

557. C. Liebermann: Ueber Polythymochinon.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Gelegentlich der Besprechung einiger Thymolderivate (diese Ber. 1877, 613) habe ich erwähnt, dass sich Thymochinon bei längerem Stehen in eine Verbindung verwandle, die ich für ein polymeres Thymochinon hielt, aber damals wegen zu geringer Mengen Substanz nicht sicher als solches feststellen konnte. Nachdem ich jetzt grössere Mengen dieser Verbindung dargestellt habe, will ich mit ihrer Beschreibung meine Versuche über Thymolabkömmlinge schliessen.

Lallemand¹⁾ hat wahrscheinlich bereits dieselbe Verbindung unrein in Händen gehabt, indem seine Angaben über das durch freiwillige Umwandlung des Thymochinons entstehende „Oxythymoil“ im Ganzen auf meine Verbindung passen. Seine Analyse und dem entsprechend seine Auffassung der Verbindung sind jedoch unrichtig. Auf Lallemand's Oxythymoil bezieht sich offenbar die ungenaue Angabe von Carstanjen²⁾, dass trockenes Thymochinon am Licht keine Veränderung erleide³⁾.

Auch mir gelang anfangs die willkürliche Darstellung der Verbindung nicht. Aber bald bemerkte ich, dass sehr dünne Schichten Thymochinon, wie man sie erhält, wenn man ätherische Lösungen dieser Substanz auf den Wandungen grosser Bechergläser verdunsten lässt, an den dem Licht am meisten ausgesetzten Stellen die gelbe Farbe verlieren und weisslich porzellanartig werden. Das Fortschreiten der Umwandlung kann man jeder Zeit durch Uebergiessen der Gefässwandungen mit Aether erkennen, worin Thymochinon zerfliesst, das Umwandlungsprodukt aber unlöslich ist. Durch Wiederholung der ganzen Operation mit dem unveränderten Thymochinon überzeugt man sich leicht, dass alles Thymochinon in die neue Verbindung übergeführt werden kann; doch erleidet man, wenn man an offener Luft arbeitet, wegen der Flüchtigkeit des Thymochinons grosse Verluste.

Dass nur das Licht es ist, welches die Umwandlung bewirkt, wurde dadurch bewiesen, dass weder im luftleeren noch im luftgefüllten Raume bei Abschluss des Lichts eine auch nur spurenweise Veränderung des Thymochinons selbst nach 8 Tagen eintrat, während die gleiche

¹⁾ Ann. Ch. Phys. [3], t. 49, p. 63.

²⁾ Journ. pr. Ch. [2], Bd. 3, S. 52.

³⁾ Lallemand giebt an, Thymochinon ändere bei dieser Umwandlung seine Farbe durch Roth zu Schwarz. Diese, bei reinem Thymochinon nicht eintretende Farbenänderung, ist wohl auf eine Verunreinigung von Lallemand's Thymochinon mit Thymohydrochinon, wodurch Thymochinhydrone entstanden, oder eine Verunreinigung der Laboratoriumsluft zurückzuführen; wahrscheinlich veranlasste das Ausbleiben dieser Farbenänderung an seinem Materiale Carstanjen zu der Annahme, dass eine Veränderung überhaupt nicht stattfände.

Substanz unter sonst gleichen Bedingungen im diffusen Tageslicht nach 4 Tagen beträchtliche Mengen des Umwandlungsproduktes enthält. Endlich habe ich mittelst in Collodium gelösten Thymochinons eine photographische Platte hergestellt, die nach 6tägiger Belichtung im Copirrahmen unter einem Glaspositiv, nach Entfernung des unveränderten Thymochinons mit Aether, ein in allen Einzelheiten scharfes positives Bild gab.

Vom Thymochinon unterscheidet sich die neue Verbindung in deutlichster Weise. Sie ist in allen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich. Aus Alkohol krystallisirt sie in langen, hellgelben, bei 200 bis 201^o schmelzenden, geruchlosen, seidglänzenden Nadeln, die dem Anthrachinon sehr ähnlich sehen. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Die Analyse zeigt, dass sie die Zusammensetzung des Thymochinons besitzt:

	Gefunden.		Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₂ .
C	72.42	72.68 pCt.	73.17 pCt.
H	7.40	7.50 -	7.32 -

Obwohl sie bei höherer Temperatur unzersetzt sublimirt, liess sich ihre Dampfdichte im Schwefeldampf wegen theilweiser Verkohlung der Substanz nicht bestimmen. Ebenso wenig gelingt eine unmittelbare Rückführung in Thymochinon. Die folgenden Versuche zeigen, dass sie dennoch nichts Anderes als ein polymeres Thymochinon ist.

