

Die in der oben citirten Abhandlung als Mononitrodiphenylcarbinol und als Mononitrodiphenyläthylen bezeichneten Substanzen haben wir noch nicht oxydirt, es bleibt daher auch unentschieden, welche Stellung die Nitrogruppe in diesen beiden Verbindungen einnimmt.

Die Trennung und Reingewinnung der drei beschriebenen Nitroderivate des Diphenyläthans bietet uns keinerlei Schwierigkeiten mehr, so lassen sich von dem Dinitrodiphenyläthan bei gut verlaufener Operation 50 pCt. der aus dem angewandten Diphenyläthan berechneten Menge herausarbeiten. Wenn die weitere, durch die Osterferien vertagte Untersuchung dieser Nitroderivate die obige Auffassung derselben als phenylsubstituirte Nitroäthane bestätigt, so ist damit die merkwürdige Thatsache festgestellt, dass im Diphenyläthan sich der aliphatische Rest ausserordentlich viel leichter nitriert als die Phenylgruppen. Im Anschluss an diese Untersuchung werden wir das Verhalten einiger mit dem Diphenyläthan homologer Kohlenwasserstoffe studiren.

Bonn, den 21. März.

**184. F. Mylius: Ueber die Pipitzahoinsäure oder das Perezon.**  
(Eingegangen am 23. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Die kleine Mittheilung über die Pipitzahoinsäure, welche ich in Heft 4 als Anhang meiner Abhandlung über das Oxyjuglon gemacht habe, geschah in der Voraussetzung, dass kein Chemiker mit der Erforschung des Körpers beschäftigt sei. Diese Voraussetzung erwies sich als irrig. Bereits am 4. August 1884 hat R. Anschütz in der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde über die Pipitzahoinsäure einen Vortrag gehalten, in welchem die Frage nach der Zusammensetzung der Verbindung erörtert und neben einigen anderen Umsetzungsprodukten die blaue Anilinverbindung erwähnt wurde, über die ich in meiner Notiz berichtet habe. Zugleich erklärte der Vortragende, die weitere Untersuchung des Gegenstandes sich vorbehalten zu wollen. Da mir die Sitzungsberichte der Niederrheinischen Gesellschaft nicht zugänglich waren, so habe ich erst vor wenig Tagen über den Sachverhalt brieflich und durch Uebersendung eines Separatabdruckes von Herrn Anschütz Kenntniss erhalten. So gern ich mich nun auch an der Erforschung des interessanten Pflanzenstoffs selber versucht hätte, erkenne ich die im allseitigen Interesse gebotene Nothwendigkeit,

davon Abstand zu nehmen. Da jedoch die Untersuchung von meiner Seite bereits begonnen worden ist, so möchte ich nicht unterlassen, im Einverständniss mit Herrn Anschütz über die bisher gewonnenen Resultate zu berichten selbst für den Fall, dass sie nichts sind als eine Bestätigung der Beobachtungen von Anschütz.

Ich habe mich darauf beschränkt, die Reaktionen der Pipitzahoïnsäure mit Hydroxylamin und mit organischen Basen, sowie die Umsetzungen der hierbei erhaltenen Verbindungen zu studiren.

#### Pipitzahoïnsäure oder Perezon, $C_{15}H_{20}O_3$ .

Die zu meiner Arbeit nothwendige Substanz wurde zum Theil von Herrn Vigener und Biebrich, und zwar in vollkommener Reinheit, käuflich bezogen, zum Theil wurde sie aus der von derselben Quelle stammenden Pereziawurzel mit Hilfe von Alkohol als Extraktionsmittel dargestellt. Die mit Bleichromat ausgeführten Analysen lassen über die Zusammensetzung der Verbindung keinen Zweifel. Der von Weld<sup>1)</sup> begründeten Formel  $C_{15}H_{20}O_3$  entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
$C_{15}$	180	72.58	72.63	72.17 pCt.
$H_{20}$	20	8.06	8.19	8.03 »
$O_3$	48	19.36	—	— »
	248	100.00		

Auf die äusseren Charaktere der Verbindung selbst, welche von Weld und in neuester Zeit von Anschütz vortrefflich geschildert worden ist, komme ich hier nicht nochmals zurück.

