

durch das Alkali eliminirt werden, doch tritt diese Reaktion möglicherweise erst beim Ansäuern ein, wofür das Auftreten des gelblich weissen Körpers spricht, welche sich in das Oxynaphtochinonanilid verwandelt. Selbstverständlich muss, wenn obige Formel die richtige ist, beim Uebergang in die Nitroverbindung eine Verschiebung der Nitrosogruppe stattfinden.

183. H. Schulz: Ueber Oxythymochinon aus der Dimethylaminverbindung des Thymochinons.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 11. April.)

Ueber das Oxythymochinon liegen zur Zeit noch sehr widersprechende Angaben vor. Carstanjen¹⁾, welcher dasselbe zuerst aus unreinem Bromthymochinon darstellte, giebt den Schmelzpunkt zu 187° an; später²⁾ stellte er es in grösserer Menge aus Diamidothymol dar und glaubte auf diesem Wege zwei isomere Oxythymochinone erhalten zu haben, deren Trennung durch Sublimation erfolgte. Die α -Verbindung wird als rothe Nadeln von 183—221° Schmelzpunkt, die β -Verbindung als hellorangefarbene Nadeln von 165—175° Schmelzpunkt beschrieben.

Eine grosse Rolle spielt das Oxythymochinon in der zwischen Ladenburg und Liebermann geführten Discussion über die symmetrisch gebundenen Wasserstoffatome des Benzols. Ladenburg³⁾ erhielt es zuerst nach der Methode von Carstanjen aus Diamidothymol und aus Bromthymochinon und beobachtete den Schmelzpunkt 173—174°, später wurde es aus dem Aethyläther des Diamidothymols und aus Dinitrochlorcymol dargestellt und der Schmelzpunkt zu 169 bis 172° resp. 172° beobachtet.

Liebermann⁴⁾ ging ebenfalls vom Diamidothymol aus, welches er sowohl aus dem Nitrosothymol als auch aus Thymolsulfosäure (in beiden Fällen durch die Dinitroverbindung) darstellte. Der Schmelzpunkt wurde anfangs zu 183—185°, später jedoch bedeutend niedriger bis zu 169—171° beobachtet und ist Liebermann der Meinung, dass der wahre Schmelzpunkt des Oxythymochinons noch nicht festgestellt sei und die Inconstanz desselben möglicherweise von einer

¹⁾ Journ. prakt. Chem. (2) 3, 50.

²⁾ Ebend. (2) 15, 398.

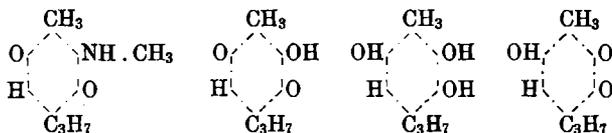
³⁾ Diese Berichte X, 49 und 1218.

⁴⁾ Diese Berichte X, 77 und 611.

Umwandlung des Oxythymochinons, ähnlich der des Thymochinons, verursacht werde.

In neuerer Zeit haben Zincke und Wülffing¹⁾ das Oxythymochinon von den Methylaminverbindungen des Thymochinons ausgehend dargestellt; sie erhielten je nach der Art der Darstellung zwei verschiedene Oxythymochinone: das aus der Methylaminverbindung, $C_{10}H_{11}O_2NH \cdot CH_3$, durch Spaltung mit Salzsäure oder Schwefelsäure erhaltene schmolz bei $174 - 175^\circ$, das aus derselben Verbindung durch Erhitzen mit schwefliger Säure und nachherige Oxydation mit Eisenchlorid erhaltene dagegen bei 165° .

Diese Resultate sind insofern interessant, als sie von Neuem die Existenz von zwei Oxythymochinonen möglich erscheinen lassen, welche sich von zwei verschiedenen Thymochinonen ableiten. Das durch die direkte Spaltung erhaltene Oxythymochinon würde ein Derivat des gewöhnlichen oder *p*-Thymochinons sein, das zweite aus dem zunächst entstehenden Trioxycymol durch Oxydation erhaltene dagegen von einem *o*-Chinon sich ableiten, indem bei der Oxydation die in der Orthostellung befindlichen Hydroxylgruppen die beiden Chinonsauerstoffe lieferten. Die folgenden Formeln drücken diese Beziehungen aus:



Zincke und Wülffing haben deshalb das bei $174 - 175^\circ$ schmelzende Oxychinon mit schwefliger Säure reducirt und dann wieder oxydirt, in der Hoffnung, so das bei $165 - 166^\circ$ schmelzende Derivat zu erhalten. Der Schmelzpunkt hatte sich aber nur wenig geändert, er war auf 172° zurückgegangen.

