

meelen und Elephanten gewonnen werde, stiess auf Unglauben. Der Umstand, dass man die Euxanthinsäure als Euxanthoglycuronsäure bezeichnen darf, ist für die Entscheidung dieser Frage von Wichtigkeit, denn Schmiedeberg und Meyer haben ihre Glycuronsäure aus Camphoglycuronsäure erhalten, die sich nach der Campherfütterung im Hundeharn vorfindet. Ebenso erhielt v. Mering¹⁾ die Glycuronsäure durch Spaltung der nach Gaben von Chloral im Urin auftretenden Urochloralsäure. Schliesst man sich der von Schmiedeberg und Meyer ausgesprochenen Ansicht an, dass die Glycuronsäure als Zwischenprodukt der Verbrennung des Zuckers im thierischen Organismus auftritt und bedenkt, dass sie bisher aus dem Pflanzenorganismus entstammenden Körpern noch nicht erhalten wurde, so gewinnt jene Angabe über den Ursprung des Purree an Glaubwürdigkeit und darf der Thierkörper als Entstehungsstätte der Euxanthinsäure bezeichnet werden.

Allerdings muss, wie die analoge Campherfütterung beweist, ein dem nicht zuckerartigen Spaltungsprodukt der im Urin auftretenden gepaarten Verbindung, in diesem Falle also dem Euxanthon nahe verwandter Körper als Nahrung gedient haben. Schmid²⁾ vermuthete in dem Mangostin die in Frage stehende Substanz. Bewahrheitet sich diese Vermuthung, so dürfte sich das Euxanthon als Oxydations- oder Reduktionsprodukt jenes Körpers oder eines seiner Spaltungsprodukte erweisen. Campher tritt in oxydirter, Chloral in reducirter Form aus dem Organismus aus.

306. Th. Zincke und F. Brauns: Einwirkung von Aminen auf Chinone.

(Mitgetheilt von Herrn Zincke.)

[VI. Mittheilung.]

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 12. August.)

Ueber β -Naphtochinontoluid.

Ueber das β -Naphtochinontoluid ist von Zincke gelegentlich der Mittheilung über das entsprechende Anilid bereits eine kurze Notiz³⁾ gemacht worden. Später hat Elsbach⁴⁾ diese Verbindung dargestellt und meine Beobachtungen bestätigt. Ich habe sie jetzt

¹⁾ Diese Berichte XV, 1019.

²⁾ Diese Berichte XV, 1019.

³⁾ Diese Berichte XV, 287.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 685.

ausführlich untersucht, namentlich die Aether, sowie die durch salpetrige Säure entstehende eigenthümliche Verbindung und deren weitere Umwandlungsprodukte.

Die Untersuchung des Anilids hatte noch einige Unsicherheit über die Zusammensetzung der betreffenden Körper gelassen, welche jetzt gehoben sein dürfte, wenn auch von der Aufstellung einer Constitutionsformel noch abgesehen werden muss.

Die Aether des β -Naphtochinontoluids lassen sich sowohl mit Hilfe des Silbersalzes als auch durch Erhitzen der alkoholischen Lösung des Natriumsalzes mit Bromalkylen resp. Jodalkylen darstellen. Untersucht und analysirt wurden die folgenden:

Der Methyläther krystallisirt aus Alkohol in schönen hellrothen, bei 150° schmelzenden Krystallen.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Zahlen: C 77.87, H 5.87. Berechnet für $C_{17}H_{12}NO_2 \cdot CH_3$ C 77.98, H 5.42.

Der Aethyläther krystallisirt aus Alkohol und aus Aether leicht in grossen, schön rothen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei $135-137^{\circ}$ (frühere Angabe $132-133$) liegt.

Die Analyse ergab C 78.28, H 6.31. Berechnet für $C_{17}H_{12}NO_2 \cdot C_2H_5$ C 78.38, H 5.84.

Der Isopropyläther, welcher dem Aethyläther sehr ähnlich ist, schmilzt bei $137-139^{\circ}$.

Die Analyse ergab C 78.00, H 6.77. Berechnet für $C_{17}H_{12}NO_2 \cdot C_3H_7$ C 78.69, H 6.23.

Beim Kochen mit Essigsäure entsteht aus den Aethern des Toluids leicht Ditolid. Heisse concentrirte Schwefelsäure verseift die Aether, es bildet sich β -Naphtochinontolid. Längere Einwirkung von Salzsäure lässt Oxynaphtochinon entstehen.

Diese Reaktionen sind normal, weichen aber von denen der Anilidäther ab; die dort beobachteten Reaktionen sind indessen noch nicht aufgeklärt worden.