Die Schlüsse, welche ich aus der Zusammensetzung der Pipitzahoïnsäure und ihren Reaktionen für die Natur der Verbindung gezogen habe, stehen anscheinend in erfreulicher Uebereinstimmung mit den Ansichten, welche Anschütz darüber entwickelt hat. Die Pipitzahoïnsäure ist keine echte Säure, sondern ein durch die Gruppe  $C_9H_{17}$  substituirtes Chinon, das in seinem Kern mit einem Hydroxyl versehen ist. Der Name Pipitzahoïnsäure, welchen der Entdecker Rio de la Loza nach einer mexikanischen Bezeichnung der Pflanze für diesen Stoff wählte, erscheint darum nicht passend und sollte so bald wie möglich mit einem rationelleren Ausdruck vertauscht werden. Es wird freilich eine Zeit kommen, in der von der festgestellten Constitution der Verbindung eine Bezeichnung abgeleitet werden kann, welche die Stellung im System ausdrückt, allein bis dahin wird voraussichtlich

<sup>1)</sup> Weld, Ann. Chem. Pharm. 95, 188.

von der Substanz noch häufig die Rede sein. Ich würde nun trotzdem nicht darauf verfallen, nach einem neuen Vulgärnamen für den in Rede stehenden Stoff zu suchen, während Anschütz<sup>1)</sup> darauf verzichtet hat, wenn ich es nicht für unbedingt nothwendig hielte, um die im Folgenden zu beschreibenden Derivate bezeichnen zu können. Nur aus diesem Grunde gebrauche ich meinerseits an Stelle des Wortes Pipitzahoiensäure den Ausdruck Perezon, welcher sich von dem Gattungsnamen Perezia in ähnlicher Weise ableitet wie Juglon von Juglans.

#### Perezonoxim.

Vor allen Dingen kam es mir darauf an, den Beweis dafür zu erbringen, dass die Pipitzahoiensäure wirklich ein Chinon sei, wie ich es bei der ersten Bekanntschaft mit der Verbindung angenommen hatte. Die vielen fruchtbaren Arbeiten, welche in den letzten Jahren über die Chinone geliefert worden sind, haben festgestellt, dass man in dem Hydroxylamin eins der empfindlichsten Reagentien auf diese Klasse von Verbindungen besitzt. Das Perezon macht hiervon keine Ausnahme. Seine Ueberführung in die Hydroxylaminverbindung gelingt überraschend leicht.

Wenn man zu einem Theil in Alkohol gelösten Perezons einen Theil salzsaures Hydroxylamin fügt, und in der Mischung das Hydroxylamin durch eine abgewogene Menge von Kaliumhydrat in Freiheit setzt, so färbt sich die Flüssigkeit noch kurzer Zeit roth. Schon nach einer Stunde ist eine reichliche Ausscheidung farbiger Krystallblätter vorhanden, welche nebst dem ebenfalls ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirt und von letzterem durch Waschen mit Wasser befreit werden. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gelingt es leicht den Körper vollends zu reinigen. So dargestellt bildet die Verbindung violettbraun gefärbte flache Nadeln, welche bei 153—154° ohne Zersetzung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen. Die Substanz wurde bei 100° getrocknet und analysirt.

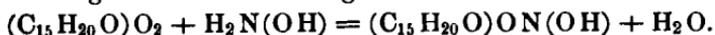
Es zeigte sich, dass ihre Zusammensetzung der Formel  $C_{15}H_{21}NO_3$  entspricht.

	Theorie		Versuch		
C <sub>15</sub>	180	68.44	68.25	—	pCt.
H <sub>21</sub>	21	7.98	8.11	—	»
N	14	5.33	—	5.54	»
O <sub>3</sub>	48	18.25	—	—	»
	263	100.00			

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der neue Körper in die Reihe der bisher beobachteten Verbindungen der Chinone mit Hydroxylamin

<sup>1)</sup> Privatmittheilung.

gehört, welche man als Chinonoxime oder Chinoxime zu bezeichnen pflegt und welche durch Verdrängung eines Sauerstoffatoms des Chinons durch die Gruppe = NOH entstanden sind. Der aus dem Perezon erhaltene Körper möge darum einstweilen Perezonoxim genannt und seine Bildung durch die Gleichung



veranschaulicht werden.

