

welche nun beide bekannt sind. Es lässt sich hingegen nicht angeben, welche Formel dem einen und welche dem anderen Oxydixanthon entspricht.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die Auffassung dieser Verbindungen als Oxydixanthane dadurch eine wesentliche Stütze erhält, dass, wie wir uns überzeugt haben, dieselben auch aus dem 1.3-Isouxanthon durch nochmalige Destillation mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid entstehen.

Bern, Universitätslaboratorium.

#### 244. M. Kowalski: Zur Kenntniss der Oxychinone.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 12. Mai.)

Im Folgenden will ich zwei Reactionen besprechen, die zwar bei den complicirten Oxychinonen bereits beobachtet und richtig interpretirt worden sind, deren Uebertragung auf die einfacheren Oxychinone indessen nicht ohne einiges Interesse für die Kenntniss dieser Körperklassen sein dürfte.

##### I. Ueberführung der Chinone in Oxychinone durch Oxydation.

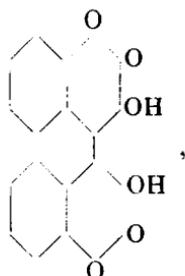
Es ist bekannt, dass die Chinone in alkalischer Suspension bei Luftzutritt eine Veränderung erleiden, indem sie allmählich in Lösung gehen und auf Säurezusatz gefärbte Niederschläge liefern.

Das hierbei aus dem Benzochinon entstehende Product ist von Woskresensky<sup>2)</sup> untersucht und Melansäure genannt worden. Die Natur derselben aufzuklären, gelang jedoch dem Genannten nicht, weil er die Säure nicht in krystallisirtem Zustande erhalten konnte. Günstigere Resultate erzielte Korn<sup>3)</sup>, indem er das  $\alpha\alpha$ -Dinaphtyl- $\beta$ -Dichinon der Einwirkung von Luft und wässrigem Alkali aussetzte. Er wies nach, dass jene Verbindung unter Aufnahme zweier Sauerstoffatome in Dioxydinaphtyldichinon,

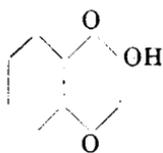
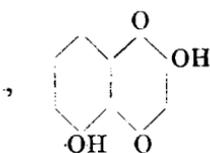
<sup>1)</sup> Im Auszug erschienen Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie, Jahrg. 1891, No. 28.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chemie 34, 251.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 3020.

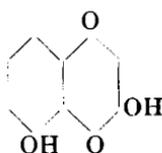


übergeht. Kurz darauf machte Mylius<sup>1)</sup> darauf aufmerksam, dass das Juglon ( $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -Naphthochinon) unter denselben Bedingungen in Oxyjuglon überführbar ist. Er betonte in seiner Arbeit, dass das Oxyjuglon seinen Eigenschaften nach die grösste Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Oxy- $\alpha$ -Naphthochinon aufweist und sprach die Ansicht aus, dass beide Verbindungen eine analoge Structur besässen:

Oxy- $\alpha$ -Naphthochinon.

Oxyjuglon.

oder



Wenn auch diese Auffassung in den späteren Versuchen Kostanecki's<sup>2)</sup> über die tinctoriellen Eigenschaften beider Verbindungen eine neue Bestätigung fand, so erschien es doch wünschenswerth, dieselbe durch weitere Belege zu stützen. Ich habe desshalb auf Vorschlag von Prof. Kostanecki die Oxydation des  $\alpha$ -Naphthochinons unternommen, um in dasselbe auf dieselbe Weise wie beim Juglon eine Hydroxylgruppe einzuführen. Da nach der Auffassung von Mylius das Oxyjuglon in derselben Beziehung zum Juglon, wie das Oxy- $\alpha$ -Naphthochinon zum  $\alpha$ -Naphthochinon steht, so war hierbei die Bildung des Oxy- $\alpha$ -Naphthochinons zu erwarten.

Dass das  $\alpha$ -Naphthochinon in Alkalien mit röthlich-brauner Farbe sich löst und auf Säurezusatz einen rothgefärbten Niederschlag liefert, hat bereits Groves<sup>3)</sup> in seiner ersten Arbeit über das  $\alpha$ -Naphthochinon erwähnt, ohne indessen den entstandenen Körper näher untersucht zu haben. Bei der Wiederholung dieses Versuches verfuhr ich so, dass ich fein gepulvertes  $\alpha$ -Naphthochinon mit einer verdünnten, wässrigen Alkalilösung übergoss und unter Umrühren einige Zeit an der Luft stehen liess. Das

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 469.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 1352.

<sup>3)</sup> Lieb. Ann. 167, 358.

