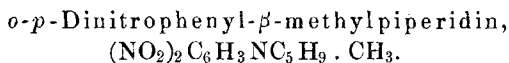


Ueber 55° erhitzt, schmilzt und zersetzt sich das Salz.

Zinnchlorid erzeugt keinen Niederschlag in der salzsauren Lösung der Base, durch Sublimat erhält man nach einiger Zeit ein Quecksilbersalz in 1 einen Nadelchen.



Die Einwirkung des gewöhnlichen Dinitrochlorbenzols ist wie beim Piperidin, so auch bei dem Methylderivat desselben viel energischer als die der Mononitroverbindung, wir setzten daher beide Substanzen in alkoholischer Lösung um, die im Wasserbade erhitzt wurde. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieben Nadeln von salzsaurem Methylpiperidin und die neue Base in Gestalt eines gelben Oeles; die letztere wurde durch Kochen mit Ligroin in Lösung gebracht, schied sich indessen beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder als Oel ab. Nach einigen Tagen erstarrte die Verbindung nun zu prachtvollen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkte 67°, welche sich in Alkohol, Aether und Benzol leicht lösen.

0.1983 g lieferten 0.4004 g Kohlendioxyd und 0.1064 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	54.30	55.06 pCt.
H	5.67	5.96 »

Das  $\beta$ -Methylpiperidin wirkt auch auf Brombenzol und  $\alpha$ -Bromnaphtalin ein, während es nicht zu gelingen scheint, die  $\alpha$ -Base mit diesen Körpern umzusetzen; andererseits vollziehen sich diese Reactionen träger als beim Piperidin. Mangel an Material hinderte uns bis jetzt, die Sache weiter zu verfolgen.

#### 204. G. Mazzara: Ueber ein neues Oxythymochinon.

Vorläufige Notiz.

(Eingegangen am 8. Mai.)

Der Theorie nach existiren 2 Oxythymochinone, welche folgende Formeln besitzen:



Unter Benutzung der Nomenclatur, welche Kehrman zur Unterscheidung der Brom- und Jodthymochinone angewandt hat, be-

zeichne ich das erstere als  $\alpha$ -Oxythymochinon oder *o*-(Methyl)-Oxythymochinon und das zweite, welches bislang nicht erkannt war, als  $\beta$ -Oxythymochinon oder *m*-(Methyl)-Oxythymochinon.

Die  $\alpha$ -Verbindung ist zuerst von Carstanjen<sup>1)</sup> aus dem  $\alpha$ -Bromthymochinon bereitet worden; er erhielt es dann auch aus dem Diamidothymol, aber in beiden Fällen vermischt mit Dioxythymochinon; daher der irrthümliche Schluss, es hätten sich zwei Oxythymochinone gebildet.

Zur selben Zeit erhielt er die  $\beta$ -Verbindung aus dem Diamidocarvacrol, welche er für identisch hielt mit dem anderen.

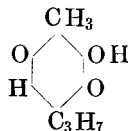
Ladenburg und Engelbrecht<sup>2)</sup>, welche Carstanjen's Versuche wiederholten, und Liebermann, welcher vom Diamidothymol ausging, schlossen, dass nur ein Oxythymochinon entsteht.

Später erhielten Zincke und Wülffing<sup>3)</sup> aus den Methylaminderivaten des Thymochinons zwei verschiedene Oxythymochinone. Schultz<sup>4)</sup> gewann aus den vorgenannten Abkömmlingen nur ein Oxythymochinon vom Schmp. 166 — 167°.

Neuerdings habe ich<sup>5)</sup> aus der Constitution des Diamidothymols geschlossen, dass das Oxythymochinon als *o*-(Methyl)-Oxythymochinon und das Chloroxythymochinon aus Diamidochloreymol als *o*-Oxy-*m*-chlor-thymochinon  $C_6 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{O} \cdot \overset{3}{Cl} \cdot C_3 \overset{4}{H_7} \cdot \overset{5}{O} \cdot \overset{6}{OH}$  aufzufassen sei.

Kürzlich sagte ich in der Gazzetta chimica 20, 185 voraus, dass im Hinblick auf die Constitution des Diamidocarvacrols  $C_6H \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{OH} \cdot \overset{3}{NH_2} \cdot C_3 \overset{4}{H_7} \cdot \overset{5}{NH_2}$ , die Identität beider Oxythymochinone, wie sie Carstanjen angenommen hatte, nicht möglich sei.

$\alpha$ -Oxythymochinon,  
*o*-(Methyl)-Oxythymochinon.



Wenn man nach Carstanjen's Methode Diamidothymolchlorhydrat mit Eisenchlorid oxydirt und dann in einem starken Dampfstrom destillirt, so erhält man das bekannte Oxythymochinon vom Schmp. 166 — 167°.

1) Journ. für pract. Chemie (2) 3, 57.

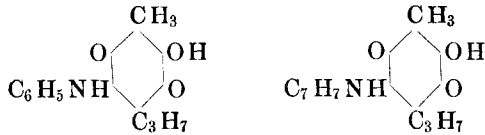
2) Diese Berichte X, 1222.

3) Diese Berichte XIV, 95.

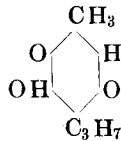
4) Diese Berichte XVI, 898.

5) Diese Berichte XXII, 730 c.

Von seiner Constitutionsformel leiten sich diejenigen seiner Derivate, des Oxythymochinonanilids und des Oxythymochinontoluids von Schultz <sup>1)</sup> ab:



$\beta$ -Oxythymochinon,  
*m*-(Methyl)-Oxythymochinon.



Diese Verbindung erhielt ich durch Reduction des Dinitrocarvacrols und darauf folgende Oxydation mit Eisenchlorid.

Das Reactionsproduct geht durch vielstündige Destillation in einem starken Dampfstrom nahezu rein in Form dunkel orangengelber Blätter über. Grossentheils verbleibt es jedoch in der wässrigen Lösung, der man es durch Aether entzieht.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in langen, prismatischen Tafeln von dunkel orangengelber Farbe, und schmilzt bei 181—183°. Auch beim Umkrystallisiren aus verschiedenen Mitteln bewahrt es den Schmelzpunkt 181—183°, der also um 16° höher liegt als derjenige der Isomeren. Es ist löslich in kohlensauren Alkalien mit violetter Farbe.

Die Bildung des  $\beta$ -Oxythymochinons aus Diamidocarvacrol zeigt uns, dass in diesem Falle ebenso wie beim Diamidothymol, eine Amidogruppe gleichzeitig mit einem Hydroxyl die Chinongruppe erzeugt, während das zweite Amid zu Hydroxyl wird.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden	Berechnet
C	66.79	66.66 pCt.
H	6.90	6.66 »

Durch die Entstehung dieser Verbindung ist einerseits jeder Zweifel über die Constitution der Oxythymochinone beseitigt und andererseits die Constitution des Dinitrocarvacrols festgestellt.

Sobald als möglich werde ich die Ergebnisse meiner Untersuchungen über die Abkömmlinge dieser Verbindung mittheilen.

Parma, Laboratorium für allgem. Chemie, im Mai 1890.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 898.