Das Perezonoxim ist unlöslich in Wasser; die Lösungen in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol u. s. w. sind purpurroth gefärbt. Auch die Lösung in concentrirter Schwefelsäure besitzt dieselbe Färbung. Es löst sich leicht in Alkalien mit blauvioletter Farbe, ohne dass es indessen gelingt, Salze aus der entstandenen Lösung zu isoliren; auf Zusatz von Säuren scheidet sich das Perezonoxim wieder unverändert aus.

Es ist jedoch auch der Fall möglich, dass die als Perezonoxim bezeichnete Verbindung nicht in die Klasse der eigentlichen Chinonoxime gehört. Man sollte nämlich erwarten, dass bei der Verseifung eines Chinonoxims wiederum Hydroxylamin gewonnen wird, indem auf der anderen Seite das Chinon zurückgebildet wird. In der That hat Goldschmidt<sup>1)</sup> beim Erhitzen der beiden Naphtochinonoxime mit Salzsäure Hydroxylamin erhalten. Im vorliegenden Fall entsteht aber bei der gleichen Behandlung kein Hydroxylamin sondern Ammoniak. Als zweites Verseifungsprodukt erhält man nicht das Perezon, sondern ein Oxydationsprodukt desselben, das Oxperezon  $C_{15}H_{20}O_4$ , welches weiter unten beschrieben werden wird. Die Einwirkung der concentrirten Salzsäure auf das Perezonoxim findet daher statt nach der Gleichung:



Es ist eine ähnliche Zersetzung wie diejenige der Amide, welche infolge des Austausches des Amins durch Hydroxyl zur Säure werden. Das Oxperezon ist nun wirklich eine Art Säure, und es ist sehr wohl denkbar, dass die fragliche Hydroxylaminverbindung ihr Amid ist, welches durch die Formel  $C_{15}H_{19}O_3 \cdot NH_2$  ausgedrückt werden muss. In diesem Falle wäre die Bildungsgleichung die folgende:



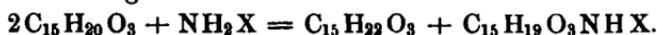
Es bedarf eingehender Studien über die Verbindung, bevor die Entscheidung in der einen oder der anderen Richtung gefällt werden kann. Die Liebermann'sche Isonitrosoreaktion ist für eine Substanz nicht verwerthbar, deren Lösung selbst violett gefärbt ist; auch die Auflöslichkeit in Alkali entscheidet nicht zu Gunsten der ersten Formel, da sich in dem Kern aller Perezonverbindungen ein Hydroxyl befindet.

<sup>1)</sup> Heinrich Goldschmidt: Diese Berichte XVII, 804.

Das Perezonoxim ist sehr beständig; Stickstoffentwicklung wurde niemals beobachtet; es sublimirt zwischen Uhrgläsern mit grosser Leichtigkeit und lässt sich mit Anilin kochen, ohne dass es Zersetzung erleidet. Es ist der Reduktion fähig, indessen habe ich die Produkte derselben nicht näher studirt. Die purpurrothe alkoholische Lösung der Verbindung wird beim Erwärmen mit Zinnchlorür himmelblau, bei fortgesetztem Kochen völlig farblos. Das entstandene Phenol, welches man mit Hilfe von Aether isoliren kann, geht bei der Oxydation mit Eisenchlorid wieder in den blau gefärbten Körper über.

#### Verhalten des Perezons gegen Basen.

Wenn die mit Hydroxylamin gewonnene Verbindung die zweite der für möglich gehaltenen Constitutionen besitzt,  $C_{15}H_{19}O_3 \text{---} NH_2$ , so würde sie den Typus für eine ganze Reihe von Verbindungen abgeben, die aus dem Perezon mit organischen Basen gewonnen werden können, insofern in diesen Verbindungen an Stelle des Amins das Radical der betreffenden Base enthalten ist. Wie es für viele derartige Verbindungen des Chinone bekannt ist, entstehen die hier zu besprechenden durch einen Oxydationsvorgang, bei welchem als Oxydationsmittel das Perezon selbst fungirt, so dass ein Theil davon in Hypoperezon übergeht:



Auch in den niedrigen Kohlenstoffreihen verläuft der Prozess unabhängig von dem Sauerstoff der Luft. Uebrigens nehmen die violetten Lösungen des Perezons in Alkalien und in Ammoniak ebenso wenig Sauerstoff auf wie die Lösungen in den organischen Basen; die ammoniakalische Lösung färbt sich jedoch beim Erwärmen roth, indem sich ein harziger Niederschlag absetzt, der nicht weiter untersucht worden ist.

