

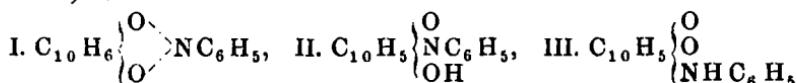
sen's<sup>1)</sup>) Versuchen die Benzoylameisäure,  $C_6H_5\text{---CO---COOH}$  ein entsprechendes Verhalten zeigt. Bei der Oxydation sollte aber eine derartige Säure Phtalsäure liefern und diese haben wir bei einem, freilich mit sehr wenig Material ausgeführten Versuch nicht finden können; die Säure schien vielmehr ganz verbrannt zu sein.

364. C. Baltzer: Ueber  $\alpha$ -Naphtochinonanilid und einige Derivate desselben.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Verbindungen des  $\alpha$ -Naphtochinons mit Anilin, Toluindin, Methyl- und Aethylamin sind zuerst von Plimpton<sup>2)</sup> dargestellt und untersucht worden; doch lässt sich aus Plimpton's Beobachtungen für die in Rede stehenden Verbindungen mit Sicherheit keine Formel ableiten. Für das Anilid  $C_{16}H_{11}NO_2$  stellte Plimpton<sup>3)</sup> z. B. die Formeln:



auf und schien ihm anfangs die erste Formel den Vorzug zu verdienen, während er später, nachdem auch das Dimethylamin eine ähnliche Verbindung geliefert hatte, die dritte für mehr wahrscheinlich hielt. Nach den von Zincke und Wülfing<sup>4)</sup> bei den Methylamin-derivaten des Thymochinon gemachten Beobachtungen liegt es nahe anzunehmen, dass in allen derartigen Chinonabkömmlingen die Aminreste an Stelle von Wasserstoffatomen getreten sind, während die Sauerstoffatome intakt bleiben und man wird voraussetzen dürfen, dass alle diese Derivate durch geeignete Reaktionen sich in entsprechende Oxychinone werden übersetzen lassen; aus dem  $\alpha$ -Naphtochinonanilid z. B. wird ein Oxynaphtochinon, aus dem Dianilid des gewöhnlichen Chinon, wenn es derselben Classe von Verbindungen angehört, ein Dioxychinon darzustellen sein.

Das  $\alpha$ -Naphtochinonanilid verhält sich in der That den Methylaminderivaten des Thymochinon analog, es lässt sich leicht in Oxynaphtochinon und Anilin spalten. Diese Spaltung

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1663.

<sup>2)</sup> Dissertat. Marburg 1880. Diese Berichte XII, 1644.

<sup>3)</sup> Journ. of the chem. Soc. 1880.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIV, 92.

gelingt, wie auch Liebermann (diese Berichte XIV, 1666) gefunden hat, mit verdünnter Natronlauge oder noch besser durch Kochen mit Schwefelsäure und Alkohol am Rückflusskühler. Nach der Zersetzung wurde die Säure zum Theil abgestumpft, der Alkohol verdunstet und die alkalisch gemachte Flüssigkeit mit Aether ausgezogen, der Aether hinterliess ein Oel, welches sich leicht als Anilin zu erkennen gab.

Aus der alkalischen Flüssigkeit fällt Salzsäure gelbe, krystallische Flocken, die aus Alkohol in dicken, rothbraunen Krystallen vom Schmelzpunkt 187—189° krystallisirten. Die Verbindung hatte die Zusammensetzung des Oxynaphtochinons.

Gefunden	Berechnet
3.61 H und 68.49 C	3.44 H und 68.96 C.

Der Habitus der Krystalle schien von dem des gew. Oxychinon abzuweichen und der Schmelzpunkt lag etwas höher als er für das letztere angegeben wird<sup>1)</sup>. Da die Bildung eines noch unbekannten Oxychinons nicht ausgeschlossen war, so habe ich das gewöhnliche Oxychinon dargestellt und das Baryum- und Silbersalz, sowie den Aethyläther desselben mit den betreffenden Derivaten des Spaltungsproduktes verglichen; ich fand vollständige Uebereinstimmung.

Der Aethyläther,  $C_{10}H_5\left\{O_2\atop OC_2H_5\right.$ , über den ich in der Litteratur keine Angabe finde, wurde aus dem Silbersalz mit Bromäthyl dargestellt. Er krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 126—27° liegt.

