

Rolle spielt. Sättigt man die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und lässt 48 Stunden stehen, so erhält man die Zahl, wie sie oben für kaltes Wasser angegeben ist; bestimmt man aber die Löslichkeit, nachdem die beim Kochpunkte dargestellte Lösung auf gewöhnliche Temperatur gebracht worden ist, so findet man eine gegen die vorhergehende viel kleinere Zahl, nämlich 1 Theil Säure zu 5742 Theilen Wasser, trotz langsamer Abkühlung und häufig wiederholten Umschüttelns zur Vermeidung von Uebersättigung. Ein ähnlicher Unterschied lässt sich auch beim Lösen der Säure in kochendem Wasser beobachten. Die in obenstehender Tabelle für Wasser von 100° C. gegebene Zahl fand ich, nachdem die Lösung zur Sättigung 5 Minuten lang gekocht war; kocht man aber 10 Minuten lang, so enthält die Lösung auf ein Theil Säure 2318 Theile Wasser; nach noch längerem Kochen ca. 30 Minuten zeigt die Lösung auf ein Theil Säure nur 1351 Theile Wasser (als Mittel aus zwei gut übereinstimmenden Versuchen). Möglicherweise ist diese bedeutende Löslichkeitszunahme durch eine Umwandlung der Cholansäure in Cholecamphersäure bedingt, indem die Elemente des Wassers fixirt werden. Letztere Säure löst sich viel leichter in Wasser als Cholansäure.

Das Baryumsalz wurde durch Titriren der Säure mit Barytwasser dargestellt; die mit einem gleichen Volumen Alkohol versetzte wässrige Lösung scheidet einen feinen Niederschlag aus, der aus warzen- und kugelförmig gruppirten Kryställchen besteht.

0.3350 g Baryumsalz gaben 0.1517 g BaCO_3 entsprechend 31.50 pCt. Ba; die Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{51}\text{ba}_2\text{O}_{13}$ verlangt 32.14 pCt. Ba, die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BaO}_4$ aber 40.89 pCt. Ba.

Die wässrige Lösung des von mir dargestellten Baryumsalzes verhält sich beim Kochen sowohl, als auch beim Durchleiten von Kohlensäure wie das cholansäure Baryum Tappeiner's, d. h. es bildet im ersteren Falle einen aus neutralem, im zweiten einen aus saurem Salze bestehenden Niederschlag.

St. Petersburg, im Mai 1881.

Laboratorium des forstwissenschaftlichen Instituts.

280. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Aminon auf Chinone.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 1. Juli.)

III. Mittheilung.

Ueber β -Naphtochinon.

Die mit Benzochinon, Thymochinon, α -Naphtochinon und Phenanthrenchinon ausgeführten Versuche habe ich gleichzeitig auf das sehr leicht zugängliche β -Naphtochinon ausgedehnt, die erhaltenen

Resultate aber nicht publicirt, weil Stenhouse und Groves sich das Studium des von ihnen entdeckten β -Naphtochinons vorbehalten hatten und ich in keiner Weise den Untersuchungen derselben vorgehen wollte. Jetzt, wo auch von anderer Seite¹⁾ über das fragliche Chinon gearbeitet wird, erlaube ich mir, einen Theil dieser Versuche mitzuthellen und behalte mir vor, dieselben in der begonnenen Richtung fortzusetzen.

Das β -Naphtochinon reagirt wie das Benzochinon und α -Naphtochinon sehr leicht mit primären Aminen; die mit Anilin, mit *o*- und *p*-Toluidin entstehenden Körper sind sehr charakteristisch, weniger die Naphtylaminverbindung und die mit den Aminen der Fettreihe entstehenden.

Genauer untersucht ist bis jetzt nur die Anilinverbindung, deren Untersuchung ich in Gemeinschaft mit Hrn. R. Wahl begonnen habe.

Diese Verbindung ist nach der Formel $C_{10}H_5O_2(NHC_6H_5)$ zusammengesetzt, also mit der aus α -Naphtochinon entstehenden isomer; sie bildet sich, wenn Anilin zu einer warmen alkoholischen Lösung des Chinons zugesetzt wird und scheidet sich in prachtvoll rothen, metallisch glänzenden Nadeln oder Blättern aus²⁾. Die Reaction verläuft genau wie bei dem α -Naphtochinon; auch hier wird ohne Frage gleichzeitig Hydrochinon gebildet und die filtrirte Flüssigkeit setzt in Folge dessen beim Stehen an der Luft neue Quantitäten der Anilinverbindung ab. Das entstandene Hydrochinon haben wir allerdings nicht direkt nachweisen können, doch gelingt es leicht, aus dem reinen Hydrochinon durch Stehenlassen der alkoholischen Lösung desselben mit Anilin das Anilid darzustellen.

