrigeren Schmelzpunkte zeigen nach Erdmann¹⁾ auch das 1.8-Dioxynaphtalin (137°) und dessen Diacetylproduct (145—147°), welches erstere doch das Product der Reduction eines 1.8-Naphtochinons sein sollte.

Meldola und Hughes waren letztere Angaben auch wohlbekannt. sie nehmen aber an, dass bei der Darstellung von Erdmann's 1.8-Dioxynaphtalin aus Naphtsulton in der Kalischmelze eine Umlagerung stattfände, und dass daher dem Erdmann'schen Dioxynaphtalin gar nicht die Stellung 1.8 zukomme.

Ueber die Zusammensetzung des Meldola und Hughes'schen Chinons als eines Binaphtochinons lassen unsere Analysen keinen Zweifel übrig:

0.2020 g Sbst.: 0.5616 g CO₂, 0.0586 g H₂O.

0.1957 g Sbst.: 0.5436 g CO₂, 0.0595 g H₂O.

0.1990 g Sbst.: 0.5565 g CO₂, 0.0570 g H₂O.

0.1030 g Sbst.: 0.2883 g CO₂, 0.0350 g H₂O.

0.2110 g Sbst.: 0.5909 g CO₂, 0.0625 g H₂O.

C₂₀H₁₀O₄.

Ber. C 76.43,

H 3.18.

Gef. „ 75.79, 75.78, 76.28, 76.31, 76.35, • 3.21, 3.35, 3.21, 3.78, 3.27.

Die Formel des einfachen Naphtochinons, C₁₀H₆O₂, erfordert dagegen 75.95 pCt. Kohlenstoff und 3.79 pCt. Wasserstoff, also weniger Kohlenstoff und beträchtlich mehr Wasserstoff, als in unseren meisten Analysen gefunden worden ist.

Meldola und Hughes' Analysen des Chinons zeigen zwar den für ihre Formel ungefähr richtigen Wasserstoffgehalt, dagegen haben sie für das Hydrochinon und acetylierte Hydrochinon gleichfalls mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff gefunden, als ihre eigenen Formeln verlangen, während diese Analysen zu unseren neuen Formeln gut stimmen.

Zum weiteren Beweise, dass das Meldola und Hughes'sche Chinon sich vom Binaphtalin ableite, wurde dasselbe der Destillation über Zinkstaub unterworfen. Aus 0.5 g des Chinons wurden nicht weniger als 0.4 g eines schwer flüchtigen, beim Erkalten des Rohres krystallinisch erstarrenden, gelblichen Kohlenwasserstoffs erhalten. In Alkohol war derselbe schwer löslich; die Lösung fluorescirte bläulich. Der Hauptanschuss, fast die Gesamtmenge, schmolz bei 187—188°, dem Schmelzpunkt des Iso(*p,p'*)-dinaphtyls von Watson Smith²⁾. Der Schmelzpunkt der Pikrinsäureverbindung wurde bei 175—177° gefunden, während Ferko³⁾ für die des Isodinaphtyls 184° angiebt. Die Ursache dieser kleinen Schmelzpunktsdifferenz

¹⁾ Ann. d. Chem. Bd. 247, 306.

²⁾ Diese Berichte 9, 467.

³⁾ Diese Berichte 20, 662.

dürfte in der ziemlich grossen Dissociationstendenz dieser Pikrinsäureverbindung liegen.

Das Meldola und Hughes'sche Perinaphtochinon stimmt daher in Bezug auf die Kohlenwasserstoffgrundlage wie auch bezüglich der andern Eigenschaften soweit mit dem Binaphtochinon überein, welches Witt und Dedichen durch Oxydation des Bisamidonaphtols erhalten haben, dass ein Zweifel an der Identität beider kaum mehr möglich war.

Durch die Güte des Hrn. Geheimraths Witt, welcher uns ein schönes Präparat seines Bichinons zur Verfügung stellte, waren wir in der Lage, beide Verbindungen, sowie die zugehörigen Hydrochinone und acetylirten Hydrochinone eingehend direct mit einander zu vergleichen. Bemerkenswerthe Unterschiede wurden nicht beobachtet. Offenbar sind die HHrn. Witt und Dedichen nur in Folge der unrichtigen Formel, welche Meldola und Hughes ihrer Verbindung beigelegt haben, nicht auf diese Identität ihrer und der Meldola'schen Verbindung aufmerksam geworden.

