

Silber abscheiden. Wenn derselbe Wasserstoffsuperoxyd wäre, könnte dieses auch mit den stumpfsten Reagentien nicht übersehen werden.

Wie steht es sonach mit jener von E. Baumann und Hoppe-Seyler erfundenen, von C. Wurster reproducirten Erklärung der Silberabscheidung durch lebende Zellen? Sie nimmt auf die That-sachen keine Rücksicht und hat in diesen nicht den mindesten Halt. Es wäre in der That ein merkwürdiges Wasserstoffsuperoxyd — jener silberabscheidende Körper in lebenden Zellen! Durch ganz verdünnte Säure zerstörbar, durch Ammoniak fällbar, Eiweissreactionen gebend, nicht extrahirbar, Jodkalium-Stärke nicht bläuend, mit Eisenvitriol und Gerbstoff nicht reagirend, lebenden Zellen in grosser Quantität unschädlich! Sollte dieser Stoff nicht doch anders benannt werden müssen?

Erlangen am 19. Mai 1888.

339. R. Nietzki und Anton W. Schmidt: Ueber einige stickstoffhaltige Chinonderivate.

(Eingegangen am 1. Juni.)

I. Diamidodioxychinon.

Wie Nietzki und Benckiser ¹⁾ zeigten, geht das durch Reduction der Nitransäure entstandene Diamidotetroxybenzol: $C_6(HO)_4(NH_2)_2$ durch Oxydationsmittel leicht in ein um vier Wasserstoffatome ärmeres Dioxychinon-Diimid über. Schon vor längerer Zeit wurde dabei die Bildung eines Zwischenproductes beobachtet. Letzteres entsteht, wenn man eine Lösung von salzsaurem Diamidotetroxybenzol mit Natriumnitrit versetzt, oder wenn man dasselbe nach Abstumpfung der darin enthaltenen Salzsäure dem Luftsauerstoff aussetzt. Man erreicht Letzteres durch Hinzufügung von Anilin oder essigsäurem Natron zu der mit etwas Alkohol versetzten wässrigen Lösung des salzsauren Diamins.

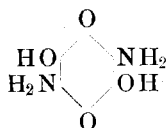
Der betreffende Körper scheidet sich in rothbraunen Nadeln aus, welche häufig einen grünen Flächenschimmer zeigen und dann dem Diimidodioxychinon ziemlich ähnlich sehen.

Von Letzterem unterscheidet sich die Verbindung jedoch durch die merklich basischen Eigenschaften sowie durch die Acetylrbarkeit.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 499.

Diese Verbindung, welche ausserdem durch Einwirkung von Phenanthrenchinon auf eine Eisessiglösung des salzsauren Diamidotetroxybenzole sowie durch partielle Oxydation des Letzteren mit Eisenchlorid entsteht, ist bereits von Th. Benckiser sowie von Fr. Kehrmann im hiesigen Laboratorium analysirt worden, doch haben die Analysen wegen des unten erwähnten Wassergehaltes keine übereinstimmenden Resultate geliefert. Der Körper geht beim Uebergiessen mit concentrirter Salzsäure in ein gelbliches, krystallinisches Chlorhydrat über, welches durch Wasser wieder zerlegt wird. Einige früher von Kehrmann ausgeführte Chlorbestimmungen haben wenig zutreffende Zahlen ergeben.

Es lag die Vermuthung nahe, dass hier das Diamidodioxychinon



vorliegt. Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben einen für die obige Formel stets um einige Procente zu niedrigen Kohlenstoffgehalt. Es hat sich herausgestellt, dass der Körper bei dieser Temperatur Wasser zurückhält, welches er erst bei etwa 150° verliert.

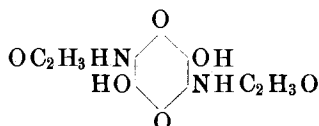
Die bei dieser Temperatur getrocknete Substanz entsprach der Formel: $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	42.35	42.00	— pCt.
H	3.53	3.87	— »
N	16.46	—	16.44 »

Mengt man den Körper mit wasserfreiem Natriumacetat und erhitzt mit Essigsäureanhydrid, so geht derselbe in Lösung und Wasser scheidet aus derselben röthlich braune Krystalle ab. Diese scheinen jedoch nicht einheitlicher Natur zu sein.

