

Über die Piperidinfarbstoffe

von

Dr. Br. Lachowicz,

Privatdocent.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Lemberg.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Mai 1888.)

Vor einiger Zeit haben V. Meyer und O. Stadler über die Farbstoffe berichtet, welche sich bei der Einwirkung von Pyrrol auf Chinone¹ bilden. Die Veranlassung dazu gaben die Arbeiten von Ciamician und Silber über einen neuen Farbstoff aus Pyrrol und Isatin.² Da einerseits das Isatin eine grosse Ähnlichkeit mit gewissen Doppelketonen zeigt und anderseits die Farbstoffe, welche bei der Einwirkung von Pyrrol auf die erwähnten Doppelketone entstehen, eine gewisse Analogie mit den Thio-phenfarbstoffen zeigen, war es gewissermassen angezeigt, auch die Einwirkung des Pyrrols auf Chinone zu untersuchen. Obgleich nun das von Ciamician und Silber, wie auch das von V. Meyer und O. Stadler erhaltene Reactionsproduct nicht in vollkommener Reinheit dargestellt werden konnte, zeigte es sich doch unzweifelhaft, dass sich diese Farbstoffe in beiden Fällen unter Wasseraustritt aus den Stammsubstanzen gebildet haben.

In gewisser Beziehung zum Pyrrol steht als secundäres Amin das Piperidin, und weil die Einwirkung der secundären Amine auf Chinone nur wenig untersucht wurde, anderseits aber das Piperidin, wie auch Chinone in Pflanzenorganismen sich vorfinden, schien es mir von Interesse zu untersuchen, wie sich dieselben gegen einander verhalten werden.

¹ Ber. d. d. ch. G. XVII, 1034.

² Ber. d. d. ch. G. XVII, 142.

Alle untersuchten Chinone, wie Benzo-, Tolu- und Naphthochinon, sowie auch Phenanthrenchinon reagiren mit Piperidin unter Bildung von Farbstoffen. Während aber das Phenanthrenchinon erst beim Erwärmen auf Piperidin einwirkt, reagiren die Benzochinone schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung.

Wie die Untersuchung ergab, ist die Einwirkung des Piperidins auf verschiedene Chinone verschieden. Schon das Benzo- und Toluchinon zeigen verschiedene Reactionsproducte, wenn auch dieselben-Bedingungen eingehalten werden. Ebenso sind die Reactionen schon von Toluchinon angefangen mehr complicirt; es bilden sich keine einheitlichen Producte. Alle sich bildenden Farbstoffe sind in Wasser unlöslich und verändern sich leicht unter dem Einflusse concentrirter Säuren oder Alkalien.

Wird Benzochinon in alkoholischer Lösung mit einem Überschuss von Piperidin versetzt, so erfolgt die Reaction augenblicklich unter Wärmeentwicklung. Eine Stunde langes Erwärmen auf dem Wasserbade oder längeres Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur bringt die Reaction zu Ende. Ohne Verdünnungsmittel reagiren die Substanzen zu heftig, dass sie in grösseren Quantitäten der gegenseitigen Einwirkung ausgesetzt werden könnten. Es wird eine röthlichbraune Flüssigkeit erhalten, aus welcher die Substanz in dicken, röthlichvioletten Säulen sich ausscheidet. Charakteristisch für die Krystalle ist ein starker blauer Metallglanz. Die Substanz ist in Wasser unlöslich; in kalten organischen Lösungsmitteln löst sie sich sehr wenig. Mit kalter concentrirter Salzsäure übergossen, kann sie leicht in Lösung gebracht werden und wird nach Wasserzusatz nicht ausgefällt. Neutrale alkoholische Lösungen zeigen eine blutrothe, die angesäuerten und die sauren wässerigen Lösungen eine carminrothe Farbe. Das Erwärmen mit Säuren zerstört den Farbstoff unter Bildung eines braunen amorphen Körpers. Aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt der Farbstoff bei 178°.

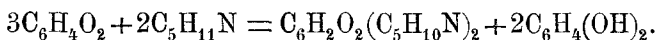
Was nun die Constitution des erhaltenen Körpers anbelangt, so muss bemerkt werden, dass bei der Reaction viel Hydrochinon gebildet wird, welches mit Wasser ausgezogen durch seine Löslichkeit in Alkalien und Schmelzpunktbestimmung identificirt wurde. Dieser Umstand beweist, dass eine Oxydation des Piperi-

dins auf Kosten des Chinons erfolgte, und dass hier ein amidirtes Chinon vorliege. Die Eigenschaften des Körpers und die Analyse bestätigen diese Auffassung. Die Stickstoffbestimmung erwies folgende Werthe:

- I. 0·18 g Substanz gaben 16·2 cm³ Stickstoff bei $t = 23^\circ$,
 $b = 752$;
 II. 0·2 g Substanz gaben 19·2 cm³ Substanz bei $t = 23^\circ$,
 $b = 752$.

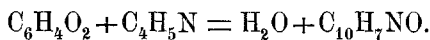
| | Gefunden | | Berechnet für |
|-------------|----------|------|---------------------------|
| | I. | II. | $C_6H_2O_2(NC_5H_{10})_2$ |
| N | 10·20 | 10·7 | 10·21 |

Die Einwirkung des Piperidins auf Benzochinon erfolgt demnach analog der des Anilins auf das letztere und lässt sich formuliren:



Das Verhalten des Farbstoffes entspricht gänzlich seiner Constitution. Längeres Digeriren mit concentrirter kalter Salzsäure zersetzt ihn unter Abscheidung eines amorphen, in Alkalien löslichen braunen Körpers. In dem Filtrate kann salzsaures Piperidin nachgewiesen werden, während der amorphe braune Körper unzweifelhaft als Dioxychinon aufzufassen ist.

