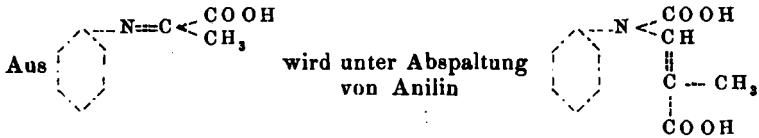


Wenn man sich erinnert, dass die Brenztraubensäure beim Kochen der zum Theil mit Baryhydrat neutralisirten, wässrigen Lösung in Brenzweinsäure übergeht, so hat man einen Anhaltspunkt für die Deutung der Bildung der Aniluvitoninsäure.



Welche Stelle des Benzolringes bei der Condensation dieses hypothetisch angenommenen Gebildes zu Aniluvitoninsäure in Mitleidenschaft gezogen wird, bleibt vorläufig unentschieden, denn aus dem Umstand, dass Orthotoluidin und Anthranilsäure¹⁾ mit Brenztraubensäure dieselbe Condensation zeigen wie das Anilin,²⁾ kann nicht geschlossen werden, dass die Condensation nicht doch in der Nachbarschaft des Stickstoffs erfolgt.

München, 8. Januar 1881.

26. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Aminen auf Chinone.

Zweite Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 12. Januar 1881.)

Vor Kurzem habe ich in diesen Blättern (1879, 1641) einige Versuche der HHrn. Plimpton und Hof über die Verbindungen des Naphtochinons und Phenanthrenchinons mit Ammoniak resp. primären Aminen mitgetheilt. Diese Versuche wurden hauptsächlich begonnen, um Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Constitution der verschiedenen Chinone zu gewinnen, und die entstehenden Verbindungen schienen in der That zu diesem Zweck ganz geeignet zu sein. So wurde z. B. im Phenanthrenchinon 1 Atom Sauerstoff durch $\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{H}$ oder $\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{CH}_3$ ersetzt, während im Naphto- und Benzochinon unter gleichen Umständen kein Austausch von Sauerstoff stattfand, sondern unter Elimination von Wasserstoff resp. Bildung von Hydrochinon eine Ver-

¹⁾ Das Ann. Chem. Pharm. 188, 340 beschriebene Condensationsprodukt der Anthranilsäure liefert beim Erhitzen mit Natronkalk dieselbe Base wie die Aniluvitoninsäure.

²⁾ Für die ersten Condensationsprodukte der Brenztraubensäure mit Anilin u. s. w. ist die intensiv blaue Farbe der Kalischmelze charakteristisch. Trägt man die Körper in concentrirte Kalilauge ein und kocht, so entweicht zunächst Anilin; sobald die Masse dickliche Beschaffenheit angenommen hat, wird sie intensiv blau und entwickelt eine Base vom Geruch des Chinolins.

bindung mit Aminresten eintrat; das Naphtochinon verband sich scheinbar mit einem zweiwerthigen, das Benzochinon nach vorläufigen Versuchen dagegen mit zwei einwerthigen Aminresten.

Bei beiden Chinonen nahmen wir, wesentlich gestützt auf das Verhalten des Naphtochinonanilids, eine wirkliche Addition an und gaben den betreffenden Verbindungen die Formeln:



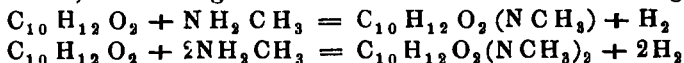
die Möglichkeit eines Austausches von 1 oder 2 Atom Wasserstoff gegen den einwerthigen Anilinrest wurde zunächst nicht in Betracht gezogen.

Weitere Versuche mit dem Naphtochinon und namentlich mit dem Thymochinon legen aber die Vermuthung sehr nahe, dass bei den in Rede stehenden Reaktionen der Chinonsauerstoff ganz intact bleibt und nur ein Austausch von einem oder mehreren Wasserstoffatomen gegen Aminreste stattfindet.