Von concentrirter Salpetersäure werden die Aether gelöst, beim Verdünnen mit Wasser tritt Fällung ein und es liefert namentlich der Aethyläther einen schön krystallisirenden, gelben Körper, welcher bei $177-179^{\circ}$ schmilzt.

Einwirkung von salpetriger Säure auf β -Naphtochinontolid. Die Einwirkung verläuft ganz wie bei dem entsprechenden β -Anilid, geht auch hier am besten bei Gegenwart von Essigsäure und Alkohol vor sich; man kann indessen auch in essigsaurer Lösung mit salpetrigsaurem Kali, ja sogar in essigsaurer Lösung mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure zum Ziel gelangen. Das Reaktionsprodukt ist ein schöner aus Eisessig in kleinen, rothen Nadeln krystallisirender Körper.

Wendet man dagegen Alkohol allein und salpetrige Säure an, so erhält man weisse Krystalle, welche eine Verbindung des rothen Körpers mit Alkohol sind. Beim Erhitzen spalten sie Alkohol ab und gehen in die rothe Verbindung über, welch' letztere umgekehrt durch längeres Kochen mit Alkohol wieder in jene verwandelt werden kann.

Mehrere Analysen der rothen Verbindung ergaben folgende Zahlen: C 69.46, 69.82, 70.53, 69.64, H 3.76, 4.07, 3.55, 4.38, N 10.32, 9.30, 10.00. Aus diesen Daten lässt sich nur die Formel $C_{34}H_{22}N_4O_6$ berechnen, welche C 70.10, H 3.99, N 10.13 verlangt:

Die rothe Verbindung leitet sich also von zwei Molekülen des Toluids ab. Ihrem Verhalten bei der Reduktion zufolge kann sie die Nitrosogruppe enthalten und mag daher einstweilen als Nitrosoverbindung bezeichnet werden.

Durch Reduktion werden nämlich zwei Sauerstoffatome gegen vier Wasserstoffatome ausgetauscht; es entsteht eine tief blaue Verbindung. Die Reduktion lässt sich in verschiedener Weise ausführen. Schwefelammonium, Zink und Essigsäure führen die Reduktion leicht zu weit (es entsteht ein missfarbiger Körper), man wendet, wie bei dem Nitrosoanilid, am besten Kaliumbisulfit an.

Die blaue Verbindung ist frisch dargestellt in Alkohol löslich. Mit Essigsäure bildet sie das essigsäure Salz, das durch Wasser zersetzt wird. Dies Verhalten bietet die beste Methode zur Reinigung der Verbindung. Sie bildet mit Säuren rothe, nur in alkoholischer Lösung beständige Salze, mit Alkalien bildet sie schön grüne, in Alkohol unlösliche Salze. Die Verbindung verbrennt schwierig und gab deshalb nicht genau stimmende Zahlen:

Gefunden C 72.75, 72.77, H 4.85, 4.73, N 9.91. Daraus berechnet sich die Formel $C_{34}H_{26}N_4O_4$, welche C 73.64, H 4.69, N 10.11 verlangt.

Acetylderivat der blauen Verbindung. Kocht man die trockene, blaue Verbindung mit Essigsäureanhydrid, so fällt nach Wasserzusatz ein gelber Körper aus, welcher aus Alkohol leicht umkrystallisirt werden kann. Er schmilzt bei 190—191°.

Die Analyse ergab C 69.59, 70.01, H 4.77, 4.99, wonach sich die Formel eines Tetracetylderivates, $C_{42}H_{35}N_4O_8$, ergibt, für welches sich C 69.81, H 4.77 berechnet.

Durch Oxydation, am besten mit Salpetersäure in essigsaurer Lösung, werden der blauen Verbindung vier Wasserstoffatome entzogen und es entsteht eine gelbrothe Verbindung, welche wie die blaue in Wasser unlöslich ist und aus Essigsäure leicht schön in Nadeln krystallisirt erhalten werden kann. Der Schmelzpunkt liegt bei 260—265°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen: C 73.88, 74.06, H 3.92, 4.34, N 10.13. Danach ergibt sich die Formel $C_{34}H_{22}N_4O_4$, berechnet C 74.18, H 4.00, N 10.18.

Diese Verbindung nimmt beim Behandeln mit reducirenden Agentien leicht wieder Wasserstoff auf und bildet die blaue Verbindung zurück.

Eine Rückbildung der blauen und der gelbrothen Verbindung in die ursprüngliche rothe Nitrosoverbindung konnte nicht bewerkstelligt werden.

