

Schliesslich sei es gestattet, einige Worte über Darstellung und Eigenschaften der Benzylsulfacetsäure (Benzylthioglycolsäure) $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$ hinzuzufügen. Zu ihrer Herstellung lässt man Benzylmercaptan, Chloressigsäure und Natronlauge in der üblichen Weise auf einander wirken.

Die neue Säure krystallisiert aus ihrer Lösung in kochendem Wasser in flachen Täfelchen vom Schmelzpunkt $58 - 59^\circ$, deren Schwefelgehalt sich ergab zu

Gefunden	Berechnet
17.43 pCt.	17.58 pCt.

Das Silbersalz, eine feinadlige, in heissem Wasser lösliche Verbindung, enthielt an Silber

Gefunden	Berechnet
37.38 pCt.	37.37 pCt.

Der Aethyläther der Säure, in der bekannten Weise mit Salzsäuregas und Alkohol bereitet, stellt eine zwischen $275 - 290^\circ$ siedende Flüssigkeit dar; sie verwandelt sich mit wässrigem Ammoniak einige Stunden bei 100° im geschlossenen Rohr digerirt in eine öldurchtränkte Krystallmasse, welche nach Entfernung des Oels mittelst Wasserdampfs und nach Digestion mit Ammoniak blättrige Krystalle hinterlässt; aus siedendem Wasser kann man letztere in langen, breiten, rectangulären Platten vom Schmelzpunkt 97° erhalten. Die Schwefelbestimmung, welche 17.80 pCt. statt 17.68 pCt. S ergab, sowie der Umstand, dass die Substanz beim Erhitzen mit Alkali Ammoniak entwickelt, charakterisiren die Verbindung hinlänglich als Benzylsulfacetamid $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CONH_2$.

Ueber Versuche, die beschriebenen schwefelhaltigen Verbindungen durch Oxydation in Sulfon- resp. Sulfinverbindungen überzuführen, hoffe ich der Gesellschaft bald weitere Mittheilung machen zu können.

420. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Ammoniak und von Aminen auf Chinone.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]
(Eingegangen am 12. August.)

In diesen Berichten (XII, 979) veröffentlicht von Sommaruga einige Betrachtungen über Chinone und behielt sich bei dieser Gelegenheit das Studium der Einwirkung des Ammoniaks auf Chinone vor. Ich werde hierdurch im Interesse einiger meiner Schüler zu einer kurzen vorläufigen Notiz genöthigt, welche ich sonst vermieden hätte.

Schon im vergangenen Jahre¹⁾ habe ich gelegentlich der Mittheilung einiger Versuche über das von Breuer und mir studirte

¹⁾ Diese Berichte XI, 1999.

Chinon $C_{16}H_{10}O_2$ auf die Wichtigkeit der Ammoniakderivate der Chinone hingewiesen und diesen Hinweis, wenn auch nur kurz doch wohl hinlänglich begründet. Wie es scheint ist diese Notiz der Aufmerksamkeit v. Sommaruga's entgangen.

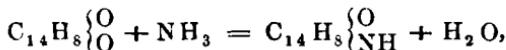
Ich habe dann, da Anschütz und Schultz so freundlich waren, ihre eigenen Versuche zu unterbrechen, das Studium des Phenanthrenchinons, Naphtochinons und Benzochinons in der angedeuteten Richtung beginnen lassen.

Hr. Hof hat das Phenanthrenchinon auf sein Verhalten gegen Ammoniak, Methyl- und Aethylamin und Anilin geprüft. Durch Einwirkung von Ammoniak und von Methylamin lassen sich gut charakterisierte Derivate erhalten; weniger glatt verläuft die Einwirkung von Aethylamin und Anilin, es entstehen viel harzige Produkte, deren Trennung und Reinigung noch nicht gelungen ist.