Wir haben eine andere Bildung der Acetylderivate dieses Körpers untersucht, welche gleichzeitig genaueren Aufschluss über die Constitution desselben giebt. Es wurde ebenfalls schon vor längerer Zeit beobachtet, dass sich das von Nietzki und Benckiser beschriebene Hexaacetyldiamidotetroxybenzol in wässriger Natronlauge löst, und dass beim Stehen der Lösung an der Luft röthliche Nadeln eines Natriumsalzes auskrystallisiren. Dieses Salz besitzt eine auffallende Aehnlichkeit mit dem chloranilsauren Natron. Bei der Anwendung von Kalilauge erhält man ein ganz ähnliches Kaliumsalz. Es lag hier die Wahrscheinlichkeit vor, dass die Alkalilauge auf die vier am Hydroxyl befindlichen Acetylgruppen verseifend wirkt, und dass sich

zwei dieser Hydroxyle zur Chinongruppe oxydiren. Dem entstehenden Körper kommt alsdann die Constitution:



zu, und die Analogie mit der Chloranilsäure erklärt zur Genüge die grosse Aehnlichkeit der Salze beider Körper.

Eine ganz analoge Reaction beobachteten Nietzki und Preusser¹⁾ am Tetracetyldiamidhydrochinon, welches unter dem Einfluss von Alkali und Luftwasserstoff in Diacetyldiamidochinon übergeht. Verschiedene Analysen, welche schon vor einigen Jahren Hr. Benckiser von dem oben erwähnten Kalium- und Natriumsalz ausgeführt hat, ergaben von den für obige Formel verlangten Werthen durchaus abweichende Zahlen. Es hat sich später herausgestellt, dass der Metallgehalt dieser Salze kein normaler, und trotz des einheitlichen Aussehens der Körper, kein constanter ist. Eine Analyse der freien Säure hat jedoch die obige Auffassung völlig bestätigt.

Versetzt man die Lösung eines der oben erwähnten Salze mit Salzsäure, so fällt ein bräunlichrother, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag aus, welcher ebenfalls mit der freien Chloranilsäure viel Aehnlichkeit zeigt.

Die Analyse bestätigte die Formel eines Diacetyldiamidodioxychinons: $\text{C}_6(\text{HO})_2\text{O}_2(\text{NHC}_2\text{H}_5\text{O})_2$.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	47.24	46.80	47.27	— pCt.
H	3.94	4.25	4.34	— »
N	11.02	—	—	10.91 »

Trägt man den Körper in verdünnte, mit Salzsäure angesäuerte Zinnchlorürlösung ein, so geht er in eine farblose Substanz über, welche aus verdünntem Weingeist in hübschen Nadeln krystallisirt, und das um zwei Wasserstoffatome reichere Diacetyldiamidotetroxybenzol darstellt.

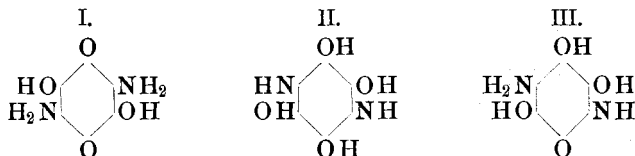
	Berechnet für $\text{C}_6(\text{OH})_4(\text{NHC}_2\text{H}_5\text{O})_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	46.87	47.10	— pCt.
H	4.69	4.75	— »
N	10.93	—	11.04 »

Löst man den Körper in Alkalilauge, so wird er an der Luft schnell wieder zu dem Chinon oxydirt. Da die Constitution des Diacetyldiamidodioxychinons unzweifelhaft ist, so war auch der zu Anfang

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2244.

der Abhandlung erwähnte, durch Oxydation des Diamidotetroxybenzols erhaltene Körper genügend als Diamidodioxychinon charakterisirt, wenn es gelang, denselben in das letzterwähnte Acetylderivat überzuführen.

Es wären für diesen Körper die drei nachstehenden Formeln möglich:



Die Formel III. ist an sich unwahrscheinlich, während der ausgesprochene Basencharakter der Substanz deutlich für die Formel I. spricht.

Das oben erwähnte Acetylierungsproduct der Substanz ist nicht einheitlich. Es ist begreiflich, dass hier verschiedene Acetylierungsstufen auftreten, und sucht man durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid bis zur Letzten zu gelangen, so tritt theilweise Reduction ein und das Product enthält stets etwas Hexacetyldiamidotetroxybenzol beigemengt.