Das β -Naphtochinonanilid ist in heissem Alkohol, Benzol und Toluol schwer löslich, beim Erkalten der heissen alkoholischen Lösung scheidet es sich in feinen, langen, hellrothen Nadeln ab; aus Benzol oder Toluol werden dunklere, compactere Nadeln erhalten. Von heissem Eisessig wird es in beträchtlicher Menge gelöst, doch ist der Eisessig nicht ohne Einwirkung auf das Anilid; durch längeres Kochen mit Eisessig wird die Verbindung in das leicht lösliche Monanilid des α -Naphtochinons umgewandelt. In concentrirten Mineralsäuren löst es sich auf und wird durch Wasser aus diesen Lösungen unverändert ausgeschieden.

Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 245 — 250°, doch sintert es schon bei 235° zusammen. Vorsichtig erhitzt, lässt es sich theilweise unzersetzt sublimiren.

¹⁾ Liebermann, Diese Berichte XIV, 1810.

²⁾ Erwärmt man die Mischung länger auf dem Wasserbade, so entstehen beträchtliche Mengen einer anderen Verbindung, welche bei 180—181° schmilzt und welche die Zusammensetzung eines Trianilids hat.

Das β -Naptochinonanilid hat die Eigenschaften einer schwachen Säure; es bildet mit Metallen leidlich beständige Verbindungen, deren Reindarstellung indessen mit einigen Schwierigkeiten verknüpft ist; die meisten der von uns dargestellten Verbindungen ergaben bei der Analyse keine befriedigenden Zahlen; wie es scheint ist ein Wasserstoffatom des Anilids durch Metallatome vertretbar. Auch Alkoholradicale lassen sich an Stelle von Wasserstoff einführen und dürften die so entstehenden schön krystallisirenden Verbindungen wohl am besten geeignet sein, die Natur des Anilids aufzuklären.

Säureradiale haben wir dagegen nicht einführen können; Acetylchlorid und Benzoylchlorid reagiren allerdings auf das Anilid; die entstehenden Derivate sind aber chlorhaltig und wenig charakteristisch.

Das Kalium- und das Natriumsalz sind in Wasser und in Alkohol mit rothbrauner Farbe leicht löslich, in Alkalilauge unlöslich. Sie scheiden sich in harzigen beim Erkalten fest werdenden Massen aus, wenn die Lösung des Anilids in überschüssigem Alkali eingedampft wird. Die alkoholische Lösung derselben dient zweckmässig zur Darstellung anderer Salze, sowie der Aetherarten.

Das Baryumsalz ist in Wasser sehr wenig löslich, in heissem Alkohol löst es sich und scheidet sich beim Erkalten in kleinen, dunkelrothen Nadeln aus. Die Analyse eines solchen krystallisirten Präparats ergab 16.61 pCt. Ba; ein durch Fällung erhaltenes Baryumsalz gab 20.89 pCt., die Formel mit Ba $\frac{1}{2}$ verlangt 21.6 pCt. Ba.

Das Calciumsalz ist dem Baryumsalz sehr ähnlich; die Analyse ergab 5.96 pCt. Ca. Die Formel mit Ca $\frac{1}{2}$ verlangt 7.8 pCt. Ca.

Das Bleisalz ist auch in heissem Alkohol unlöslich und bildet einen braunrothen Niederschlag, dessen Analyse 39.37 pCt. Pb und 39.14 pCt. Pb ergab.

Das Zinksalz ist in Alkohol leicht löslich und scheidet sich aus dieser Lösung auf Zusatz von Wasser in kleinen feinen Nadelchen ab. Die Analyse ergab 16.17 pCt. Zn.

Das Quecksilbersalz wurde in schönen, glänzenden, braunen Krystallblättchen erhalten, welche 37.51 und 37.61 pCt. Hg ergaben.

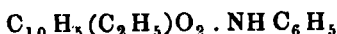
Die Analysen dieser drei Salze deuten auf basische Verbindungen hin.

Das Silbersalz bildet einen schön braunrothen, in Alkohol und in Wasser unlöslichen Niederschlag. Der Silbergehalt wurde bei verschiedenen Darstellungen zu 31.14 — 31.18 pCt. gefunden, während die Formel mit 1 Atom Silber 30.4 pCt. verlangt.

In höherer Temperatur zersetzen sich die Salze, man erhält hierbei in kleinen Quantitäten einen in feinen weissen Blättchen krystal-

lisirenden Körper, welcher bei 202° schmilzt. Die Zusammensetzung desselben haben wir noch nicht feststellen können.

Der Aethyläther aus dem Silbersalz mit Bromäthyl dargestellt, krystallisirt in schönen orangegelben monoklinen Krystallen, welche bei 103—104° schmelzen. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung führen zu der Formel:



Von reducirenden Mitteln wie Zinn und Salzsäure oder Schwefelammonium wird das Anilid sehr leicht angegriffen, es entstehen farblose Verbindungen, welche an der Luft sich rasch röthen. Schweflige Säure wirkte bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, in höherer Temperatur findet Reduction unter Bildung einer farblosen unbeständigen in Wasser löslichen Verbindung statt.