Je nach der Art und Weise, in welcher man das Ammoniak einwirken lässt, werden verschiedene Produkte erhalten. Löst man Phenanthrenchinon in gelinder Wärme in viel concentrirtem, alkoholischen Ammoniak oder leitet Ammoniakgas in eine warme, alkoholische Lösung des Chinons, so krystallisiren beim Erkalten der Flüssigkeit lange, glänzende, gelbliche Nadeln heraus, welche bei $158-159^\circ$ schmelzen und nach der Formel $C_{14}H_9NO$ zusammengesetzt sind. Aus heissem, ammoniakhaltigen Alkohol lassen sie sich ohne Veränderung umkrystallisiren. Beim Erwärmen mit reinem Alkohol tritt theilweise Rückverwandlung in Chinon ein, der Schmelzpunkt der ausgeschiedenen rothen oder braunrothen, langen Nadeln liegt höher wie der der reinen Ammoniakverbindung. Wird das Umkrystallisiren öfter wiederholt, so erhält man schliesslich reines Chinon; rascher lässt sich diese Umwandlung durch Kochen am umgekehrten Kühler erreichen. Die beim Umkrystallisiren ausgeschiedenen Nadeln haben das Ansehen einer einheitlichen Substanz und schmolzen leidlich constant, wir beobachteten z. B. die Schmelzpunkte $168-169^\circ$, $170-172^\circ$, $172-174^\circ$, $174-176^\circ$.

Anschütz und Schultz haben augenscheinlich bei ihren Versuchen diese leichte Rückverwandlung in Chinon beim Umkrystallisiren aus Alkohol übersehen; sie gaben den Schmelzpunkt zu 167° an¹⁾ und beschrieben den Körper als braungefärbte Nadeln.

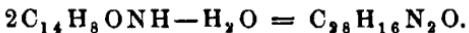
Die Einwirkung des Ammoniaks verläuft jedenfalls nach der Gleichung:



und die Verbindung kann, wie dieses auch Anschütz und Schultz

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 51. In diesen Berichten X, 23 wird der Schmelzpunkt zu 147° angegeben.

gethan haben, als Phenanthrenchinonimid aufgefasst werden. Mit Säuren geht es roth gefärbte, sehr unbeständige Verbindungen ein, welche von Wasser sofort unter Abscheidung von Chinon zersetzt werden. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird nicht, wie wir erwartet hatten, der Wasserstoff der Imidgruppe durch Essigsäure ersetzt, sondern das Anhydrid wirkt wasserentziehend ein, entsprechend der Gleichung:



Ganz ähnlich, wenn auch weniger leicht wirkt Benzoësäureanhydrid ein. Der neue Körper, dessen Constitution wir noch nicht haben aufklären können, schmilzt bei 247° , ist in Alkohol, Aether und Chloroform kaum löslich, in heissem Benzol schwer löslich. Er krystallisierte aus den letzteren Lösungsmitteln in kleinen, bräunlichen, compacten Tafeln; bei der Darstellung aus dem Imid wird er in kleinen, gelben Nadeln erhalten.

Lässt man die Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks auf das Phenanthrenchinon länger andauern, erhitzt in geschlossenen Röhren einige Tage auf $100-120^{\circ}$, so verschwindet das anfangs entstehende Imid wieder und man erhält fast unlösliche Körper, welche sich in grünlichen oder braunen, metallisch glänzenden Schuppen und Blättern absetzen, ganz so wie es Anschütz und Schultz beschreiben¹⁾. Nach unseren Versuchen bestehen diese Produkte aus zwei verschiedenen Verbindungen, einer basischen, welche durch heisse Essigsäure in Lösung gebracht werden kann und einer indifferenten, in Essigsäure unlöslichen. Diese letztere sublimirt leicht in breiten, glänzenden, gelben Nadeln, in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit intensiv blauer Farbe auf. Die Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel $C_{28}K_{16}N_2$. Eine derartige Verbindung erwähnt auch Gräbe²⁾ unter den Produkten der Einwirkung von Ammoniak auf Phenanthrenchinon, während Anschütz und Schultz³⁾ für die von ihnen dargestellte unlösliche Verbindung Zahlen erhielten, welche annähernd mit der Formel $C_{14}H_{10}N_2$ übereinstimmten.