Aus dem Naphtochinon hat Plimpton¹⁾ z. B. durch Einwirkung von Dimethylamin eine Verbindung erhalten, welche nach der Formel $C_{10}H_5O_2N(CH_2)_2$ zusammengesetzt ist. Von einer Addition in dem früheren Sinne kann hier füglich keine Rede sein, ebenso wenig von einem Austausch des 1 Atom Sauerstoff gegen Aminreste, denn in beiden Fällen hätten 2 Mol. $NH(CH_2)_2$ in Wirkung treten müssen, und man wird daher eine Ersetzung von 1 Atom Wasserstoff durch $N(CH_2)_2$ annehmen müssen.

Zu einem ähnlichen Ergebniss hat die Untersuchung der Methylaminderivate des Thymochinons durch Hrn. Wülffing geführt; auch bei Anwendung eines primären Amins scheint mit Leichtigkeit der Wasserstoff des dem Chinon zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs durch Reste NHR ^I ersetzt werden zu können. Was für Thymochinon gilt, wird wahrscheinlich auch für Benzochinon und Naphtochinon Gültigkeit haben, und die aus diesen Chinonen entstehenden Verbindungen werden in ähnlicher Weise zu interpretiren sein, wie die aus dem Thymochinon dargestellten²⁾.

Das Thymochinon giebt nach Wülffing's Versuchen mit dem Methylamin zwei verschiedene Verbindungen, welche nach den Formeln $C_{10}H_{12}O_2N(CH_3)$ und $C_{10}H_{12}O_2(NCH_3)_2$ zusammengesetzt sind; die Bildung derselben lässt sich durch die Gleichungen:



¹⁾ Plimpton, Inauguraldissertation Marburg 1880.

²⁾ In Folge dieser Erwägungen habe ich das Studium des Naphtochinons durch Hrn. Dr. Baltzer fortsetzen und auch auf die gechlorten Naphtochinone ausdehnen lassen.

ausdrücken, doch geben diese Gleichungen noch kein Bild von der stattfindenden Reaktion.

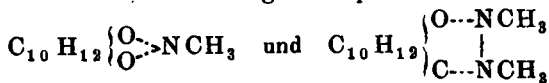
Das Gesamtverhalten der zweiten Verbindung und namentlich die Bildung derselben aus Dibromthymochinon spricht dafür, dass sie

durch die Formel: $C_6 \left\{ \begin{array}{l} C_3H_7 \\ CH_3 \\ NHCH_3 \\ NHCH_3 \\ O_2 \end{array} \right.$ ausgedrückt werden muss, und auch

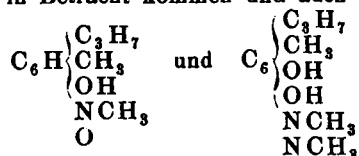
für die erste Verbindung ist es am einfachsten, eine analoge Formel:

$C_6H \left\{ \begin{array}{l} C_3H_7 \\ CH_3 \\ NHCH_3 \\ O_2 \end{array} \right.$ anzunehmen.

Die den früheren Anschauungen entsprechenden Formeln:



können hier kaum in Betracht kommen und auch die Formeln:



haben wenig Wahrscheinlichkeit für sich.

Beide Verbindungen entstehen gleichzeitig, wenn Thymochinon in alkoholischer Lösung mit Methylamin zusammengebracht wird. In der Kälte und in concentrirter Lösung scheint vorzugsweise die Bimethyl-, in verdünnterer dagegen die Monomethylverbindung zu entstehen. Erstere scheidet sich beim Stehen der Mischung grösstentheils aus, und lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht reinigen; der Rest kann durch wenig Wasser angefällt werden, während das Monomethylderivat in der tiefvioletten, fast schwarzen Flüssigkeit gelöst bleibt und erst durch Zusatz von viel Wasser in Form von schwarzen öligen Tropfen ausfällt. Man erhält es rein durch Destillation mit Wasserdämpfen, mit welchen es sehr leicht übergeht; ein kleiner Theil scheidet sich aus dem Destillat in Form von schwarzen Blättern aus, der grössere bleibt gelöst und wird durch Ausschütteln mit Aether gewonnen.