#### Methylamidoperezon.

Aehnlich wie die ammoniakalische Lösung trübt sich die Lösung des Perezons in verdünntem Methylamin unter Ausscheidung einer braunen harzigen Masse, wahrscheinlich unreinen Hypoperezons. Beseitigt man dieselbe durch Filtration und übersättigt das Filtrat mit Salzsäure, so erhält man einen tief blauen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol kornblumenblaue Nadeln von der Schmelztemperatur 112 bis 114° bildet. Die Verbindung ist ein durch das Methylaminradical substituirtes Perezon von der Formel  $C_{15}H_{19}O_3 \text{---} NHCH_3$ . Eine Stickstoffbestimmung ergab 5.25 pCt. Stickstoff, während die obige Formel 5.05 pCt. beansprucht. Das Methylamidoperezon löst sich leicht in Alkohol und in Aether, und

zwar mit purpurrother Farbe; es ist unlöslich in Wasser; Alkalien lösen es leicht auf, aus den Lösungen wird es durch Säuren wieder gefällt. Mit concentrirter Schwefelsäure gewinnt man eine dunkelblaue Lösung, aus der Wasser die Verbindung wieder abscheidet.

Alle Verbindungen des Perezons mit primären Basen sind blau gefärbt, die Farbe ihrer Lösungen ist purpurroth; sie sind unzersetzt sublimirbar und werden durch Erhitzen mit Mineralsäuren in der Weise gespalten wie ich es weiter unten bei der Anilinverbindung besprechen werde.

Von den vielen leicht herstellbaren Verbindungen, welche in diese Kategorie gehören, habe ich nur noch eingehender studirt das

### Anilidoperezon.

Das Anilidoperezon erhält man durch halbstündiges Erhitzen des Perezons in alkoholischer Lösung mit Anilin. Beim Erkalten erstarrt die Mischung zu einem Brei dunkelblauer Nadeln, deren Filtrat das Hypoperezon enthält. Durch Oxydation desselben mit Eisenchlorid (nach der Abscheidung des Anilins) kann man daraus wieder Perezon gewinnen. Das Anilidoperezon ist in Wasser unlöslich, schwer in Alkohol, leicht löslich in Aether, Petroleumäther, Benzol, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt es bei 138—139°. Aus der Analyse folgt, dass der Körper die der Methylaminverbindung entsprechende Zusammensetzung besitzt  $C_{15}H_{19}O_3 \cdot NH_2C_6H_5$ .

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>31</sub>	252	74.33	74.04	— pCt.
H <sub>25</sub>	25	7.37	7.38	— »
N	14	4.13	—	4.91 »
O <sub>3</sub>	48	14.17	—	— »
	389	100.00		

Das Anilidoperezon löst sich schwer in Alkali; es ist unlöslich in Salzsäure. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es mit dunkelblauer Farbe leicht aufgelöst; diese Lösung wird beim Erwärmen zunächst kirschroth und nach einigen Minuten gelb. Wird die rothe alkoholische Lösung einige Minuten hindurch mit Zinnchlorür erwärmt, so wird sie farblos und enthält nunmehr das Anilidohypoperezon, welches leicht wieder in den blauen Körper zurückverwandelt wird.