Ausser den eben erwähnten Verbindungen entsteht bei andauernder Einwirkung von Ammoniak noch eine zweite, basische Verbindung, welche in Alkohol leicht löslich ist und wohl mit der von v. Sommarruga⁴⁾ erwähnten identisch sein dürfte. Weitere Versuche werden hoffentlich die Beziehungen dieser Körper zum Phenanthrenchinon klarlegen.

Methylamin wirkt ebenfalls sehr leicht auf Phenanthrenchinon ein; erwärmt man dasselbe mit Alkohol, dem etwas Methylamin zu-

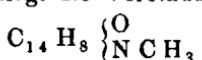
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 54.

²⁾ Diese Berichte VII, 785.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 95

⁴⁾ Diese Berichte XII, 982.

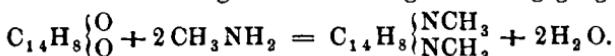
gesetzt worden ist, so lösen sich beträchtliche Mengen des Chinons auf. Beim Erkalten scheidet die braune Flüssigkeit einen gelben, krystallinischen Körper aus, welcher in Alkohol sehr schwer löslich ist und am besten durch Umkristallisiren aus heissem Benzol gereinigt wird. Man erhält ihn dann in kleinen, glänzenden, schwachbräunlichen Krystallen, welche beim Zerreiben ein gelbes Pulver liefern. Diese Verbindung verbrennt sehr schwer und wir haben in Folge dessen die Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit feststellen können. Wahrscheinlich liegt die Verbindung



vor; ausgezeichnet ist sie dadurch, dass sie von conc. Salzsäure in einen tiefblauen Körper verwandelt wird, welcher in Wasser und Salzsäure nur wenig löslich ist, in alkoholischer Salzsäure sich leicht mit tiefblauer Farbe löst. Diese blaue Verbindung scheint ein salzaures Salz zu sein; sie ist in Lösung nur bei Gegenwart von Salzsäure beständig, mit reinem Alkohol übergossen, färbt sie sich zuerst grün und dann gelb. Beim Kochen oder längerem Stehen mit Salzsäure verschwindet die blaue Farbe ebenfalls und man erhält schliesslich farblose Nadeln, welche das Salz eines basischen Körpers sind.

In der methylaminhaltigen Mutterlauge des erwähnten, gelben Körpers ist noch eine zweite Verbindung enthalten. Dieselbe scheidet sich beim langsamem Verdunsten der Lauge in grossen, glänzenden, farblosen Prismen ab und kann leicht durch Umkristallisiren aus Alkohol gereinigt werden; man erhält farblose Prismen, welche bei 185—186° schmelzen.

Die Analyse führt zu der Formel $C_{14}H_{16}N_2$; die Reaction wird also im Sinne der folgenden Gleichung vor sich gegangen sein:

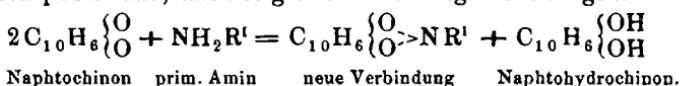


Die Verbindung hat stark basische Eigenschaften; sie bildet mit Säuren gut krystallisirende Salze. Das chlorwasserstoffsaure Salz entspricht der Formel $C_{16}H_{14}N_2$, HCl , es ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert daraus in farblosen Prismen, in Alkohol ist es fast unlöslich. Das salpetersaure Salz ist in Wasser und in Alkohol schwer löslich, leichter löslich in verdünnter Salpetersäure; aus einer solchen Lösung krystallisiert es in feinen Nadeln. Das schwefelsaure Salz krystallisiert aus Wasser in feinen, zu Warzen vereinigten Nadeln, in Alkohol ist es nur wenig löslich. Das oxalsaure Salz krystallisiert aus heissem, verdünnten Alkohol in schönen, wasserhellen Nadeln und Prismen.

Wie Phenanthrenchinon so reagiert auch Naphtochinon sehr leicht mit Ammoniak und mit primären Aminen, aber der Verlauf

der Reaction ist nach den Versuchen des Hrn. Plimpton hier ein ganz anderer als beim Phenanthrenchinon.