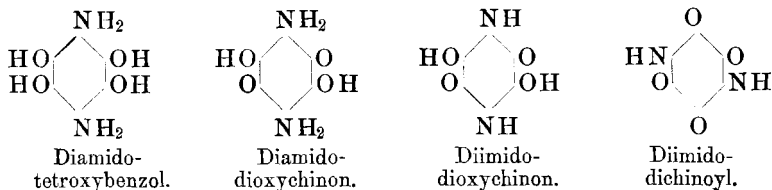
Die zu Anfang entstehenden bräunlichen Krystalle lösen sich jedoch mit Leichtigkeit in Alkalilauge, und nach einiger Zeit krystallisiren die charakteristischen röthlichen Nadeln des Diacetyldiamidodioxychinonsalzes aus.

Durch diese Ueberführung ist der Körper genügend als Diamidodioxychinon charakterisirt, und es muss ihm die Formel I. ertheilt werden.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren geht letzterer Körper, wie bereits Hr. Kehrman beobachtete, unter Abspaltung von Ammoniak in Tetroxychinon übergeführt, während das Diimidodioxychinon unter gleichen Bedingungen Rhodizonsäure bildet.

II. Dichinoylimid.

Das vorhin beschriebene Diamidodioxychinon bildet ein Glied einer Reihe von stickstoffhaltigen Chinonen, welche sich ebenso vom Diamidotetroxybenzol ableiten lassen, wie die entsprechenden stickstofffreien Körper vom Hexaoxybenzol. Es ist hier, abgesehen von isomeren Verbindungen, folgende Reihe möglich:



Von diesen Körpern fehlte bis jetzt nur noch der Letztere, und wir vermutheten denselben in einem Nebenproduct, welches schon vor längerer Zeit bei der Darstellung des Trichinoyls aus Diamidotetroxybenzol beobachtet worden war.

Trägt man zur Darstellung des Trichinoyls salzsaures Diamidotetroxybenzol in gewöhnliche concentrirte Salpetersäure ein, so entsteht zunächst ein durch die Oxydationsproducte dieser Base verunreinigtes Product, welches eine bräunliche oder graue Farbe besitzt. Erst wenn man unter mässigem Wasserzusatz einige Zeit stehen lässt wird dasselbe farblos.

Verarbeitet man das rohe Trichinoyl auf Rhodizonsäure, indem man es mit concentrirter Schwefligsäurelösung digerirt, so bleibt stets ein farbloser Rückstand, der auch bei längerer Behandlung nicht reducirt wird.

Derselbe ist stickstoffhaltig und geht bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in Diamidotetroxybenzol über. Da es für den Körper an jedem Lösungsmittel fehlte, wurde derselbe wiederholt mit Schwefligsäurelösung ausgezogen, schliesslich mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse bestätigte die obige Vermuthung, zeigte jedoch, dass die Substanz, ganz analog dem Trichinoyl, Wasser zurückhält.

Der Körper enthält fünf Moleküle Wasser, und seine Zusammensetzung entspricht daher der Formel: $C_6H_{12}O_9N_2 = C_6O_4(NH)_2 + 5H_2O$.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	28.12	27.97	—	
H	4.68	4.84	—	»
N	10.93	—	10.71	»

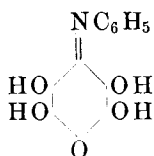
Der Körper theilt mit dem Trichinoyl, $C_6H_6 + 8H_2O$, die leichte Zersetzlichkeit. Durch Kochen mit Wasser wird es unter Gasentwicklung und theilweiser Reduction verändert.

III. Anilide der Oxychinone.

Verschiedene Versuche, die oben beschriebenen Körper durch Oxydation einer ammoniakalischen Lösung von Hexaoxybenzol darzustellen, führten stets nur zu den Ammoniaksalzen des Tetroxychinons. Anders verläuft der Process, wenn statt des Ammoniaks Anilin angewendet wird.

Löst man Hexaoxybenzol in verdünntem Alkohol, fügt Anilin hinzu und setzt die Flüssigkeit der Luft aus, so scheiden sich bald kleine goldglänzende Blättchen ab, welche im durchfallenden Licht prachtvoll carminroth erscheinen. Die Substanz ist in allen indifferenten Lösungsmitteln sehr schwer löslich und kann nicht umkrySTALLISIRT werden. Alkalien lösen sie unter Zersetzung.