Das Bimethamido- oder Bimethylidothymochinon ¹⁾,

$C_6 \left\{ \begin{array}{l} C_3H_7 \\ CH_3 \\ NHCH_3 \\ NHCH_3 \\ O_2 \end{array} \right.$, krystallisirt aus beissem Alkohol in röthlich violetten

¹⁾ Bl ist hier im Gegensatz zu Dl gebraucht.

langen Nadeln, welche bei 203° schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen. In Eisessig, in Benzol und in Aether ist die Verbindung ebenfalls löslich, in Natronlauge unlöslich. Von verdünnter Salzsäure wird sie mit gelber Farbe gelöst, doch tritt hier sehr bald Zersetzung ein.

Acetylchlorid löst die Verbindung auf und aus der Lösung lässt sich ein schwer zu reinigender weisser Körper abscheiden, welcher saure Eigenschaften besitzt, sich in Alkalien löst und durch Säuren wieder ausgefällt wird. Aus der Analyse lässt sich mit Sicherheit keine Formel ableiten, es scheint hier eine Di- oder Monoacetylverbindung vorzuliegen; die sauren Eigenschaften würden dann für die letztere Verbindung sprechen. Benzoylchlorid wirkt in ähnlicher Weise ein, der Körper ist leichter zu reinigen, er löst sich nicht in Alkalien und besitzt genau die Zusammensetzung eines Dibenzoylderivats. In kleiner Menge entsteht auch hier eine in Alkalien lösliche Verbindung.

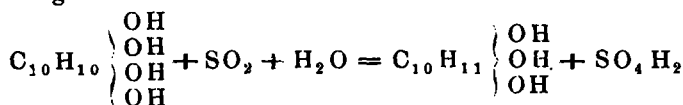
Mit Schwefelsäure oder mit Aetzkali in alkoholischer Lösung gekocht wird die Bimethylverbindung sehr leicht zerlegt; es entsteht Methylamin und Dioxythymochinon, identisch mit dem von Ladenburg dargestellten; wir haben dasselbe auf diese Weise im Zustande völliger Reinheit erhalten und durch die Darstellung der Acetyl- und Benzoylverbindung genauer charakterisirt.

Das Dioxythymochinon, $C_{10}H_{10}(OH)_2O_2$, krystallisirt in schön rothen Nadeln und Prismen, welche bei 213° schmelzen und sich sublimiren lassen. In Alkalien löst es sich mit violetter Farbe und wird aus diesen Lösungen durch Säuren als dunkelgelbes Pulver gefällt. Das Baryumsalz, $C_{10}H_{10}(O_2Ba)O_2 + H_2O$, krystallisirt in dunkel violetten oder schwarz grünen, glänzenden Nadeln und Blättchen und ist in Wasser schwer löslich; das Bleisalz, $C_{10}H_{10}(O_2Pb)O_2$, bildet einen grünen Niederschlag, das Silber einen dunkeln Niederschlag, welcher sich leicht zersetzt. Die Diacetylverbindung, $C_{10}H_{10}(O.C_2H_3O)_2O_2$, krystallisirt in gelblichen, bei 81° schmelzenden Nadeln. Die Dibenzoylverbindung, $C_{10}H_{10}(OC_7H_5O)O_2$, bildet schöne, gelbliche dicke Prismen oder Nadeln, welche bei 163° schmelzen.

Beim Erhitzen mit wässriger schwefliger Säure auf 120 — 130° bildet sich ebenfalls Dioxythymochinon, doch entstehen gleichzeitig noch andere, in Wasser leicht lösliche Körper, wahrscheinlich Oxy- oder Dioxyhydrochinon; mit Eisenchlorid entstand bei dem einen Versuch in der wässrigen Lösung ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der aus Alkohol in gelben, bei 165° schmelzenden Blättchen krystallisirte und seinen Eigenschaften nach nichts anderes sein konnte als Oxythymochinon; bei einem zweiten Versuche wurde die wässrige Lösung mit Aether ausgezogen und dieser verdunstet, hierbei

trat Oxydation ein, das Produkt bestand dieses Mal aus reinem Dioxythymochinon.