Gegen Ortho- und Paratoluidin verhält sich das Perezon wie gegen Anilin. Die entstehenden Verbindungen sind dem beschriebenen Anilidoperezon im Aussehen und im Verhalten gegen Lösungsmittel

täuschend ähnlich. Der Schmelzpunkt der Orthotoluidinverbindung  $C_{13}H_{19}O_3-NHC_6H_4CH_3$  wurde zu  $135-136^{\circ}$ , derjenige der Paratoluidinverbindung zu  $133-135^{\circ}$  beobachtet. Auch mit Amidosäuren tritt das Perezon in Reaktion. So erhält man z. B. eine violettroth gefärbte Verbindung durch Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von Metamidobenzoësäure; die in Alkohol sehr leicht lösliche Substanz wird von Alkalien zu farblosen Flüssigkeiten mit Leichtigkeit gelöst.

### Oxyperezon.

In meiner kurzen Notiz vom 20. Februar habe ich die Pipitzahönsäure mit dem Juglon verglichen, insofern jede dieser Verbindungen ein Chinon ist, welches in seinem Kern ein Hydroxyl enthält. Es hat sich nun gezeigt, dass der Vergleich beider Körper durch die beiderseitigen Reaktionen begründet ist. Das Perezonoxim ( $C_{15}H_{20}O_2$ )NOH würde dem Jugloxim ( $C_{10}H_6O_2$ )NOH von Bernthsen und Semper<sup>1)</sup> entsprechen, das Anilidoperezon ( $C_{13}H_{19}O_3$ )NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ist analog dem von mir beschriebenen<sup>2)</sup> Anilidojuglon ( $C_{10}H_5O_3$ )NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ist diese Parallele vollständig, so durfte man erwarten, dass es gelingen werde das Perezon  $C_{15}H_{20}O_3$  durch irgend eine Form der Oxydation in ein Oxyperezon  $C_{15}H_{20}O_4$  überzuführen, geradeso wie man aus dem Juglon  $C_{10}H_6O_3$  zu dem Oxyjuglon  $C_{10}H_6O_4$  gelangt. Die Darstellung des Oxyperezons ist nun thatsächlich keine schwierige Aufgabe. Alle die oben angeführten blauen Verbindungen, welche das Perezon bereits im oxydirten Zustande enthalten, werden durch eine kurze Digestion mit Salzsäure oder Schwefelsäure unter Aufnahme von Wasser in das Hydrochlorat resp. Sulfat der organischen Base einerseits und in das Oxyperezon andererseits umgewandelt. Den Prozess der Verseifung habe ich bei der Anilinverbindung genauer untersucht und empfehle die Darstellung des Oxyperezons in folgender Weise.

Das Anilidoperezon wird in etwa dem 20fachen Gewicht Eisessig gelöst, die Lösung mit 10 Theilen verdünnter Schwefelsäure versetzt und das klare Gemisch am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die anfangs tief purpurne Farbe der Lösung wird nach und nach fahler. Wenn die Flüssigkeit nach ungefähr einer halben Stunde gelbroth erscheint, ist der Prozess beendet. Wird nun die Mischung mit Wasser versetzt, so scheidet sich das Oxyperezon beim Erkalten in Gestalt gelbrother Blättchen fast vollständig ab, während das Anilin als Sulfat gelöst bleibt. Das Oxyperezon ist in Wasser fast unlöslich; obwohl leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Benzol, lässt es sich aus diesen Flüssigkeiten mit Vortheil umkrystallisiren sowie aus

<sup>1)</sup> Bernthsen und Semper: Diese Berichte XVIII, 207.

<sup>2)</sup> F. Mylius: Diese Berichte XVIII, 472.

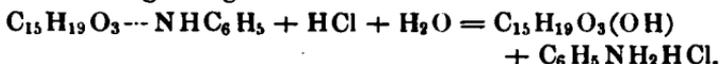
Petroleumäther, welcher es schwerer aufnimmt. Es bildet gelbrothe Blättchen, welche bei 133—134° schmelzen; die Erstarrungstemperatur liegt oberhalb 130°. Mit der bei 100° getrockneten Substanz wurden bei der Verbrennung folgende Werthe erhalten:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>15</sub>	180	68.18	67.61	67.43 pCt.
H <sub>20</sub>	20	7.57	7.71	7.70 „
O <sub>4</sub>	64	24.25	—	— „
	264	100.00		

Es ist demnach nicht zweifelhaft, dass der analysirten Verbindung die Zusammensetzung C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> zukommt.