Mit diesem Binaphtochinon ist übrigens höchst wahrscheinlich auch das Binaphtochinon identisch, welches Staub und Watson Smith¹⁾ durch Oxydation des Isodinaphtyls erhielten, obwohl diese Chemiker die Verbindung als ein amorphes, gelbes Pulver beschreiben, während die obigen Substanzen in hübschen, gelblichen Nadeln krystallisiren.

Das »Perinaphtochinon« ist daher vorläufig aus der Literatur zu streichen²⁾.

Da auch die Schlussfolgerung Quincke's³⁾, dass das von ihm bei der Behandlung von Acenaphten mit Salpetersäure erhaltene Nitronaphtochinon ein Derivat des Perinaphtochinons sei, nicht durchaus unangreifbar erscheint, so ist bisher ein Abkömmling des Perinaphtochinons mit voller Sicherheit überhaupt nicht bekannt.

Als Hauptproduct der Oxydation des Dibrom- α -naphtols mit Salpetersäure haben Meldola und Hughes in den oben citirten Arbeiten in guter Ausbeute eine Verbindung erhalten, welche nach ihnen Monobromindon, C_9H_5BrO , ist. Allerdings erklären sie in der 3. Abhandlung⁴⁾, dass ihrem Bromindon eine andere Verbindung beige-mischt sei, namentlich wenn man mit einer Salpetersäure von weniger als 1.5 spec. Gewicht arbeite. Diese Verbindung gelang es ihnen zwar nicht, für sich darzustellen, sie schlossen aber, dass sie Mono-

¹⁾ Chem. Soc. Journ., N. S., 47, 101.

²⁾ Bekanntlich konnte das 1.8-Perinaphtochinon bisher aus dem 1.8-Dioxy-naphtalin, der Empfindlichkeit dieser Verbindung wegen, nicht erhalten werden. Einige Versuche, dies Chinon darzustellen, habe ich eben in Arbeit, worüber ich bald berichten zu können hoffe. Liebermann.

³⁾ Diese Berichte 21, 1454.

⁴⁾ Chem. Soc. Journ., N. S. 57, 803.

brom- α -naphtochinon sei, daraus, dass sie durch Bromirung ihrer Substanz das bekannte Dibrom- α -naphtochinon vom Schmp. 218^o erhielten. Auf die Vermuthung, dass das in unseren Händen befindliche Monobromindon von Meldola und Hughes wohl nichts Anderes als Monobromnaphtochinon sein möchte, wurde der Eine von uns zunächst dadurch geführt, dass das Meldola'sche Product bei der Reaction gegen Natriummalonester und analoge Verbindungen¹⁾ keine rothen Farbreactionen wie die gechlorten und gebromten Indone, sondern schön blaue, wie die halogenirten α -Naphtochinone, gab.

Auch hier zeigten schon die von uns ausgeführten Analysen die Richtigkeit unserer Annahme:

0.2315 g Sbst.: 0.4300 g CO₂, 0.0497 g H₂O.

0.2049 g Sbst.: 0.3754 g CO₂, 0.0409 g H₂O.

0.2185 g Sbst.: 0.3935 g CO₂, 0.0418 g H₂O.

0.1505 g Sbst.: 0.1205 g AgBr.

0.1353 g Sbst.: 0.1058 g AgBr.

C₁₀H₅BrO₂. Ber. C 50.63, H 2.11, Br 33.75.

Gef. » 50.65, 49.95, 49.10, » 2.38, 2.19, 2.12, » 34.06, 33.87,

während Monobromindon

C 51.67, H 2.39, Br 38.28,

also namentlich im Bromgehalt sehr wesentlich andere Zahlen, verlangt. Dagegen stimmen die Zahlen von Meldola und Hughes mit der von ihnen gewählten Formel überein.