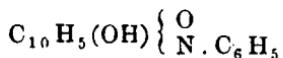
Ammoniak verwandelt das Naphtochinon in alkoholischer oder wässrig alkoholischer Lösung in einen braunen, amorphen Körper, welcher noch nicht in einen zur Untersuchung geeigneten Zustand gebracht werden konnte. Bei der Einwirkung primärer Amine entstehen dagegen schön krystallisirende Derivate, deren Bildung, wie Hr. Plimpton fand, nach folgender Gleichung vor sich geht:



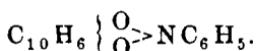
Es ist allerdings nicht gelungen, das Naphtohydrochinon bei dieser Reaction in reinem Zustande abzuscheiden, die gemachten Beobachtungen lassen aber kaum eine andere Interpretation zu.

Am leichtesten bildet sich das Anilinderivat. Man löst das Naphtochinon in heissem Alkohol, setzt überschüssiges Anilin zu, erwärmt noch einige Zeit und fällt mit Wasser die entstandene Verbindung aus, wobei man zweckmässig durch Zusatz von etwas Essigsäure überschüssiges Anilin in Lösung bringt. Das fast farblose Filtrat setzt beim Stehen an der Luft noch beträchtliche Menge desselben Körpers ab, welcher leicht durch Umkristallisiren aus heissem Alkohol gereinigt werden kann. Meistens entstehen gleichzeitig kleine Mengen einer schwarzen Verbindung, diese lassen sich durch Kochen mit Thierkohle entfernen. So dargestellt, bildet die Verbindung glänzende, rothe Nadeln, welche bei 190—191° schmelzen und in höherer Temperatur ohne Zersetzung in kleinen, rothen Nadelchen sublimiren. In heissem Alkohol, in Benzol und Aether ist dieselbe leicht löslich, weniger leicht löst sie sich in kaltem Alkohol und in Ligroin. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie ohne Veränderung mit tiefrother Farbe gelöst; alkoholisches Kali löst sie mit purpurrother Farbe, diese Lösung kann zur Trockne eingekocht werden, ohne dass die Substanz zerstört wird, man erhält schliesslich eine braune Masse, aus welcher Wasser das unveränderte Chinonderivat abscheidet.

Die Analyse ergab die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_2$, welche aufgelöst werden kann in



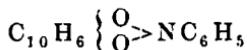
oder in



Ein Körper der ersteren Formel musste mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid in eine Acetylverbindung sich überführen lassen, er musste mit concentrirter Salzsäure erhitzt als Spaltungsprodukt Oxy-naphtochinon und Anilin geben. Es ist in keiner Weise gelungen, Acetyl in die Verbindung einzuführen; Acetylchlorid und Essigsäure-

anhydrid lassen dieselbe auch bei hoher Temperatur ganz unverändert. Concentrirt Salzsäure bewirkt allerdings Zersetzung und es entsteht salzaures Anilin neben einem schwarzen, zur Untersuchung wenig einladenden Körper, aber kein Oxynaphtochinon. Dieses Verhalten macht die zweite Formel sehr wahrscheinlich und mit dieser Formel steht auch das übrige Verhalten der Verbindung in Einklang. Wird dieselbe mit wässriger schwefliger Säure im zugeschmolzenen Rohr auf 130—140° erhitzt, so tritt Lösung ein. Die Lösung enthält Anilinsalz und giebt beim Stehen an der Luft wieder die ursprüngliche rothe Verbindung. Wird eine alkoholische Lösung derselben mit Zink und Salzsäure erhitzt, so tritt sehr bald Entfärbung ein und auf Zusatz von Wasser fallen weisse Nadeln aus, welche alle Eigenschaften des Naphtobydrochinons zeigen, während sich beim Stehen an der Luft allmählig die rothen Nadeln von 190—191° Schmelzpunkt wieder abscheiden.