$\alpha$ -Naphthochinon absorbirte hierbei energisch Sauerstoff und löste sich vollständig auf. Den mit einer Mineralsäure ausgefällten Niederschlag kochte ich mit aufgeschlämmtem Bariumcarbonat aus. Auf dem Filter hinterblieb eine braune, zu weiterer Untersuchung wenig einladende Substanz, während das Filtrat gelbroth gefärbt erschien und auf Säurezusatz eine krystallinische Fällung lieferte. Nachdem letztere nochmals durch das Bariumsalz gereinigt und mit Salzsäure ausgefällt worden war, erhielt ich einen hellgelben Niederschlag, der alle Eigenschaften des Oxynaphthochinons zeigte und durch Ueberführung in das Dinitrosonaphtoresorcin<sup>1)</sup> sicher als jenes erkannt werden konnte. Die Ausbeute war mangelhaft, ebenso wie es Mylius für das Oxyjuglon angiebt; ich erhielt nicht mehr als 20 pCt. des angewandten Naphthochinons an Oxynaphthochinon.

Nach ungünstiger gestaltete sich die Ausbeute bei der Oxydation des Thymochinons. Ich konnte jedoch feststellen, dass hierbei das gewöhnliche Oxythymochinon und das Dioxythymochinon entsteht. Zur Isolirung dieser Substanzen wurde das mit Salzsäure angesäuerte Reactionsproduct der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es hinterblieb eine beträchtliche Menge Harz, während die Oxythymochinone in die Vorlage übergingen. Um diese beiden Verbindungen von einander zu trennen, benutzte ich das verschiedene Verhalten ihrer alkoholischen Lösung gegen Bleiacetat. Während durch letzteres das Bleisalz des Dioxythymochinons als grünlicher Niederschlag gefällt wird, bleibt das Monooxythymochinonblei in Alkohol mit bräunlich-rother Farbe gelöst. Durch Zersetzen der beiden Bleisalze mit Salzsäure und Umkrystallisiren der freien Verbindungen aus Alkohol konnten dieselben in reinem Zustande erhalten werden.

Mein Wunsch war nun, von dem Benzochinon aus durch das Oxychinon zu dem schwer zugänglichen und wenig bekannten Oxyhydrochinon zu gelangen. Leider haben alle dahinzielenden Versuche bisher zu keinem günstigen Resultate geführt. Das Benzochinon scheint bei dieser Reaction eine weitergehende Veränderung zu erleiden, da die Melansäure Woskresensky's durchaus nicht die Eigenschaften eines Oxybenzochinons besitzt.

## II. Ueber die Einführung der Amidogruppe in die Oxychinone mittelst Hydroxylamin.

Während das Oxynaphthochinon, wie Prof. Kostanecki gezeigt hat<sup>2)</sup>, in alkalischer Lösung ein Oxim, das Mononitrosonaphtoresorcin, liefert, zeigt das Oxythymochinon diesem Reagens gegenüber ein ganz verschiedenes Verhalten.

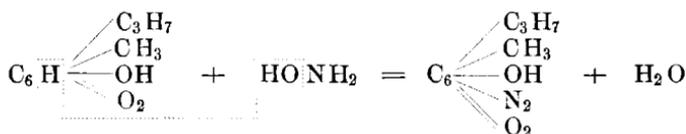
<sup>1)</sup> Kostanecki, diese Berichte XXII, 1342.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 1342.

Fügt man zu der purpurvioletten, alkalischen Lösung von Oxythymochinon salzsaures Hydroxylamin hinzu, so schlägt die Farbe alsbald in Roth um. Auf Zusatz von Essigsäure erhält man einen flockigen Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol in braunen Blättchen krystallisirt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 190°. Der neue Körper besitzt zwar die Zusammensetzung eines Oxythymochinonoxims:

	Gefunden	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>
C	62.07	61.53 pCt.
H	7.04	6.66 »
N	7.20	7.21 »

liefert aber mit Salzsäure, auf 180° erhitzt, nicht das Monoxysondern das Dioxythymochinon. Hiernach muss dieser Körper als ein Amidooxythymochinon angesprochen werden, dessen Bildung durch folgende Gleichung veranschaulicht werden kann:



Es liegt hier also ein Fall vor, in dem das Hydroxylamin nicht wie gewöhnlich mit einem Chinonsauerstoff, sondern abnorm mit einem Wasserstoffatom des Benzolkernes unter Abspaltung von Wasser und direkter Einführung einer Amidogruppe reagirt. Bisher ist ein solches Verhalten des Hydroxylamins nur einmal beobachtet worden. Nach Mylius<sup>1)</sup> liefert nämlich die Pipitzahoinsäure mit Hydroxylamin kein Oxim, sondern eine Verbindung, welche, wie später Anschütz und Leather<sup>2)</sup> bewiesen haben, als Amidopipitzahoinsäure angesehen werden muss. Die von den beiden letzten Forschern hervorgehobene Analogie zwischen dem Oxythymochinon und der Pipitzahoinsäure erfährt hierdurch eine neue Bestätigung.

Bern, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 938.

<sup>2)</sup> Lieb. Ann. 237, 106.