Die Verseifung des Anilidoperezons wurde auch zu wiederholten Malen in alkoholischer Lösung mit Salzsäure vorgenommen. Das Oxyperizon schied sich dann nach erfolgter Zersetzung meist schon in der Hitze aus; das Filtrat enthielt das salzsaure Anilin. Wurde es zur Trockne verdunstet und der Rückstand nochmals mit Wasser aufgenommen, so entstanden auf Zusatz von Platinchlorid die bekannten goldgelben Nadeln des Doppelsalzes vom Anilin. Es wurde isolirt und der Analyse unterworfen. Gefunden wurden 32.93 pCt. Platin, während die Theorie 32.94 pCt. fordert.

Die Bildung des Oxyperezons aus dem Anilidoperezon ist also nach der Gleichung erfolgt:

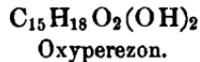


Von dem mit Hilfe von Salzsäure dargestellten Oxyperizon habe ich übrigens zu bemerken, dass es stets Chlorwasserstoff enthält, welcher weder durch Waschen mit Wasser noch durch Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln daraus entfernt werden kann, welcher aber sogleich frei wird, wenn man die Verbindung in concentrirter Schwefelsäure löst. Die Substanz schmilzt erst beim Erwärmen auf 165—168°, indem ein Theil des Chlorwasserstoffs entweicht. Ich schliesse aus diesem Verhalten, dass der Chlorwasserstoff chemisch gebunden ist und bin überzeugt, dass die Ursache dieser Aufnahme von Salzsäure durch das Oxyperizon in der ungesättigten Gruppe C<sub>9</sub>H<sub>17</sub> zu suchen ist, welche in der Verbindung angenommen werden muss. Bei der Verbrennung wurden einmal 60.8 pCt. Kohlenstoff und 7.11 pCt. Wasserstoff, ein anderes Mal 61.51 pCt. Kohlenstoff und 6.84 pCt. Wasserstoff erhalten. Eine Verbindung der Zusammensetzung C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, HCl verlangt 59.90 pCt. Kohlenstoff und 6.63 pCt. Wasserstoff.

Das Oxyperizon ist eine schwache Säure. Es löst sich in Alkalien, deren Carbonaten und in Ammoniak mit violetter Farbe auf; die Lösung in Ammoniak hinterlässt beim Eindampfen das Oxyperizon,

indem das Ammoniak entweicht. Die Salze der Alkalien sind so leicht löslich, dass es mir nicht gelungen ist, sie zu isoliren; die Salze der schweren Metalle sind meist röthlich gefärbte amorphe Niederschläge.

Während das Perezon ein Hydroxyl enthält, besitzt das Oxyperizon in seinem Molekül zwei.



Seine Salze würden sonach zwei Atome eines einwerthigen Metalls enthalten können.

Es hat mir an Zeit gefehlt, den Säurederivaten des Oxyperizons nachzugehen, deren Analyse die soeben gemachte Annahme hätte bestätigen können. Die weiter unten aufgeführten Thatsachen stimmen indessen so gut zu der erläuterten Auffassung, dass an ihrer Richtigkeit nicht zu zweifeln ist.

#### Perezinon.

Das Oxyperizon bildet mit concentrirter Schwefelsäure eine kirschrothe Lösung. Erwärmt man dieselbe auf 60—80°, so mischt sich mehr Gelb in die Färbung und nach Verlauf von 5 oder 10 Minuten hat man eine dunkelgelbe Flüssigkeit, in welcher keine Spur von Oxyperizon mehr vorhanden ist. Beim Verdünnen mit Wasser trübt sich die Mischung, und es setzen sich blassgelbe prismatische Krystalle daraus ab, welche mit Wasser gewaschen und am besten aus Alkohol umkrystallisirt werden. Der neue Körper ist in Alkohol und in Aether ziemlich leicht, noch leichter in Benzol und Chloroform löslich. Aus Alkohol krystallisirt, bildet er blassgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 143—144°; aus Petroleumäther, in welchem die Substanz schwerer löslich ist, erhält man compactere Prismen mit gut ausgebildeten, stark glänzenden Flächen. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten, welche erkennen lassen, dass der Körper die Zusammensetzung  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$  besitzt.