Kocht man nämlich Polythymochinon mit Jodwasserstoffsäure (1.7 spec. Gew.) und rothem Phosphor, so löst sich dasselbe auf, und beim Erkalten geseht das Ganze zu einem Krystallbrei, der aus kochendem Wasser sich zu weissen Säulen oder nadelartigen Krystallen umkrystallisiren lässt, die den Schmelzpunkt 142^o besitzen. Sie sind Thymohydrochinon, wie auch die Umwandlung in das gut charakterisirte Thymochinhydrat und Thymochinon zeigte.

Dieselbe Umwandlung erleiden siedende alkoholische Polythymochinonlösungen bei Zusatz von Salzsäure und Zinkstaub. Die Umwandlung ist quantitativ. Die nach Wasserzusatz mit Aether ausgeschüttelte Substanz zeigt alle Eigenschaften des Thymohydrochinons; nach dem Umkrystallisiren aus Wasser ergab sowohl die lufttrockene als die bei 110^o getrocknete Substanz die für Thymohydrochinon berechneten Zahlen:

	Gefunden.		Berechnet.
C	72.30	72.12 pCt.	72.28 pCt.
H	8.51	8.43 -	8.43 - ¹⁾ .

Audere für Polythymochinon charakteristische Reactionen gelang es nicht aufzufinden. Dies liegt zum Theil an der grossen Beständig-

¹⁾ Lässt man die Reduction nicht bis zu Ende gehen, so fällt Wasser weisse, zu farblosen Nadeln umkrystallisirbare Flocken, die wahrscheinlich ein Zwischenprodukt C₂₀ H₂₆ O₄ sind. Hierzu stimmt auch ihre Analyse. Bei erneuter Reduction geht diese Substanz in Thymohydrochinon über. Die geringe Menge gestattete keine weitere Untersuchung.

keit der, auch hierin dem Anthrachinon ähnlichen, Substanz. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Kälte, verändert sie aber dabei nicht. Wässrige und essigsäure Bromlösungen greifen sie selbst bei längerem Erhitzen nur wenig an. Wasser, Schwefligsäurelösung, Essigsäureanhydrid verändern sie bei 180° nicht. Mit Thymohydrochinon bildet sie kein Chinhydrin. Dagegen wirken Alkalilösungen und conc. Schwefelsäure in der Hitze wie auf Thymochinon.

Am auffallendsten ist ihre Beständigkeit gegen rauchende Salpetersäure, von der sie gelöst aber selbst bei kurzem Kochen nicht verändert wird. Diese Eigenschaft scheint übrigens eine allgemeinere der Chinone zu sein und mit ihrer Constitution zusammen zu hängen, da ich sie auch beim Benzol-, Thymo- und Naphtochinon constatirt habe. Anthrachinon verhält sich bekanntlich ähnlich und Phenanthrenchinon wird zwar durch rauchende Säure nitriert, löst sich aber nach Gräbe in heisser conc. Salpetersäure ebenfalls unverändert auf.

Die Polymerisation des Thymochinons als das erste Beispiel dieses in der Aldehydgruppe gewöhnlichen und bei einigen Ketonderivaten beobachteten Vorgangs auch in der Chinongruppe scheint mir nicht ohne Interesse. Für die atomistische Auffassung der Polymerie ist vielleicht der Rückgang in die monomolekulare Form bei der Reduction beachtenswerth.

Versuche auch andere Chinone zu polymerisiren, sind bisher ohne Erfolg geblieben.

Berlin, Organ. Laboratorium der Gewerbeakademie.

558. C. Liebermann u. A. Goldschmidt: Ueber Aethylidenimid-Silbernitrat.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bekanntlich bleibt der Silber Spiegel durch Aldehyd in einer ammoniakalischen Silberlösung in der Kälte aus, wenn man zu viel Ammoniak oder concentrirte Lösungen von Silbernitrat und Aldehydammoniak anwendet. Liebig hat bereits in seiner berühmten Arbeit über den Aldehyd (Annal. Bd. 14, S. 146) nachgewiesen, dass in letzterem Falle ein weisser, krystallinischer Niederschlag entsteht, der Aldehyd, Ammoniak, Salpetersäure und Silber enthält und hat auch dessen C, H und Ag-Gehalt quantitativ bestimmt, ohne indess eine Formel für die Verbindung aufzustellen. Den N-Gehalt versuchte er „vergebens nach einer der bekannten Methoden zu bestimmen; die Bildung von Stickoxyd konnte nie vermieden werden“. Es ist dabei zu beachten, dass die Dumas'sche Stickstoffbestimmung damals noch ganz neu war. Wir haben constatirt, dass allerdings bei unvorsichtigem Arbeiten der von Liebig gerügte Uebelstand eintritt;