Wie schon oben erwähnt wurde, geht β -Naphtochinonanilid beim Erhitzen mit Eiessig in α -Naphtochinonanilid über, die Umwandlung erfolgt leicht bei 140—150°, doch entsteht hier gleichzeitig durch Abspaltung des Anilinrestes etwas gewöhnliches Oxynaphtochinon. Dieselbe Zersetzung tritt ein, wenn das β -Derivat mit Alkohol, dem 10 pCt. Schwefelsäure zugesetzt worden sind, einige Stunden gekocht wird.¹⁾ Das Auftreten von α -Naphtochinonanilid oder von gewöhnlichen Oxynaphtochinon ist höchst merkwürdig und kam uns sehr unerwartet; sorgfältige Vergleichung der erhaltenen Produkte mit den direkt dargestellten lassen aber keinen Zweifel darüber, dass jene Verbindungen sich thatsächlich bilden. Die Reaction ist ausserdem eine sehr glatte.

Es dürfte verfrüht sein, schon jetzt Betrachtungen über die Beziehungen der beiden Naphtochinone anstellen zu wollen. Aus den mitgetheilten Versuchen scheint nur so viel hervorzugehen, dass die Isomerie der beiden Verbindungen nicht auf eine verschiedene Stellung der Sauerstoffatome zurückgeführt werden kann, man müsste sonst den Uebergang des β -Derivats in das α -Derivat durch eine Atomverschiebung erklären wollen, zu deren Annahme vorläufig kein Grund vorhanden ist. Vielleicht enthält das β -Chinon ein oder auch beide Sauerstoffatome in ähnlicher Weise gebunden, wie das Sauerstoffatom

¹⁾ Diese eigenthümliche Umwandlung habe ich später vielfach beobachtet. Das α -Derivat bildet sich z. B. bei der Darstellung der Aetherarten, es entsteht, wenn das β -Anilid mit Bromäthyl erhitzt, oder das Silbersalz mit Acetylchlorid zusammengebracht wird. Bei einigen Reactionen entsteht gleichzeitig das schon oben erwähnte Trianilid des β -Chinons.

im Aethylenoxyd gebunden ist; vielleicht liegt auch ein Fall von Polymerie vor.

Ob die sauren Eigenschaften des β -Anilids auf das Vorhandensein einer Hydroxyl-Gruppe zurückzuführen sind, lasse ich vorläufig dahingestellt; ich hoffe diese Frage durch Spaltung der Aetherarten entscheiden zu können.

281. A. W. Hofmann: Zur Geschichte der Pyridinbasen.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLVIII; vorgetragen vom Verf.]

Am Schluss einer kleinen Abhandlung über das Coniin, welche ich der Gesellschaft vor einigen Monaten mitgetheilt habe ¹⁾, wurde bereits darauf hingewiesen, dass ich die glatte Spaltung, welche Piperidin und Coniin bei der erschöpfenden Behandlung mit Jodmethyl gezeigt hatten, auch an anderen Basen erproben wolle. Da Piperidin und Coniin beide der Reihe der secundären Amine angehören, so erschien es erwünscht, tertiäre Amine in den Kreis der Forschung zu ziehen, und unter diesen boten sich zunächst die Pyridin- und Chinolinbasen, als ein besonderes Interesse beanspruchend.

Ich will schon heute einige Beobachtungen über das Pyridin und seine Homologen mittheilen. Eine eingehendere Untersuchung dieser merkwürdigen Substanzen ist mir durch die Güte des Hrn. Dr. Gustav Krämer möglich geworden, welcher dieselben in der unter seiner Leitung stehenden Theerproductenfabrik des Hrn. Julius Rütgers in Erkner im Zustande vollendeter Reinheit erhalten hat. Seiner Güte verdanke ich sehr erhebliche Mengen Pyridin und seiner Homologen.

Dass sich das Pyridin, wie die Pyridinbasen im Allgemeinen, direct mit den Alkyljodiden zu Ammoniumjodiden verbindet, weiss man aus den umfassenden Untersuchungen Anderson's ²⁾ über diese Reihe von Basen. Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind von Anderson mit Sorgfalt untersucht worden; auch habe ich seiner eingehenden Beschreibung nichts hinzuzufügen.

Ueber die den genannten Jodiden entsprechenden Hydroxyde hat Anderson nur wenig mitgetheilt; er giebt nur an, dass sie, wesentlich verschieden von den Hydroxyden des Tetramethyl- und Tetraäthyl-Ammoniums, äusserst leicht zersetzbar sind und beim Erwärmen stechend riechende basische Producte liefern, unter denen sich primäre Alkylbasen (Aethylamin) nachweisen lassen.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIV, 705.

²⁾ Anderson, Ann. Ch. Pharm. XCIV, 358.