Empirisch stellen sich die Beziehungen dieser Körper jetzt folgendermaassen dar:

2 Moleküle β -Toluid, $2(C_{17}H_{13}NO_2)$,
 Nitrosoverbindung, $C_{34}H_{22}N_4O_6$,
 Gelbrothe Verbindung, $C_{34}H_{22}N_4O_4$,
 Blaue Verbindung, $C_{34}H_{26}N_4O_4$ ¹⁾.

Aus dem Nitrosoanilid entsteht bei der Einwirkung von verdünnter Natronlauge eine gelbe Verbindung, der entsprechende Körper ist auch aus dem Toluid mit Leichtigkeit zu erhalten. Beim Erwärmen mit Natronlauge geht die Nitrosoverbindung zuerst in Lösung und es scheidet sich dann ein voluminöser, gelber Körper aus, derselbe ist in Alkohol löslich und kann daraus krystallisirt erhalten werden. Schmelzpunkt 224^0 . Der Körper ist ausserordentlich beständig, er wird durch die stärksten Oxydationsmittel (Chromsäure) nicht angegriffen. Beim Kochen mit Kaliumbisulfit geht die gelbe Verbindung in einen weissen, unbeständigen Körper über, schon beim Auswaschen mit kaltem Wasser bildet sich die erstere zurück.

Die Analyse der gelben Verbindung gab folgende Zahlen: C 77.23, 77.04, H 4.49, 4.72, N 12.46, 12.56.

Sowohl aus den Analysen des Anilid- als auch des Toluiderivates berechnet man das Atomverhältniss von 5 N zu 2 O. Es ist unmöglich, danach eine Formel aufzustellen.

Da die oben beschriebenen Derivate sich von zwei Molekülen Naphtochinon ableiten, so ist es nicht unmöglich, dass sie zum β -Dichinon, welches Groves und Stenhouse²⁾ entdeckt haben, in naher Beziehung stehen; ich werde nach dieser Richtung Versuche anstellen.

¹⁾ Für die entsprechenden Derivate des Anilids hätte man dann die Formeln:

2 Moleküle β -Anilid, $2(C_{16}H_{11}NO_2)$,
 Nitrosoverbindung, $C_{32}H_{18}N_4O_6$,
 Gelbrothe Verbindung, $C_{32}H_{18}N_4O_4$,
 Blaue Verbindung, $C_{32}H_{22}N_4O_4$,

welche auch mit den Ergebnissen der Analysen hinreichend übereinstimmen.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 206.

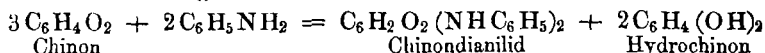
Wie aus dem Nitrosoanilid entsteht auch aus Nitrosotoluid durch Behandlung mit Chromsäure ein gut charakterisirtes Oxydationsprodukt. Das Derivat des Toluids ist ein gelblicher, aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirender Körper, er schmilzt bei 212—214°; von einer näheren Untersuchung dieser Verbindung darf man wohl noch Aufklärung über die Constitution des Nitrosokörpers erwarten.

397. A. Hebebrand: Ueber Verbindungen des Benzo- und Toluhydrochinons mit Aminen und über Verbindungen der Chinone mit Nitrilaninen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

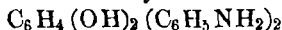
(Eingegangen am 12. August.)

Gelegentlich der Darstellung des Chinondianilids, welches nach der Gleichung



entsteht, wurde in der Mutterlauge, welche das Hydrochinon¹⁾ enthalten musste (A. W. Hofmann), eine in grossen, glimmerähnlichen Blättern krystallisirende Verbindung gefunden. Diese schmilzt bei 89—90°, ist in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Die wässrige Lösung des Körpers wird leicht, schon durch den Sauerstoff der Luft, zu Chinondianilid oxydirt. Beim Liegen an der Luft verwittert der Körper unter Abgabe von Anilin. Durch Kochen mit Benzol wird die Verbindung zersetzt, und man erhält das in kleinen, weissen Nadeln krystallisirende, bei 169° schmelzende Hydrochinon.

Aus salzsaurer Lösung wird die Verbindung durch Natronlauge wieder ausgefällt. Durch die Analyse wurde die Formel



festgestellt.

	Gefunden	Berechnet
C	72.44	72.96 pCt.
H	7.08	6.75 »
N	9.94	9.46 »

Die aus dem Verhalten und der Analyse sich ergebende Ansicht, dass eine Additionsverbindung, gewissermaassen ein Anilinsalz des Hydrochinons, vorliege, wird bewiesen durch die Bildung derselben Verbindung beim Kochen von Hydrochinon und Anilin in wässriger Lösung.

¹⁾ Jahresbericht 1863, 415.