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
$\text{C}_{15}$	180	73.17	72.80	72.73 pCt.
$\text{H}_{18}$	18	7.31	7.32	7.24 »
$\text{O}_3$	48	19.52	—	— »
	246	100.00		

Die Veränderung, welche das Oxyperizon durch die Behandlung mit Schwefelsäure erfahren hat, besteht also in einer einfachen Abspaltung von Wasser.



Von dem Perezon unterscheidet sich die Verbindung durch den Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen. Da der Körper noch ein

Chinon ist, so erschien mir für ihn die Bezeichnung Perezinon nicht unpassend.



Durch Behandlung seiner alkoholischen Lösung mit Zink und Salzsäure kann das Perezinon, wenn auch schwierig, zu einem farblosen Phenol reducirt werden, welches bei der Oxydation mit Eisenchlorid wieder gefärbte Produkte liefert. Versucht man die Reduktion mit Zinnchlorür auszuführen, so wird die Mischung anstatt farblos tief gelb gefärbt, und es setzt sich nach kurzer Zeit ein ebenso gefärbter krystallischer in Alkohol unlöslicher Niederschlag ab, welcher beim Verbrennen viel Asche hinterlässt und demnach eine Zinnverbindung des Perezinons darstellt.

#### Salze des Perezinons.

Das Perezinon besitzt noch die Eigenschaften einer schwachen Säure. Trägt man die Verbindung in verdünnte Natronlauge ein, so treten an die Stelle des aufgelösten Perezinons alsbald goldgelbe schiefwinkelige Tafeln des Natriumsalzes, welches in Wasser leicht, in Natronlauge aber schwer löslich ist. Man kann es ohne besondere Schwierigkeit durch Absaugen und Waschen mit wenig Wasser im Zustande der Reinheit erhalten. Es schwärzt sich beim Erhitzen auf 100°; das Trocknen behufs der Analyse geschah daher bei 60—70°. Es wurden 8.14 pCt. Natrium gefunden. Hieraus geht hervor, dass das Natriumsalz die Zusammensetzung besitzt  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Na}$ , welche 8.58 pCt. Natrium erfordert. Das Kalium- und das Ammoniumsalz haben ähnliche Eigenschaften wie die Natriumverbindung. Alle diese Verbindungen werden in ihren Lösungen durch die Kohlensäure der Luft ausserordentlich schnell unter Abscheidung des Perezinons zersetzt. Aus diesem Grunde habe ich auch darauf verzichten müssen die Salze der schweren Metalle zu analysiren. Man erhält sie durch doppelte Umsetzung aus der Natriumverbindung. Das Bleisalz, Kupfersalz, Silbersalz bilden amorphe gelbe Niederschläge; das Baryumsalz ist krystallinisch und ebenfalls gelb wie auch das Kalksalz; das Eisensalz erscheint mehr bräunlich gefärbt.

Wie die Analyse des Natriumsalzes ergibt, ist das Perezinon ein einbasisches Phenol. Da es durch Abspaltung eines Moleküls Wasser aus dem Oxyperizon entstanden ist, so hat man in diesem 2 Hydroxyle anzunehmen.

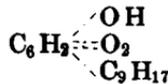
Es giebt ein Reagens, mit Hilfe dessen man in ausgezeichnete Weise die Anzahl der in einem Phenol enthaltenen Hydroxyle erkennen kann. O. Nasse<sup>1)</sup> hat vor einigen Jahren da-

<sup>1)</sup> O. Nasse: Sitzungsber. d. Naturf. Gesellsch. z. Halle. 8. März 1879.