Durch die genannten Reductionsmittel wird also die Verbindung unter Aufnahme von 4 At. Wasserstoff in Naphtobydrochinon und Anilin zerlegt; beim Stehen an der Luft werden diese Wasserstoffatome wieder fortgenommen und Rückbildung des rothen Körpers tritt ein. Dass die Reaction in dieser Weise verlaufen muss, zeigt ein Versuch mit reinem Naphtobydrochinon, eine alkoholische Lösung derselben mit Anilin versetzt, färbt sich nach einiger Zeit roth und auf Wasserzusatz fallen bei 190—191° schmelzende Nadelchen heraus. Auch die Abscheidung grösserer Mengen der Anilinverbindung aus den bei der Darstellung erhaltenen Flüssigkeiten wird jetzt verständlich; dieselben müssen, wenn sich bei der Reaction ein Körper

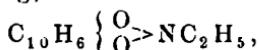


bildet, nothwendig Naphtobydrochinon neben überschüssigem Anilin enthalten.

Ausser mit Anilin sind dann noch Versuche mit p- und o-Toluidin, mit Methyl- und Aethylamin angestellt werden. Die p-Toluidinverbindung bildet prachtvolle, rothe Nadeln, welche bei 200° schmelzen und sich ähnlich wie die Anilinverbindung verhalten.

Die Methylverbindung krystallisiert in lebhaft rothen Nadeln und schmilzt bei 225°.

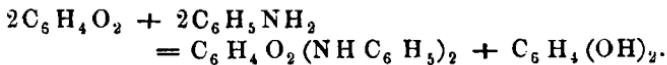
Die Aethylverbindung,



ist weniger leicht zu reinigen; man erhält anfangs bräunliche, kleine Nadeln, durch längeres Kochen mit Thierkohle werden Verunreinigungen entfernt und die Verbindung krystallisiert dann in orangefarbenen, langen, glänzenden Nadeln, welche bei 139—140° schmelzen.

Auch ein secundäres Amin, das Diphenylamin, haben wir auf Naphtochinon einwirken lassen; werden die beiden Körper in alkoholischer Lösung zusammengebracht, so tritt auch bei höherer Temperatur keine Einwirkung ein, wohl aber wenn gleichzeitig Salzsäure zugegen ist, es bildet sich dann ein tief blauer Körper, welcher aus Alkohol in langen, glänzenden Nadeln krystallisiert. Derselbe bildet sich auch, wenn Naphtochinon und Diphenylamin mit wässriger Salzsäure erwärmt werden. Aus dem Ergebniss einiger Analysen lässt sich noch keine Formel mit Sicherheit ableiten, es will fast scheinen, als wenn sich zunächst ein chlorhaltiges Naphtochinonderivat bildet, welches dann mit dem Diphenylamin reagirt. Es ist aber auch möglich, dass das Naphtochinon nur wasserstoffentziehend auf das Diphenylamin gewirkt hat.

Das Benzochinon, welches wohl allgemein als ein dem Naphtochinon völlig analoges Chinon angesehen wird, reagirt auf primäre Amine in etwas anderer Weise, wie das Naphtochinon. Ein Austausch des Sauerstoffs findet hier ebenfalls nicht statt, aber es addiren sich 2 Mol. des Amins unter Bildung von 1 Mol. Hydrochinon. Genau verfolgt haben wir nur die Reaction mit Anilin. Dieselbe verläuft höchst wahrscheinlich nach der Gleichung:



Näher untersucht haben wir die Verbindung, welche A. W. Hofmann bereits 1863 unter Händen hatte, noch nicht und können daher noch keine Structurformel aufstellen. Auf Grund der beim Naphtochinon gemachten Erfahrungen darf aber wohl angenommen werden, dass die Addition der beiden Reste $\text{NH.C}_6\text{H}_5$ an die Sauerstoffatome des Chinons erfolgt, also die von Wichelhaus aufgestellte Formel die richtige ist.

Wie Anilin, so reagiren auch Methylamin und Aethylamin auf Benzochinon, die entstehenden Verbindungen sind ebenfalls schwerlöslich. Diphenylamin giebt in alkoholischer Lösung keine Verbindung, bei Gegenwart von Salzsäure entsteht ein blauer Körper.

Aus den erhaltenen Resultaten schon jetzt allgemeine Schlüsse ziehen zu wollen dürfte verfrüht sein; es sollen zunächst noch andere Chinone in ähnlicher Weise untersucht werden.