

Es ist also die Formel  $C_8H_{12}O$  festgestellt und da, soweit ich weiss, kein Isomer dieser Verbindung existirt, gebe ich diesem Körper den Namen Umbellol nach dem jetzt angenommenen Namen des Baumes — *Umbellaria*.

Die Analyse III wurde zwei oder drei Monate später als die anderen ausgeführt und während dieser Zeit die Luft nicht von dem Gefässe ausgeschlossen. Es ergibt sich also keine bemerkbare Veränderung der Zusammensetzung beim Stehen.

Ich beabsichtige die Natur und die Umwandlungen dieser Verbindungen weiter zu untersuchen. Da aber gegenwärtig andere Geschäfte meine Zeit in Anspruch nehmen, nehme ich diese Gelegenheit wahr, mir dieses Feld zu reserviren.

(Eine etwas ausführlichere Beschreibung dieser Arbeit erscheint in dem American Journal of Chemistry.)

University of California, 26. Februar 1880.

### 163. A. Breuer und Th. Zincke: Ueber Derivate des Chinons aus dem Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{12}$ . Polymere des Chinons.

#### III. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut der Universität zu Marburg.]

(Eingegangen am 20. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In unserer letzten Mittheilung über das Chinon  $C_{16}H_{10}O_2$  haben wir gezeigt, dass dasselbe durch Ammoniak leicht in ein Oxyimidochinon,  $C_{16}H_9(OH)\left\{\begin{array}{c} O \\ NH \end{array}\right.$ , übergeführt wird. An Stelle von Ammoniak haben wir jetzt verschiedene Amine einwirken lassen und gefunden, dass die Reaktion in derselben Weise verläuft, wie bei Anwendung von Ammoniak, d. h. ein Wasserstoffatom wird durch die Hydroxylgruppe ersetzt und an Stelle von einem Chinonsauerstoff tritt der Rest  $NR'$ .

Die Reaktion vollendet sich schon in der Kälte, verläuft aber nicht so glatt, wie beim Ammoniak und wird bei einigen Aminen zweckmässig durch Zusatz von etwas Natronlauge unterstützt. Wir haben die folgenden Derivate dargestellt und die mit einer Formel versehenen genauer untersucht und analysirt.

Methylaminderivat,  $C_{16}H_9(OH)\left\{\begin{array}{c} O \\ NCH_3 \end{array}\right.$ . Tiefrothe, bei  $170^0$  schmelzende Blättchen, in kaltem Alkohol schwer löslich, leichter in heissem, in Benzol leicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure mit dunkelrother Farbe löslich, Wasserzusatz schlägt aus diesen Lösungen die Substanz unverändert nieder. Salpetersäure löst ebenfalls, doch wird aus dieser Lösung durch Wasser

keine unveränderte Substanz ausgefällt. Mit rauchender Salzsäure auf 140 — 150° erhitzt, zerfällt es in Oxychinon und Methylamin. Wässrige Kalilauge löst nur langsam, alkoholische leicht, beim Erwärmen oder längeren Stehen findet langsame Abspaltung von Oxychinon statt. Essigsäureanhydrid wirkt erst bei höherer Temperatur (180 — 200°) ein, es entsteht ein gelblicher, amorpher Körper, welchen wir in keiner Weise in einen zur Analyse geeigneten Zustand bringen konnten.

**Aethylaminderivat.** Dunkelbraune Nadeln, welche bei 129 — 130° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Veränderung zu einer rothen Flüssigkeit lösen.

**Anilinderivat,**  $C_{16}H_9(OH)\left\{\begin{array}{l} O \\ NC_6H_5 \end{array}\right.$ . Dunkelrothe, bei 158 — 158.5° schmelzende Blättchen, in Alkohol schwer löslich, leichter in Benzol. Schwefelsäure löst dieselben ohne Veränderung mit tief violetter Farbe. Rauchende Salzsäure führt bei höherer Temperatur (150°) Spaltung in Oxychinon und Anilin herbei. Essigsäureanhydrid wirkt wie beim Methylderivat ein, man erhält einen amorphen Körper, dessen Analyse keine Formel berechnen lässt. Ganz in derselben Weise reagirt Acetylchlorid. Es ist nicht anzunehmen, dass die erhaltenen Körper die Acetylderivate sind, die Reaction muss in complicirter Weise verlaufen.

**Toluidinderivate.** Das Orthoderivat bildet rothe, bei 107 — 108° schmelzende Nadeln, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich. Die Paraverbindung krystallisirt in bräunlich violetten Nadeln, welche bei 154 — 155° schmelzen und mit violetter Farbe in Schwefelsäure löslich sind.

Das Naphthylderivat krystallisirt in rothbraunen, bei 148° schmelzenden Nadeln, in Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich. Trimethylamin, sowie Formamid und Acetamid, welche wir ebenfalls auf das Chinon einwirken liessen, reagirten anscheinend gar nicht; Dimethylamin bewirkte die Ausscheidung harziger Produkte.