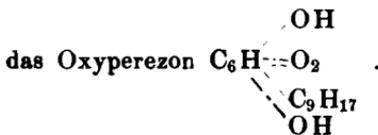
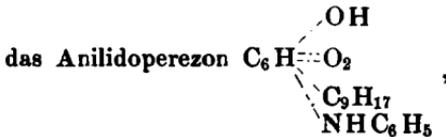
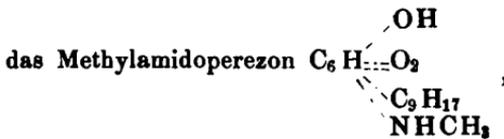
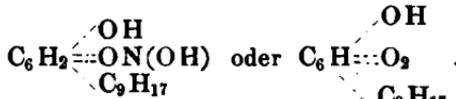
rauf hingewiesen, dass alle im Benzolkern einfach hydroxylierten Verbindungen beim Erwärmen mit Millon'schem Reagens (einer Mischung von Mercurio- und Mercurinitrat) sich roth färben, während die Färbung eine andere ist, wenn mehr als ein Hydroxyl in der Verbindung vorhanden ist. Baumann<sup>1)</sup> hat diese Reaktion an einer sehr grossen Anzahl von Phenolen geprüft und sie in allen Fällen ohne Ausnahme bewährt gefunden, sodass man mit positiver Sicherheit von einem Phenol der Benzolreihe behaupten darf es sei einbasisch, wenn es mit dem genannten Reagens eine rothe Lösung giebt. Auch in dem vorliegenden Falle versagte die Reaktion nicht ihren Dienst. Einige Körnchen des an sich gelb gefärbten mit einem Hydroxyl versehenen Perezinons mit einigen Tropfen des Millon'schen Reagens erwärmt lieferten eine granatrothe Flüssigkeit, während das röthlich gefärbte Oxyperizon, in welchem zwei Hydroxyle angenommen werden müssen, das Millon'sche Reagens citronengelb färbte.

#### Uebersicht.

In meiner Notiz vom 24. Februar habe ich die Annahme gemacht, dass die Pipitzaboinsäure ein durch das ungesättigte Radical  $C_9H_{17}$  substituirtes Oxychinon sei. Wenn das Perezon durch die Formel

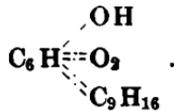


ausgedrückt wird, so ist das Perezonoxim entweder



<sup>1)</sup> E. Baumann: Diese Berichte XII, 1452.

Bei dem Uebergang des Oxyperezons in Perezinon kann man zweifelhaft sein, in welcher Weise das Wasser aus dem Molekül austritt. Es ergeben sich nämlich die beiden Möglichkeiten, dass zur Bildung des Wassers das ursprünglich im Perezon vorhandene Hydroxyl oder dass das neu eingetretene Hydroxyl des Oxyperezons verbraucht wird. Es bedarf ferner der Feststellung, ob das zweite zur Vollendung des Wassers nothwendige Wasserstoffatom dem Benzolkern oder wie mir wahrscheinlicher ist, dem Kohlenwasserstoffradical  $C_9H_{17}$  entnommen wird. Ist das letztere der Fall, so würde im Perezinon das Radical  $C_9H_{16}$  mit 2 Affinitäten an den Kern des Oxyjnglons gebunden sein im Sinne des Schemas:



Durch Vergleichung dieses Schemas mit der Formel des Perezons wird die Frage angeregt, ob es nicht gelingen mag das Perezinon durch Reduktion in das Perezon überzuführen und zugleich die zweite, ob das Perezon im Stande ist, durch direkte Oxydation mit Uebergehung des Oxyperezons Perezinon zu bilden.

Die Beantwortung dieser Fragen beansprucht ein genaueres Studium der Pipitzahönsäure, als ich es ihr habe widmen können. Mögen die von anderer Seite eingeleiteten Untersuchungen über den Gegenstand alle vorhandenen Zweifel beseitigen und bald zu einer klaren Erkenntniss der Constitution des Perezons führen.

Freiburg i./B., den 19. März 1885.

Laboratorium des Prof. Baumann.

### 185. Wilhelm Löw: Ueber Indigodicarbonsäure.

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

(Eingegangen am 25. März.)

Da unter den Abkömmlingen des Indigos die Sulfonsäuren für die Zwecke der Färberei besonders brauchbar sind, war anzunehmen, dass die Carbonsäuren desselben ebenfalls werthvolle Eigenschaften in tinktorieller Beziehung besitzen würden. Ich habe mich daher auf Veranlassung von Herrn Professor v. Baeyer damit befasst, eine Indigodicarbonsäure synthetisch herzustellen, wozu in erster Linie ein passendes Ausgangsmaterial aufzusuchen war. Als solches hat sich der Terephthaldehyd erwiesen. Da diese Substanz bisher noch wenig