

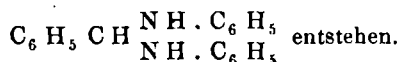
0.1871 g Substanz lieferten 0.1175 g  $H_2O$  entspr. 0.01305 g H = 6.98 pCt. H.

Berechnet für  $C_{19}H_{18}N_2$ : C = 83.21 pCt. H = 6.57 pCt.

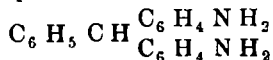
Nachdem ich jetzt die Verschiedenheit der beiden Körper mit Sicherheit dargethan zu haben glaube, möchte ich eine Vermuthung über deren Natur äussern. Der letzterwähnte Körper entstand nur einmal und auch da nur in kleinen Mengen. Bei der Reaction zwischen Benzalchlorid und Anilin wird Salzsäure gebildet.

Man weiss, dass Hydrazobenzol durch Säuren leicht in Benzidin umgewandelt wird.

Ein solcher Vorgang kann auch bei der von mir beschriebenen Reaction eine Rolle spielen. Aus Benzalchlorid und Anilin sollte zunächst der Körper



Die grossen Mengen Salzsäure, welche bei der Reaction erzeugt werden, fordern ein Gegengewicht. Dieses wird hervorgerufen, indem die Amidogruppen in bekannter Weise in die mit stärker basischen Eigenschaften ausgestatteten Phenylenamidogruppen umgewandelt werden. Als Reactionsprodukt tritt also die wirkliche Base



auf. Auch die beobachteten Schmelzpunkte sprechen für die Richtigkeit dieser Ansicht.

Braunschweig, 12. Mai 1879.

### 238. E. v. Sommaruga: Ueber die Wirkung des Ammoniaks auf Chinone.

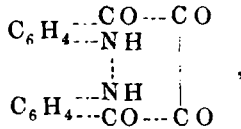
(Eingegangen am 15. Mai.)

Die bisherigen Ergebnisse meiner Versuche über die Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin stehen mit der Formel dieses Körpers, wie dieselbe sich aus der von Shadwell und Claisen bekannt gemachten, schönen Synthese des Isatins<sup>1)</sup> ergibt, insoweit es sich um die von mir als Diamidoisatin und Imidoisatin bezeichneten Substanzen handelt, in sehr einfachem Zusammenhange.

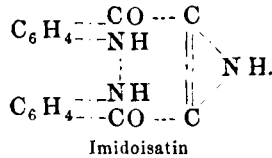
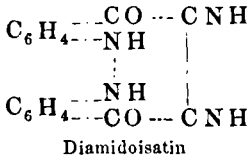
Wird die Formel des Isatins zu  $C_{16}H_{10}N_2O_4$  angenommen, so mit die aus der Synthese sich ergebende verdoppelt — die Gründe hierfür habe ich schon bei andern Gelegenheiten erörtert, und hoffe

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 350.

auch, bald noch neue Beweisgründe hierfür zu liefern — so ist das Isatin wohl



und demgemäss erhalten die beiden genannten Derivate desselben folgende Formeln:



Der ersteren Verbindung gebührt der ihr von mir beigelegte Name nicht mehr, sondern sie ist unzweifelhaft, wie dies auch die vorstehende Formel ausdrückt, als Diimidoisatin zu betrachten. Die Erfolglosigkeit meiner Bemühungen, aus dieser Verbindung durch Einwirkung von salpetriger Säure zum Isatin zurück zu gelangen, findet auch hierdurch die einfachste Erklärung, da ja secundäre Amine mit salpetriger Säure nicht Hydroxyl-, sondern Nitrosoprodukte liefern, und als ein Hydroxylprodukt hatte ich geglaubt, das Isatin ansehen zu müssen.

Für den interessantesten Körper, den ich durch Ammoniak aus Isatin erhalten, und dem ich bei der empirischen Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_3$  den Namen Oxydiimidodiamidoisatin beigelegt habe, will ich zunächst noch keine rationelle, der Isatinsynthese angepasste Formel aufstellen, da hierfür mancherlei Versuche, die im Gange sind, abzuwarten sind.

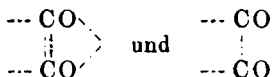
Die gerade beim Isatin so erfolgreichen Versuche über die Wirkung des Ammoniaks auf Körper von Chinonnatur haben es mir nun angezeigt erscheinen lassen, bei unzweifelhaften Chinonen die Wirkung des Ammoniaks zu studiren, um aus den bei einfacheren Verbindungen, als das Isatin ist, erhaltenen Derivaten für die Erklärung der Vorgänge beim Isatin selbst Anhaltspunkte zu gewinnen.

Bei einer Reihe von Versuchen, die in dieser Richtung theils schon angestellt, theils in Vorbereitung sind, hat es sich als nothwendig erwiesen, die mit dem Namen Chinone bezeichneten Körper in drei Gruppen zu sondern.

Die erste derselben, die eigentlichen Chinone, enthält zwei Sauerstoffatome an zwei mit nur je einer freien Valenz begabten Kohlenstoffatomen gebunden, und müssen jene daher wohl als untereinander gebunden angesehen werden. Diese Chinone enthalten zweifellos die

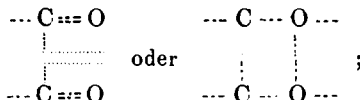
von Graebe für Chinone im allgemeinen angenommene, zweiwerthige Gruppe  $\overset{\parallel}{\text{O}}_2$ . Hierher gehören das gewöhnliche Chinon und das Naphtochinon.