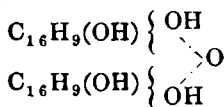
Reducirende Agentien wirken leicht auf die genannten Derivate ein, doch entstehen ganz augenscheinlich je nach der Natur des angewandten Reduktionsmittels verschiedene Körper. Von Zink und Salzsäure werden die alkoholischen Lösungen der Derivate sofort entfärbt, ebenso beim Kochen mit Zinkstaub und Alkali. Luftzutritt stellt bald die rothe Farbe wieder her und die ursprüngliche Verbindung ist zurückgebildet, es gelang nicht aus der farblosen Flüssigkeit das Reduktionsprodukt abzuscheiden. Schwefelammonium reducirt ebenfalls sehr leicht und man kann durch Zusatz von viel Schwefelammonium das Reduktionsprodukt abscheiden. Aus dem Anilinderivat erhielten wir so farblose Krystalle, welche aus Benzol und Petroleumäther umkrystallisirt werden konnten, bei 290° schmolzen und sich

dabei roth färbten. Weniger beständig waren die Produkte aus dem Methylaminderivat. Das Oxyimidochinon wird ebenfalls zu einem farblosen Körper reducirt, der sich aus Benzol und Petroleumäther umkrystallisiren lässt, aber sehr rasch wieder roth wird.

In ganz anderer Weise wirkt wässrige schweflige Säure (alkoholische führt Verharzung herbei) ein; wir haben diese Reaktion etwas genauer beim Imido-, Anilin- und Methylaminderivat verfolgt und dabei einen eigenthümlichen Körper erhalten, dessen Natur wir noch nicht haben aufklären können. Bei der Einwirkung von wässriger schwefliger Säure auf die genannten Derivate in höherer Temperatur entsteht neben grösserer Menge Oxychinon ein schwarzer Körper, dem Oxychinhydron nicht unähnlich. Er unterscheidet sich von diesem durch Schmelzpunkt und grössere Beständigkeit. Aus Benzol und Petroleumäther krystallisirt er in dunklen, stahlblauen Nadeln, welche bei 186 — 187° schmelzen; in Alkohol ist er ebenfalls löslich, die Lösung ist gelblich gefärbt und Wasser schlägt aus derselben den Körper unverändert nieder. Längere Behandlung mit Alkohol scheint indessen Zersetzung und zwar in Oxychinon herbei zu führen. Der Körper ist stickstofffrei und gab bei der Analyse:

I.		II.	
C	78.85 pCt.	C	78.66 pCt.
H	4.97 -	H	4.78 -

Daraus lässt sich nun eine wahrscheinliche Formel berechnen, nach welcher der Körper als ein wirklicher Aether oder als Anhydrid des Oxyhydrochinons erscheint:



(berechnet: 79.01 pCt. Kohlenstoff, 4.52 pCt. Wasserstoff).

Bis jetzt sind unseres Wissens derartige Verbindungen bei den Hydrochinonen noch nicht beobachtet worden und weitere Versuche müssen zeigen, ob es möglich ist, auch andere Chinone mit Hilfe von Ammoniakderivaten in ähnliche Verbindungen überzuführen. Wir unterlassen es, schon jetzt Ansichten über den muthmaasslichen Verlauf der stattfindenden Reaktion zu äussern.

### Polymere Chinone.

In unserer ersten Mittheilung <sup>1)</sup> haben wir das Verhalten des Chinons erwähnt, in verschiedenen Lösungsmitteln dem Licht ausgesetzt, sich in zwei schwerlösliche Verbindungen zu verwandeln. Beide Verbindungen sind, wie wir schon früher vermutheten, nichts anderes als polymere Modifikation; sie besitzen genau die Zusammensetzung

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1403.

des Chinons. Nach unseren jetzigen Versuchen ist es gleichgültig, welches Lösungsmittel man anwendet, immer werden zwei verschiedene Körper gebildet, deren Abscheidung namentlich im Sonnenlicht sehr rasch erfolgt. Man filtrirt von Zeit zu Zeit ab und kocht dann längere Zeit mit Chloroform, worin die eine Modifikation verhältnissmässig leicht, die andere fast unlöslich ist.

Die in Chloroform lösliche Modifikation wird am besten durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Man erhält sie dann in kleinen, gelben, rhombischen Täfelchen, welche bei  $225 - 229^{\circ}$  schmelzen. In den meisten Lösungsmitteln ist die Verbindung nur wenig löslich, am leichtesten löst sie sich in Chloroform und in heissem Eisessig. Durch Erhitzen lässt sich dieses polymere Chinon nicht leicht in das gewöhnliche zurückführen; beim Sublimiren erhält man ein gelbes Sublimat in sehr geringer Menge, welches in Alkohol, Aether etc. leicht löslich ist und scheinbar etwas Chinon enthält.