Demnach ist die Frage, wie es sich mit den beiden Oxythymochinonen und überhaupt mit dem Oxythymochinon verhält, noch eine offene und habe ich deshalb auf Veranlassung des Hrn. Prof. Zincke die Versuche wieder aufgenommen und dasselbe aus den Aminverbindungen des Thymochinons dargestellt und untersucht.

Die Methylaminverbindung, $C_{10}H_{11}O_2NHCH_3$, ist wenig geeignet, um grössere Mengen von Oxythymochinon zu gewinnen, da sie nur in geringer Menge neben viel des Biderivats $C_{10}H_{10}O_2(NHCH_3)_2$ bei der Einwirkung von Methylamin auf Thymochinon entsteht. Weit

¹⁾ Diese Berichte XIV, 95. Auch aus dem Biderivat, $C_{10}H_{10}O_2(NHCH_3)_2$, wurde mit schwefliger Säure und nachheriger Oxydation bei 165° schmelzendes Oxythymochinon erhalten.

besser eignet sich die Dimethylaminverbindung, dieselbe entsteht allein und bedarf auch keiner weiteren Reinigung.

Dimethylimidothymochinon oder Thymochinondimethylimid $C_{10}H_{11}O_2N(CH_3)_2$ entsteht nach folgender Gleichung:



wenn Dimethylamin mit Thymochinon in alkoholischer Lösung zusammengebracht wird. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelviolett und Wasser fällt nach einiger Zeit schwarzviolette Oeltröpfchen, welche die neue Verbindung darstellen. Im festen Zustand war dieselbe nicht zu erhalten, man reinigt am besten durch Destillation mit Wasserdämpfen, löst die übergelassenen Oeltropfen in Aether, trocknet und verdunstet den Aether.

So gereinigt bildet die Verbindung ein dickes intensiv gefärbtes Oel, in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich. Es ist schwach basisch und löst sich mit brauner Farbe in verdünnten Säuren auf, durch Alkalien wird es wieder abgeschieden, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure spaltet sich Dimethylamin ab und es entsteht Oxythymochinon.

Oxythymochinon. Zur Darstellung desselben ist es nicht nöthig die vorhin beschriebene Verbindung durch Destillation mit Wasserdämpfen zu reinigen; das Einwirkungsprodukt von Dimethylamin und Thymochinon wird mit Wasser verdünnt, mit wenig Aether ausgezogen, der Aether verdunstet und der Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure erhitzt. Die Zersetzung tritt rasch ein und das Oxythymochinon krystallisirt beim Erkalten aus.

Statt des freien Dimethylamin kann man auch das salzsaure Salz verwenden, man fügt dann dem Gemisch vorsichtig verdünnte Natronlauge im Ueberschuss zu, verfährt aber im Uebrigen wie oben. Das entstandene Thymohydrochinon bleibt grösstentheils in der mit Aether ausgezogenen Flüssigkeit, nach dem Verjagen des Alkohols kann daraus durch Oxydation mit chromsauren Kali und Destillation mit Wasserdämpfen Thymochinon wiedergewonnen werden.

Aus 14 g Thymochinon wurden auf diese Weise 6 g reines Oxythymochinon neben 5.6 g regenerirten Thymochinons gewonnen. Die Ausbeute ist also eine gute und da auch das Dimethylamin nicht verloren geht, so dürfte diese Methode wohl die beste zur Darstellung des Oxythymochinons sein.

Das so dargestellte Oxythymochinon krystallisirt aus heissem Wasser oder aus heissem verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln von gelber bis bräunlich gelber Farbe. In Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. ist es ebenfalls löslich. Der Schmelzpunkt lag constant

zwischen 166—167^o und konnte weder durch Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln noch durch Sublimiren geändert werden. Die Analyse ergab:

C 66.66 H 6.76

während sich 66.66 C und 6.66 H berechnen. Von wässeriger schwefeliger Säure wird das Oxythymochinon reducirt; die farblose Lösung giebt bei der Oxydation mit Eisenchlorid das unveränderte Oxythymochinon.