Die zweite Gruppe enthält die beiden Sauerstoffatome an zwei Kohlenstoffatome so gebunden, dass entweder die Sauerstoffatome noch unter einander mit einer Valenz verknüpft sein können oder auch nicht. Die Formulierung dieser beiden Bindungsmöglichkeiten wird durch die Schemata



klar gemacht. Im ersteren Falle würde diese Gruppe von Chinonen keine Verschiedenheit der Structur gegenüber der der eigentlichen Chinone aufweisen, sondern wäre mit der letztern zu vereinigen; im zweiten Falle sind die hierher gehörigen Chinone als Diketone aufzufassen, wofür auch ihre Verbindungsfähigkeit mit sauren Sulfiten spricht. Hierher gehören das Phenanthrenchinon, Chrysenchinon, vielleicht auch das Pyrenchinon, und hierher glaube ich auch das Isatin zählen zu müssen.

Die dritte Gruppe von Chinonen besitzt die zwei Sauerstoffatome an zwei Kohlenstoffatome gebunden, die jedes mit zwei, zumeist gleichartigen Resten von Benzol verbunden sind, wodurch diesen Kohlenstoffatomen noch zwei Valenzen übrig bleiben. Bei diesen Chinonen sind somit ebenfalls zwei Bindungsmöglichkeiten der Sauerstoffatome vorhanden, nämlich



ein Chinon dieser Art ist das Anthrachinon.

Es stand nun zu erwarten, dass die verschiedenen Bindungsweisen der Sauerstoffatome in den Chinonen einen verschieden gearteten Austausch derselben gegen Ammoniakreste bedingen werden, und aus diesem Grunde habe ich die Wirkung des Ammoniaks auf Chinone schon seit längerer Zeit zu studiren begonnen.

Ueber das Benzolchinon liegt nur eine alte Angabe von Wosknesensky <sup>1)</sup> vor, der ein Sauerstoffatom gegen eine Imidgruppe austreten sah, wesshalb der Verbindung nicht die von Wosknesensky gewählte Bezeichnung Chinonamid sondern die eines Chinoninides zukommt. Beim Naphtochinon sind, meines Wissens wenigstens, derartige Versuche nicht gemacht worden. Ueber die Wirkung von

<sup>1)</sup> Journ. pr. Chem. 34, 251.

Ammoniak auf Phenanthrenchinon wurden jüngst von Anschütz und Schultz <sup>1)</sup> Mittheilungen gemacht; die Resultate dieser Chemiker stimmen jedoch mit den von mir schon vor einiger Zeit erhaltenen nicht ganz überein. Ich arbeite ebenfalls unter Druck, indem die Röhren mit je 5 g Chinon und ca. 50 ccm absolutem Alkohol beschriftet, und der Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur mit trockenem Ammoniakgas gesättigt wurde; das Erhitzen erfolgte durch 30—36 Stunden auf 100°. Die von mir erhaltenen Reactionsprodukte sind folgende. Eine kleine Menge eines gelbbraun gefärbten, harzigen Körpers, der im kalten Alkohol zumeist ungelöst war; ferner in der alkoholischen Lösung zwei krystallisirbare Körper, die durch ihr ungleiches Verhalten gegen verdünnte Säure trennbar sind. Der eine geht, nachdem das Ammoniak und die Hauptmenge des Alkohols durch Abdestilliren entfernt sind und mit einem Ueberschuss von Wasser versetzt ist, bei dem Aufkochen mit etwas Salzsäure aus der flockigen Ausscheidung des Gemenges beider Körper in die Lösung, und scheidet sich aus dem Filtrate in langen, orangerothern Nadeln aus; er ist das Hydrochlorat einer basischen Verbindung. Der zweite bildet den Rückstand von der Auskochung mit verdünnter Säure, löst sich in Alkohol in der Wärme und Kälte fast gleich leicht und krystallisirt allmählig beim Verdunsten des Alkohols in farblosen, kurzen Nadeln heraus. Die grünen und braunen Körper, die beide von Anschütz und Schultz erhalten wurden, habe ich bisher nicht beobachten können.

Da ich unabhängig von Anschütz und Schultz die Reaction des Ammoniaks auf Phenanthrenchinon begonnen habe, unsere Resultate auch bisher nicht die gleichen sind, so werde ich die Arbeit ruhig fortsetzen, und möchte mir insbesondere auch bei dieser Gelegenheit, die anderen genannten Chinone in der angedeuteten Richtung zu verfolgen, vorbehalten.

Auch bezüglich der Wirkung des Ammoniaks auf Reductionsprodukte der Chinone habe ich schon eine Anzahl von Versuchen angestellt. Das Reductionsprodukt des Isatins, das mich begreiflicher Weise zunächst interessiren musste, das Dioxyindol hat sich ebenfalls als sehr reactionsfähig erwiesen, und habe ich bisher bestimmt zwei farblose, krystallisirte Substanzen, sowie einen sehr schönen, krystallisirten, rothen Farbstoff isoliren können. Den letzteren muss ich als identisch mit dem Farbstoffe betrachten, den ich in minimaler Menge bei der Einwirkung von Ammoniak auf Isatin sich bilden sah.

Wiener Universitätslaboratorium, 13. Mai 1879.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 196, 51. Das betreffende Heft ist mir erst in den letzten Tagen zugekommen.