Dass aber unser Product wesentlich aus Monobromnaphtochinon bestand, ging daraus hervor, dass die verschiedenen Anschüsse einer systematisch durchgeführten Krystallisation bei der weiteren Bromirung in Eisessig unter Jodzusatz stets, wenn auch nicht quantitative, so doch sehr beträchtliche Mengen von Dibrom- α -naphtochinon vom Schmp. 216—218^o ergaben. Niemals gelang es uns dabei, das doch so gut charakterisirte Dibromindon zu erhalten, welches doch aus Bromindon wohl hätte entstehen sollen. Desgleichen zeigten alle Anschüsse die blauen Malonesterreactionen. Zweifellos ist also, dass wir Monobromnaphtochinon in Händen haben. Wir beabsichtigen indessen vorläufig keineswegs zu bestreiten, dass bei geeignet geleiteter Operation nicht vielleicht auch Bromindon entstehen könnte, bezw. von Meldola und Hughes erhalten worden sein kann; für sicher bewiesen halten wir es indessen nicht. Auch von den von Meldola und Hughes dargestellten Derivaten des Bromindons erinnern einzelne, wie das Bromindonanilid, gar zu sehr an die entsprechende Verbindung des Naphtochinons. Wir werden den Gegenstand noch weiter verfolgen.

¹⁾ s. Liebermann, diese Berichte 31, 2903 und 32, 260.

Interessant dürfte es sein, näheren Aufschluss darüber zu erlangen, wie in dem Processe von Meldola und Hughes das Binnaphthochinon entsteht. Vielleicht hängt seine Bildung mit einem Additionsproduct von Brom an Naphtol zusammen, welches nach Meldola und Hughes bei ihrer Bromirungsart des α -Naphtols in erster Phase entstehen soll, das sie aber nicht isolirt, sondern gleich weiter auf ihr »Dibromindon« verarbeitet haben. Ein solches Product glauben wir in der Hand zu haben und behalten uns dessen nähere Charakterisirung vor.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

77. Otto Ruff: *d*- und *r*-Arabinose¹⁾.

[Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Wie ich vor einiger Zeit in diesen »Berichten«²⁾ mitgetheilt habe, liefert die Oxydation der *d*-Gluconsäure *d*-Arabinose. Ich habe dieselbe damals als Osazon und als Oxim abgeschieden. Inzwischen ist es mir gelungen, die *d*-Arabinose selbst direct zu isoliren.

Bei Verarbeitung grösserer Quantitäten *d*-gluconsauren Calciums erwies sich als einzig brauchbare Oxydationsmethode die schon früher²⁾ beschriebene mit Wasserstoffsuperoxyd und basischem Ferriacetat; sie ergab bis zu 30 pCt. der Theorie rohe und 25 pCt. ganz reine *d*-Arabinose. Dieselbe dürfte damit leichter und billiger zugänglich geworden sein, als die *l*-Arabinose.

Abgesehen von den bereits²⁾ genannten Oxydationsmitteln versuchte ich noch Kaliumpersulfat mit und ohne Zusatz von Eisensalz, ferner Bleisuperoxyd und Phosphorsäure, das Baeyer mit Erfolg zur Darstellung des Doppelaldehyds der Korksäure verwendet hatte³⁾, und endlich Mangansulfat. Manganosalze hatte Bertrand⁴⁾ als den wirksamen Bestandtheil der von ihm isolirten Oxydasen beobachtet und ihre Sauerstoff übertragende Wirkung am Hydrochinon, Pyrogallol und einigen anderen Verbindungen studirt. In dem vorliegenden Falle waren aber selbst nach 8-tägigem Durchleiten von Luft durch die mangansalzhaltige, auf 60° erwärmte Lösung nicht mehr, als Spuren eines Osazon bildenden Zuckers entstanden, während die an-

¹⁾ In der Anwendung der Zeichen *d*, *l*, *r* und *ld* folge ich Landolt: »Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen«, S. 2.

²⁾ Diese Berichte 31, 1573.

³⁾ A. v. Baeyer, diese Berichte 30, 1962.

⁴⁾ Bertrand, Compt. rend. 124, 1355.