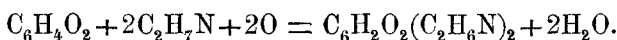
Wie schon oben erwähnt wurde, haben V. Meyer und O. Stadler gefunden, dass die Einwirkung des Pyrrols auf Benzochinon unter Wasseraustritt stattfindet. Sie formuliren die Reaction folgendermassen:



Da aber auch bei dieser Reaction die Bildung des Hydrochinons nachgewiesen wurde, muss angenommen werden, dass nebenbei auch ein zweiter Farbstoff von der Constitution der amidirten Chinone entstanden ist. Die Bildung des ersten Farbstoffes $C_{10}H_7NO$ ist leicht erklärlich, wenn berücksichtigt wird, dass die Einwirkung in saurer Lösung vorgenommen wurde. Es ist wohl als eine allgemeine Regel anzunehmen, dass die Einwirkung der Amine auf Chinone in stark sauren Lösungen sich

vorzugsweise gegen die Sauerstoffatome richtet, dass dagegen in alkalischer Reaction nur die Wasserstoffatome des Chinokernes ersetzt werden. Dem ist auch zuzuschreiben, dass die Aminreste, welche im Chinokern Wasserstoffatome ersetzen, leicht durch Säuren verseift werden, wie dies besonders in Zincke's Arbeiten über anilidirte Benzo- und Naphtochinone beobachtet werden konnte und auch oben bei Dipiperilbenzochinon erwähnt wurde, während die eigentlichen Chinonamide, d. i. Körper, welche durch Wasseraustritt aus Chinonen und Aminen entstehen, sich gegen Säuren als sehr beständig erweisen.

Über einen ähnlichen Fall der Einwirkung eines secundärenamins auf Benzochinon hat Mylius¹ berichtet und namentlich hat er angegeben, dass Dimethylamin in der Weise auf Benzochinon einwirkt, dass zwei Dimethylaminradicale zwei Wasserstoffatome im Chinokern ersetzen. Die Oxydation geschieht aber nicht, wie bei Piperidin, auf Kosten des Chinons, sondern unter Mitwirkung des Sauerstoffes der Luft, so dass die ganze Einwirkung derart formulirt wird:



Es wird dabei kein Hydrochinon gebildet. Obgleich nun der Körper analog dem Dipiperilbenzochinon constituirte ist, ist die Einwirkung eine andere.

Zur Entscheidung, ob bei der Einwirkung des Piperidins auf Benzochinon auch der Sauerstoff der Luft nicht mitwirkt, habe ich Hydrochinon in alkoholischer Lösung der Einwirkung des Piperidins ausgesetzt und die Mischung 12 Stunden lang im offenen Gefässe stehen gelassen. Die anfangs helle Flüssigkeit wurde nach 12 Stunden blutroth und setzte am Boden des Gefässes einen bläulichrothen Körper in Form von kurzen Prismen ab, die sogleich als Dipiperilbenzochinon erkannt wurden. Der Schmelzpunkt, Löslichkeit und andere Eigenschaften wurden als dieselben gefunden. Es bilden sich dabei keine Nebenproducte. Aus letzterem Grunde eignet sich das Hydrochinon viel besser als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Dipiperilbenzochinons.

¹ Ber. d. d. ch. G. XVIII, 467.

Wie daraus zu sehen ist, geschieht die Oxydation des Piperidins auch unter Mitwirkung der Luft, deshalb wurde auch die Einwirkung auf das Benzoichinon mit einem Überschuss von Piperidin vorgenommen. Im letzteren Falle kann die Oxydation unter Mitwirkung der Luft nicht vollständig durchgeführt werden, weil sich immer eine gewisse Menge von Chinhydrone bildet, welches den ganzen Process verlangsamt und die Producte unreinigt. Bei der Oxydation in Gegenwart von Hydrochinon kann eine grössere Wasserzugabe ebenfalls die Oxydation unterbrechen und die Ausscheidung eines braunen amorphen Körpers veranlassen.

Andere secundäre Amine, wie das Diaethyl-, Dipropyl- und Diamylamin, oxydiren sich beim Vermischen mit Hydrochinon ebenfalls, obgleich viel langsamer, scheiden aber harzartige Producte aus. Dasselbe wurde auch bei der Oxydation mittelst Chinon beobachtet.

Die Einwirkung des Piperidins auf das Tolu- und Naphtochinon verläuft, wie schon oben erwähnt wurde, anders. Werden zu der alkoholischen Lösung von Toluchinon zwei Moleküle Piperidin zugesetzt, so wird eine purpurrothe Flüssigkeit erhalten, aus welcher aber kein krystallinischer Körper ausgeschieden werden konnte. Setzt man einen Überschuss von Piperidin zu, so geht die purpurrothe Farbe in eine braune über und nach einiger Zeit scheiden sich hellbraune Nadeln aus, die, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 105° besitzen. Der eigentliche Farbstoff bleibt in der Lösung und scheidet sich amorph aus. Der hellbraune Körper scheint sich theilweise zu zersetzen. Die Analyse erwies den Gehalt von 8.4% Stickstoff, aus welcher Zahl sich noch keine Formel berechnen lässt.

Mit Phenanthrenchinon bildet sich nach längerem Erwärmen ein dunkelrother Farbstoff, neben viel eines braunen amorphen Körpers. Der Farbstoff krystallisirt in kleinen Täfelchen, konnte aber bis jetzt nicht von dem amorphen Körper vollständig getrennt werden.