Nach diesen Versuchen muss die erste der drei obigen von Plimpton in Betracht gezogenen Formeln fallen gelassen werden; die zweite ist, obgleich ein so zusammengesetzter Körper bei der Spaltung ebenfalls Oxychinon und Anilin liefern wird, und die leichte Ueberführung des Oxynaphtochinons in das Anilid, welche Liebermann<sup>2)</sup> zuerst mitgetheilt hat, sich ebenfalls sehr einfach durch einen Austausch von O gegen  $NC_6H_5$  erklären lässt, doch sehr wenig wahrscheinlich<sup>3)</sup>. Es ist mir ebenso wenig wie Plimpton gelungen, das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in dem Anilid nachzuweisen. Für dieses wird deshalb die Formel III. anzunehmen

<sup>1)</sup> Diehl und Merz geben 179° an, Liebermann neuerdings 190. Nach meinen Beobachtungen findet man den Schmelzpunkt etwas verschieden, je nachdem rasch oder langsam zum Schmelzen erhitzt wird.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1664.

<sup>3)</sup> Aus dem Oxynaphtochinon habe ich bis jetzt nur das  $\alpha$ -Monanilid erhalten können, verwandelte aber das Oxynaphtochinon in den Aethyläther und behandelte diesen in essigsaurer Lösung mit Anilin, so entsteht fast ausschliesslich ein Dianilid,  $C_{22}H_{16}N_2O$ , welches bei 180—181° schmilzt und schwach basische Eigenschaften besitzt. Dasselbe Dianilid entsteht auch aus  $\beta$ -Naphthochinon und Anilin, sowie aus den Aetherarten des  $\beta$ -Naphthochinonmonanilids beim Erhitzen mit Essigsäure.

sein und dasselbe den Anilinrest an der Stelle enthalten, an welcher sich in dem Oxychinon die Hydroxylgruppe befindet.

#### Brom und Nitroderivate des $\alpha$ -Naphtochinons.

Im Anschluss an die obigen Versuche habe ich noch einige Derivate des Naphtochinonanilids dargestellt und auf ihr Verhalten gegen alkoholische Schwefelsäure und verdünnte Natronlauge untersucht. Die Substitutionsprodukte sind im Allgemeinen leicht zugänglich und können direct aus dem Anilid oder indirect durch Einwirkung von substituirten Anilinen auf Naphtochinon oder Oxynaphtochinon oder auch aus substituirten Oxynaphtochinonen (z. B. Brom- oder Chloroxynaphtochinonen) erhalten werden. Bei direkter Substitution scheint der Anilinrest leichter angegriffen zu werden als der Rest des Naphtochinons; wie bei anderen Aniliden entstehen auch hier vorzugsweise Paraderivate.

Bei Darstellung der Bromderivate lässt man die Einwirkung des Broms in Schwefelkohlenstoff oder Eisessig vor sich gehen. Bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff und 2 Molekülen Brom auf 1 Molekül Anilid erwärmt sich die Mischung sofort unter Bildung von Bromwasserstoffdämpfen. Das gebildete schwarze Produkt wurde mit Alkohol ausgekocht, dann in Eisessig gelöst, aus dem sich die Verbindung in tiefrothen, glänzenden Nadeln abschied, die bei  $245^{\circ}$ , bei nochmaligem Umkristallisiren bei  $238-40^{\circ}$  schmolzen. In Alkohol sind dieselben schwer löslich, leichter in Toluol und Benzol, aus welchen Lösungsmitteln ebenfalls schön rothe Nadeln erhalten werden.