Die Salze des Oxythymochinons sind wenig charakteristisch; die Salze der Alkalien sind sehr leicht löslich und geben dunkelrothe oder rothviolette Lösungen; Calcium- und Baryumsalz sind ebenfalls in Wasser mit intensiver Farbe leicht löslich; die Salze der schweren Metalle sind dagegen unlöslich und können durch Fällung bereitet werden. Das Silbersalz, dessen Darstellung in grösserem Maassstabe versucht wurde, um daraus Aether zu gewinnen, reducirt sich leicht. Eine Acetylverbindung wurde nicht erhalten, ebensowenig ein gut charakterisirter Aether aus dem theilweis reducirten Silbersalz.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass das auf diesem Wege dargestellte Oxythymochinon rein ist und dürfte somit der richtige Schmelzpunkt desselben festgestellt sein, den annähernd auch bereits die oben genannten Forscher beobachtet haben. Der so häufig beobachtete höhere Schmelzpunkt wird ohne Frage durch gleichzeitige Bildung von Dioxythymochinon bedingt worden sein, dessen Bildung neben Oxythymochinon Ladenburg und Engelbrecht für mehrere Darstellungsmethoden des letzteren nachgewiesen haben.¹⁾ Jedenfalls ist zur Zeit nur ein vom gewöhnlichen Thymochinon sich ableitendes Oxythymochinon bekannt, wie dieses auch von Ladenburg und Engelbrecht angenommen wird. Ebensowenig kann von einem Oxyderivat des *o*-Thymochinons die Rede sein, das von Zincke und Wülffing erhaltene bei 173—174^o (nicht ausreichend constant) schmelzende Derivat ist unreines, das bei 165^o schmelzende (an meinem Thermometer 166—167^o) dagegen reines Oxythymochinon.

Aus dem Oxythymochinon hoffte ich durch Behandeln mit Aminen in essigsaurer Lösung, ähnlich wie es beim Oxynaphtochinon ausgeführt worden ist, zu verschiedenen Derivaten des Thymochinons gelangen zu können, welche direct nicht zugänglich sind. Das Oxythymochinon reagirt auch mit Anilin und Toluidin, doch wird nicht die Hydroxylgruppe ausgetauscht, sondern 1 Wasserstoff gegen einen

¹⁾ Diese Berichte X, 1218.

Aminrest; es entstehen Oxythymochinonanilid und -toluid. Methylamin und Aethylamin reagiren dagegen nicht.

Oxythymochinonanilid, C_6 $\left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ OH \\ NHC_6H_5, \text{ entsteht beim Kochen} \\ CH_3 \\ C_3H_7 \end{array} \right.$

einer alkoholischen oder essigsäuren Lösung des Oxychinons mit Anilin; man fällt mit Wasser aus und krystallisirt aus heissem Alkohol oder heisser verdünnter Essigsäure um.

Kleine schwarzviolette Nadeln, schön metallglänzend. Schmelzpunkt 134—135°. In Benzol und Chloroform mit tiefrother Farbe leicht löslich.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	71.5	70.84 pCt.
H	6.46	6.27 »
N	5.59	5.16 »

Das Oxyanilid besitzt noch schwach saure Eigenschaften; es löst sich in Ammoniak und kohlen-sauren Alkalien mit blau violetter Farbe. Baryum- und Calciumchlorid fällen das Ammonsalz braunroth, ebenso salpetersaures Silber.

Essigsäureanhydrid scheint nicht einzuwirken; Acetylbromid löst mit brauner Farbe, die entstehende, schwach röthlich gefärbte Verbindung schmilzt bei etwa 90°, ist aber wenig charakteristisch. Beim Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure wird das Anilid zerlegt, man erhält Dioxythymochinon und Anilin.

Mit viel Anilin in alkoholischer Lösung gekocht, geht es in einen ähnlich aussehenden Körper von 158° Schmelzpunkt über, wahrscheinlich durch weiteren Eintritt von Anilin.

Oxythymochinon-*p*-toluid entsteht in derselben Weise wie das Anilid, sieht demselben sehr ähnlich, schmilzt aber bei 164—165°.

184. Ad. Claus und H. Engelsing: Ueber die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf α -Nitroanthrachinonsulfonsäure.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 11. April.)

Im Anschluss an eine Mittheilung über Nitro- und Amidoanthrachinonsulfonsäure (diese Berichte XV, 1521) hatten wir auch der in der Ueberschrift bezeichneten Reaktion Erwähnung gethan, und die bei derselben entstehenden Produkte nach vorläufigen Analysen als Derivate einer Dioxynitroanthrachinonsulfonsäure angesprochen. Als uns dann kurz darauf die Untersuchung des Hrn. Liebermann