Die Analyse zeigte, dass hier ein Monanilid des Tetraoxychinons:



vorliegt.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	58.29	58.71	58.64	— pCt.
H	3.64	4.20	4.10	— »
N	5.67	—	—	5.45 »

Wir haben versucht, diesen Körper durch directe Einwirkung von Anilin auf Tetraoxychinon darzustellen, erhielten dabei jedoch eine Substanz von anderen Eigenschaften und anderer Zusammensetzung.

Der so entstehende Körper bildet rothe Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer. Die Analyse zeigte, dass hier ein Derivat der um zwei Wasserstoffe ärmeren Rhodizonsäure vorlag.

Es waren zwei Moleküle Anilin, jedoch nur unter Austritt eines Wassermoleküls, in Reaction getreten und die Zusammensetzung des Körpers entsprach derjenigen eines Anilids der Rhodizonsäure, $\text{C}_6(\text{OH})_2\text{O}_3\text{N}\text{C}_6\text{H}_5$, welchem noch ein Anilinmolekül angelagert war, mithin der Formel: $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	64.23	63.47	— pCt.
H	4.17	4.44	— »
N	8.28	—	8.59 »

Die Rhodizonsäure selbst scheint mit Anilin nur Salze zu bilden. Versetzt man eine Lösung von rhodizonsaurem Natrium in verdünnter Salzsäure mit Anilin, so entsteht ein aus feinen rothen Nadeln bestehender Niederschlag.

Die Analyse zeigte, dass hier das Anilinsalz, $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2$, vorlag.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	60.67	60.93	— pCt.
H	4.49	4.57	— »
N	7.86	—	7.66 »

Es scheint demnach, als ob die Anilidbildung stets nur durch Oxydation der Anilinsalze der wasserstoffreicheren Verbindung vor sich ginge.

Aus Anilin und Hexaoxybenzol entsteht das Anilid des Tetraoxychinons, aus Tetraoxychinon und Anilin das Anilid der Rhodizonsäure.

IV. Krokonaminsäure.

Wir haben uns ferner noch mit der gleichfalls hierher gehörigen Krokonaminsäure etwas eingehender beschäftigt. Diese Verbindung wurde von Nietzki und Benckiser¹⁾ durch Einwirkung von Ammoniak auf das Anilid der Krokonsäure erhalten.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Bruttoformel $C_5H_3O_4N$ und es war noch immer die Frage offen, ob ihre Constitution dem Ausdruck $C_5(OH)_2O_2 \cdot NH$ oder $C_5 \cdot OH \cdot NH_2 \cdot O_3$ entspricht.

Eine Säure von letzterer Constitution musste unter allen Umständen einbasisch sein, während die erstere zweibasische Salze bilden konnte.

Im Ganzen ist die erstere Formel die wahrscheinlichere, da sich Chinon- und Ketonsauerstoff im Allgemeinen leichter substituiren lässt, als die Hydroxylgruppe. Es waren jedoch bisher nur einbasische Salze der Säure bekannt, welche aus dem Ammoniaksalz erhalten waren. Da überschüssige Alkalien die Säure leicht zersetzen, so war die Darstellung zweibasischer Salze mit einigen Schwierigkeiten verknüpft.

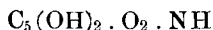
Bei der Darstellung des früher beschriebenen schön rothen Ammoniaksalzes hatten wir stets das Auftreten gelber, zarter Blättchen beobachtet, welche sich durch Schlämmen von den schwereren rothen Prismen trennen lassen. Krystallisirt man Letztere unter Zusatz von Ammoniak um, so treten stets wieder die Blättchen auf, ohne dass es gelingt, dieselben frei von der ersten Form zu erhalten. Die sorgfältig abgeschlammten und durch Auslesen von den rothen Prismen befreiten Blättchen wurden in Wasser gelöst und die Lösung mit Chlorbaryum versetzt.

Es fielen schwerlösliche gelbe Blättchen eines Baryumsalzes aus.

Die Analyse dieses bei 120° getrockneten Körpers führte zu der Formel: $C_5HNO_4Ba + 4H_2O$.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	17.24	17.64	—	—	— pCt.
H	2.58	2.79	—	—	— »
N	4.02	—	4.20	—	— »
Ba	39.36	—	—	39.70	39.60 »

Es liegt hier demnach ein zweibasisches Salz der Krokonaminsäure vor; daraus ergibt sich mit Sicherheit, dass Letztere zwei Hydroxylgruppen enthält und daher der Formel:



entsprechend constituirt ist. Die Imidgruppe vertritt hier also ein Chinon- oder Ketonsauerstoffatom der Krokonsäure.

Basel. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 272.