Die zweite Modifikation haben wir nicht umkrystallisiren können; sie bleibt nach dem Auskochen des Gemisches mit Chloroform in Form von feinen, fast weissen Blättchen zurück, welche bei  $207 - 207.5^{\circ}$  schmelzen. Beim Erhitzen geht sie leicht und anscheinend glatt in das gewöhnliche Chinon (Schmp.  $109 - 110^{\circ}$ ) zurück.

Mit beiden Modifikationen haben wir verschiedene Versuche angestellt. Gegen Oxydationsmittel sind beide sehr beständig. Das weisse Polychinon wird von übermangansaurem Kali und von der Chromsäuremischung fast gar nicht angegriffen, von Chromsäure in Eisessiglösung wird es in Benzoësäure übergeführt. Das gelbe Polychinon widersteht der Chromsäuremischung ebenfalls, auch von Chromsäure in Eisessiglösung wird es nur wenig angegriffen unter Bildung von Benzoësäure; übermangansaures Kali oxydirt bei andauernder Behandlung; wir konnten Benzoësäure und Phtalsäure nachweisen. Letztere durch Anhydrid- und Fluoresceinbildung.

Alkoholisches Kali wirkt auf das weisse Polychinon in sehr complicirter Weise ein: die Flüssigkeit nimmt eine grünliche Farbe an, welche allmählig in rothbraun übergeht, während sich das Chinon löst. Verdunstet man den Alkohol und setzt Wasser zu, so geht Alles in Lösung und aus dieser Lösung fällt Salzsäure einen braunen, amorphen Niederschlag. Wir hielten denselben anfangs für ein polymeres Oxychinon und sein Verhalten ist auch das eines Oxychinons. Er giebt Verbindungen mit Baryum, Calcium, Kupfer und anderen Metallen, doch scheinen sämmtliche, den Analysen zufolge, sehr unreine Verbindungen zu sein.

Das gelbe Polychinon reagirt in ganz anderer Weise mit alkoholischem Kali. Wird es damit übergossen, so nimmt die Flüssigkeit bald eine intensiv grüne Farbe an, während sich das Chinon dunkelblau färbte. Bisweilen trat auch vorübergehend eine rothbraune

Färbung der Flüssigkeit ein. Nach und nach verwandelt sich das Chinon in einen fast schwarzen Körper, der nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit wenig Alkohol beim Liegen an der Luft die dunkle Farbe verlor und schön gelb wurde. Dieselbe Umwandlung vollzieht sich rasch beim Uebergiessen mit Wasser, sowie beim Erwärmen mit Alkohol. Aus Eisessig lässt sich die gelbe Verbindung umkrystallisiren, man erhält sie so in feinen, gelben Nadelchen, welche erst über  $300^{\circ}$  schmelzen; in Alkohol, Benzol, Chloroform ist sie nur wenig löslich. Die Analyse ergab:

	I.		II.
C	79.45 pCt.	C	79.01 pCt.
H	4.78 -	H	4.52 -

Demnach hat der Körper dieselbe Zusammensetzung wie das Reduktionsprodukt aus den Aminderivaten des Chinons und könnte vielleicht ein polymerer Aether des Oxyhydrochinons sein.

Von wässriger Kalilauge wird die Verbindung nicht gelöst, alkoholisches Kali löst sie mit gelber Farbe, beim Kochen wird die Flüssigkeit dunkler, Wasser schlägt den Körper unverändert nieder. Beim Zusammenschmelzen mit Kali entsteht eine schwarze Masse, die, in Wasser unlöslich, allmählig wieder gelb wird. Schwefelsäure löst den Körper mit braungrüner Farbe, starke Salpetersäure fast farblos auf, Wasser fällt aus beiden Lösungen den unveränderten Körper. Acetylchlorid wirkt bei  $100^{\circ}$ , Essigsäureanhydrid bei  $180 - 190^{\circ}$  ein; beide verwandeln die Verbindung in dicke, goldgelbe, hochschmelzende Krystalle.

Diese letztere Reaktion, sowie das Verhalten gegen alkoholisches Kali lassen das Vorhandensein von Hydroxylgruppen wahrscheinlich erscheinen; unser Material hat aber zu einer weiteren Untersuchung nicht ausgereicht.

#### 164. A. Breuer u. Th. Zincke: Ueber das Verhalten von Benzoyl- und Acetylcarbinol bei der Oxydation.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 20. März 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Benzoylcarbinol,  $C_6H_5\text{---CO---CH}_2\text{OH}$ , besitzt, wie der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hunaeus gefunden hat, stark reducirende Eigenschaften; es verhält sich in dieser Beziehung vollständig wie ein Aldehyd. Ammoniakalische Silberlösung, Fehling'sche Lösung, schwefelsaures Kupferoxyd bei Gegenwart von Alkali werden von dem genannten Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur energisch reducirt. Nach vorläufigen, schon früher erwähnten Versuchen verläuft diese Reaktion nicht in einfacher Weise; weder der