Die Analyse ergab 39.44 pCt. Br, während sich für ein Bibromid  $C_{16}H_9BrO_2N$  39.31 pCt. Br berechnen. Ueber die Stellung der Bromatome gab die Spaltung mit verdünnter Natronlauge oder mit alkoholischer Schwefelsäure Aufschluss. Erst bei längerem Kochen wurde Lösung und dementsprechend Zersetzung erzielt. Die mit Schwefelsäure erhaltene Lösung schied bei Wasserzusatz gelbe Nadeln aus, welche durch Natriumcarbonat, in dem sie löslich, von etwas noch unzersetzenem Bibromid getrennt wurden. Die blutrotbe Lösung des Natriumsalzes, angesäuert, schied eine gelbe, flockige Masse ab, welche durch Ueberführung in das Baryumsalz gereinigt und, aus diesem abgeschieden, eine bellgelbe Substanz darstellt, die aus Alkohol in schönen, gelben Krystallen sich ausschied, deren Schmelzpunkt bei  $196-197^{\circ}$  lag. Mit der Kupfersalzperle zeigt die Verbindung starke Bromreaktion, sie ist mit dem von Merz und Diehl<sup>1)</sup> aus  $\alpha$ -Naphtol und Dinitronaphtol dargestellten Bromoxychinon identisch. Charakteristisch ist für dasselbe das Baryumsalz, welches aus der wässrigen Lösung sich in verfilzten, gelben Nadeln ausscheidet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1066.

Die alkoholische, Schwefelsäure enthaltende Flüssigkeit, aus welcher durch Wasser das Bromoxychinon gefällt worden war, wurde alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt, welcher eine ölige Substanz zurückliess, die, nach dem Erstarren in Alkohol gelöst, aus diesem sich in Oktaëdern abschied, die bei  $63-64^{\circ}$  schmolzen und als Parabromanilin zu betrachten sind. Unsere Bromverbindung hätte somit die Zusammensetzung:  $C_{10}H_4BrO_2NHC_6H_4Br$ .

Die nämliche Verbindung erhält man, wenn einer warmen Lösung des Anilids in Eisessig Brom zugefügt wird. Die auf diese Weise dargestellte Verbindung ist schon ziemlich rein.

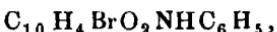
Auch aus den Componenten erhält man die Verbindung, wenn Bromoxychinon und Parabromanilin längere Zeit in kochendem Eisessig aufeinander einwirken.

Mit dem Bromid wurden verschiedene Versuche vorgenommen, namentlich hoffte ich, das eine Bromatom durch den Hydroxylrest ersetzen zu können und so weiter zu einem Dioxychinon gelangen zu können, doch ist dieses nicht gelungen. Reducirenden Agentien gegenüber verhielt sich dies Bromid wie die Anilinverbindung; sowohl Zinn und Salzsäure als auch Schwefelammonium lieferten Reduktionsprodukte, welche beim Stehen an der Luft in die ursprüngliche Substanz zurückgingen. Wässrige schweflige Säure, die ich auf die Bromverbindung im geschlossenen Rohr einwirken liess, war ohne Wirkung.

Wurde das Bibromid längere Zeit mit concentrirter, alkoholischer Kalilauge, in der es sich mit prachtvoll blauer Farbe löst, gekocht, dann Wasser zugegeben, so schied sich eine rothe flockige Masse ab, welche, aus Eisessig und Toluol umkristallisiert, rothe Nadeln darstellt, welche bei  $266-269^{\circ}$  schmolzen. Die Analyse ergab, dass die Verbindung nur noch ein Bromatom enthielt und die Spaltung lieferte Parabromanilin und Oxychinon, welches sich bei einem Versuch mit der Kupfersalzperle als ganz bromfrei erwies. Diese Umwandlung des Bibromides in ein Monobromid ist wohl als eine Folge der reducirenden Eigenschaft der alkoholischen Kalilauge zu betrachten.

Ganz dasselbe Monobromid erhielt ich auch bei der Einwirkung von Parabromanilin auf  $\alpha$ -Naphtochinon oder Oxynaphtochinon, seine Zusammensetzung ist:  $C_{10}H_5O_2NHC_6H_7Br$ .

Lässt man in Eisessiglösung Bromoxychinon und Anilin auf einander wirken, so erhält man die isomere Verbindung



welche in schönen, rubinrothen, vier- und achtseitigen Prismen kristallisiert und bei  $165-166^{\circ}$  schmilzt. In heissem Alkohol und heißer Essigsäure ist die Verbindung ziemlich leicht löslich. Natronlauge löst sie schon in der Kälte mit braunrother Farbe, die Lösung enthält das

Natriumsalz des Bromoxychinons, die Abspaltung des Anilinrestes findet hier sehr leicht statt.