Die Bildung dieses letzteren Körpers kann nicht auffallen, die schweflige Säure hat einfach einen Theil des Dioxythymochinons zu dem entsprechenden Dioxyhydrochinon reducirt und dieses sich dann wieder oxydirt. Weniger leicht ist das Auftreten eines Monoxychinons bei der Oxydation der Mutterlauge zu erklären, hier muss die Bildung eines Monoxyhydrochinons vorangegangen sein und dieses könnte aus dem Dioxyderivat durch die schweflige Säure nach der folgenden Gleichung entstanden sein:



Schwefelammonium oder Zinnchlorür führen keine derartigen Zersetzungen herbei, hier scheint einfach eine Addition von Wasserstoff stattzufinden; die alkoholische Lösung des Dimethylderivats entfärbt sich auf Zusatz von Zinnchlorür schon in der Kälte, mit Schwefelammonium beim Erwärmen. Die entstandenen Reduktionsprodukte wurden aber durch den Sauerstoff der Luft so leicht in das ursprüngliche Produkt zurück verwandelt, dass eine Darstellung nicht möglich war.

Nach diesen Versuchen erscheint die oben gegebene Formel als die wahrscheinlichste, das Verhalten der Verbindung gegen Säurechloride und gegen Reduktionsmittel wird hinlänglich durch sie erklärt; sie steht weiter im vollen Einklange mit der leichten Umwandlung in Dioxythymochinon. Ausser dieser Formel könnte nur

noch die folgende $\text{C}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{CH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{OH} \\ (\text{NCH}_3)_2 \end{array} \right.$ in Betracht kommen und es lässt sich

nicht leugnen, dass die Bildung der Acetyl- und Benzoylverbindung durch diese Formel besser erklärt wird, wie durch die angenommene; die Spaltung in Dioxythymochinon und Methylamin ist auch hier verständlich, weniger gut die Reduktionerscheinungen, man müsste an eine Addition von Wasserstoff, an die Gruppe NCH_3 denken.

Was die Entstehung einer Verbindung von obiger Formel anbetrifft, so ist dieselbe allerdings an und für sich wenig wahrscheinlich; wir haben es aber dennoch für angezeigt gehalten, Versuche anzustellen, um unsere Verbindung noch auf andere Wege zu erhalten und sind hierbei zu günstigen Resultaten gekommen. Die Bimethylverbindung entsteht leicht und in grossen Mengen bei der Einwirkung von Methylamin auf Dibromthymochinon und da andererseits dieses letztere sich in Dicoxythymochinon umwandeln lässt, so wird man

kaum daran zweifeln können, dass die Gruppen NHCH_3 die Bromatome und die OH-Gruppen dieselben Plätze einnehmen.

Das Methylamido- oder Methylidothymochinon, für welches wir die Formel: $\text{C}_6\text{H} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{CH}_3 \\ \text{NHCH}_3 \\ \text{O}_2 \end{array} \right.$ angenommen haben, unter-

scheidet sich in seinen äusseren Eigenschaften ganz wesentlich von dem Dimethylderivat; es ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und in fast allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich; selbst Wasser löst ziemliche Quantitäten auf. Die Lösungen sind tief violett gefärbt. Aus stark verdünntem Alkohol krystallisirt die Verbindung in dunkel violetten, fast schwarzen, glänzenden Blättchen, welche bei 74° schmelzen. Aus Ligroïn (Sdp. $40-45^\circ$) krystallisirt sie beim Verdunsten des Lösungsmittels in schwarzen, compacten Krystallen, welche denselben Schmelzpunkt zeigen.

Acetylchlorid und Benzoylchlorid reagiren in ähnlicher Weise, wie auf die Dimethylverbindungen, die entstandenen Derivate liessen sich aber nicht reinigen.

In alkoholischer Lösung wird die Methylverbindung sehr leicht von Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt; es spaltete sich Methylamin ab und es entsteht eine Verbindung von der Zusammensetzung und dem Verhalten des Monoxythymochinons.

Das so dargestellte Oxythymochinon $\text{C}_{10}\text{H}_{11}(\text{OH})\text{O}_2$ krystallisirt aus heissem Alkohol in orangefarbenen oder bräunlich gelben Blättern und breiten Nadeln, welche bei $174-175^\circ$ schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. In Alkalien löst es sich mit violettrother Farbe, die ammoniakalische Lösung giebt mit Metallsalzen Fällungen.

Wässrige schweflige Säure wirkt beim Erhitzen im geschlossenen Robre ebenfalls zersetzend ein, die Spaltungen verlaufen hier indessen nicht glatt. Bei einem Versuche erhielten wir das oben beschriebene Dioxythymochinon neben Thymhydrochinon und einem dritten, in Wasser leicht löslichen Körper, welcher bei der Oxydation mit Eisenchlorid das bei 165° schmelzende Oxychinon lieferte. Bei einem zweiten Versuche war in der wässrigen Lösung ein Reduktionsprodukts des Methylderivats enthalten und Eisenchlorid regenerirte den ursprünglichen Körper; ausgeschieden hatte sich ein Gemenge von Dioxy- und Oxythymochinon, beim Erhitzen mit schwefliger Säure löste sich das letztere und konnte durch Eisenchlorid wieder gewonnen werden; es schmolz bei 165° . Ein dritter Versuch ergab wieder Dioxythymochinon, durch Eisenchlorid konnte aber kein Monoxythymochinon, sondern nur der ursprüngliche Körper neben Dioxythymochinon erhalten werden.

Schwefelammonium oder Zinnchlorür reduciren kräftig, die tief violette Lösung des Methylderivats wird sofort entfärbt, doch genügt schon der Zutritt von Luft, um den ursprünglichen Körper zu regeneriren.

Wie aus dem Mitgetheilten hervorgeht, haben wir aus beiden Methylderivaten durch Behandeln mit wässriger schwefliger Säure und nachfolgender Oxydation mit Eisenchlorid eine bei 165° schmelzende Verbindung erhalten, welche nichts anderes sein kann, als ein Oxythymochinon, während durch Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Monomethylderivat ein Oxythymochinon von 175° Schmelzpunkt erhalten wurde. Wir müssen es vorläufig, namentlich im Hinblick auf die abweichenden Angaben über das Oxythymochinon, dahin gestellt sein lassen, wie diese Beobachtungen zu erklären sind, ob thatsächlich zwei verschiedene Oxythymochinone vorliegen oder ob eine Verunreinigung mit Dioxithymochinon die Ursache der verschiedenen Schmelzpunkte ist.¹⁾

Unser Material habe nicht ausgereicht, um diese Frage entscheiden zu können; das Monomethylderivat lässt sich nur in geringer Menge aus dem Thymochinon darstellen, und alle Versuche, auf einem anderen Wege zu diesem Körper zu gelangen, sind resultatlos geblieben.

27. Wilhelm Koenigs: Zur Kenntniss des Chinolins und Lepidins.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Die interessante Abhandlung von Wischnegrasky, welche Krakau²⁾ im letzten Heft dieser Berichte mittheilt, veranlasst mich über meine in ähnlicher Richtung angestellten Versuche zu referiren, welche zum Theil zu denselben Resultaten führten.

Schon vor zwei Jahren (13. Januar) theilte ich³⁾ kurz die in Anbetracht der sonstigen Beständigkeit des Chinolins auffallende Beobachtung mit, dass diese Base durch Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig zu einem festen, amorphen, schwach basischen Körper reducirt wird, welcher Silberoxyd beim Kochen mit Wasser reducirt und mit salpetriger Säure eine röthlichgelbe Fällung giebt. Das eingehendere Studium der Reduktion des Chinolins behielt ich mir damals vor.

¹⁾ Auf die Möglichkeit der Existenz zweier Oxythymochinon hat schon Carstanjen hingewiesen, doch dürfte das von ihm erhaltene Oxythymochinon seines hohen Schmelzpunktes wegen (bis 221°) wohl Dioxithymochinon sein.

²⁾ Diese Berichte XIII, 2310 vgl. auch 2400.

³⁾ Koenigs. Diese Berichte XII, 101, 252.