Wie oben erwähnt wurde bei der Darstellung der Bibromverbindung das erhaltene Produkt mit Alkohol ausgekocht; aus ihm schied sich beim Erkalten ein kristallinischer Körper ab, welcher aus Eisessig umkristallisiert, bei  $191^{\circ}$ , bei nochmaligem Umkristallisieren bei  $185-87^{\circ}$  schmolz. Die Verbindung stellt hellrothe Nadeln vor, welche in rosettenartigen Aggregaten anschliessen.

Eigenthümlich ist, dass die Substanz beim Umkristallisieren aus Alkohol bald theilweise, bald vollständig in blauschwarzen Nadeln sich abschied, welche in Form und Gruppierung ganz mit den rothen übereinstimmen.

Eine Analyse dieser nur in geriuger Menge entstandenen Verbindung ergab 47.89 pCt. Brom, die Formel verlangt für den Eintritt von 3 Bromatomen 49.28 pCt. Brom, die Verbindung ist vielleicht als Tribromid zu betrachten, da der Mindergehalt an Brom möglicher Weise durch eine Verunreinigung der Substanz mit Dibromid verursacht sein könnte. Eine Spaltung der Verbindung konnte nicht vorgenommen werden, da sie nicht wieder in genügender Menge erhalten wurde.

Bei einem Versuch in das Anilid möglichst viel Brom einzuführen, wurde fast nur Bromoxychinon und eine kleine Menge einer bromhaltigen Substanz erhalten, die bei  $116^{\circ}$  schmolz.

Da Brom so leicht substituiren auf das Anilid einwirkt, so ist auch anzunehmen, dass durch Einwirkung von Chlor ähnliche Produkte erhalten werden können. Ich beschränkte mich auf folgenden Versuch. Lässt man auf in Schwefelkohlenstoff suspendirtes Anilid Chlor wirken, so erhält man fast nur harzige Produkte, dagegen wurde bei Anwendung von Eisessig ein gelber Körper erhalten, welcher bei 100 bis  $110^{\circ}$  schmolz.

**Nitroverbindungen.** Wird eine kleine Menge der trockenen Anilinverbindung mit kalter, rauchender Salpetersäure versetzt, so geht die Substanz mit heftigem Aufzischen in Lösung. Diese scheidet, giebt man, sobald die Reaktion beendet ist, sofort Wasser zu, ziegelrothe Flocken aus, die von einem ibnen beigemengten, gelben Körper durch Natriumcarbonat, in welchem letzterer löslich, gereinigt werden können. Die so erhaltene rothe Verbindung ist in Alkohol fast unlöslich, löst sich aber in heissem Toluol und Eisessig, aus welchem sie in flachen Nadeln sich ausscheidet, die bis  $270^{\circ}$  nicht zum Schmelzen kommen. Concentrirt Schiefelsäure löst die Verbindung leicht auf und scheidet sie bei Wasserzusatz unverändert ab.

Die Analyse ergab, dass nur eine Nitrogruppe eingetreten, die wie die Spaltung lehrte in der Seitenkette sich befindet. Die Spaltung vollzieht sich bei dieser Verbindung viel schwieriger als bei dem

einfachen Anilid. Nachdem die Substanz mit alkoholischer Schwefelsäure in Lösung gegangen, wurde mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht, der Alkohol verdunstet und mit Aether ausgeschüttet, welcher eine gelbe Substanz zurückliess, die nach dem Sublimiren bei 140—43° schmolz und Paranitranilin war. Die alkalische Lösung, welche das gebildete Oxychinon enthalten musste, wurde angesäuert und schied eine gelbe Masse aus, welche durch ihren Schmelzpunkt u. s. w. sich als Oxynaphtochinon zu erkennen gab. Hiernach käme der erhaltenen Nitroverbindung die Formel zu  $C_{10}H_5O_2NHC_6H_4NO_2$ .

Bei Anwendung kleiner Mengen lässt sich aus dem Anilid die Nitroverbindung nach der angegebenen Methode ohne grossen Verlust erhalten. Operirt man aber mit grösseren Quantitäten, so ist die Ausbeute stets eine geringe, indem fast nur der oben erwähnte gelbe, in Natriumcarbonat lösliche Körper sich bildet.

Lässt man auf eine alkoholische Lösung des Anilids rauchende Salpetersäure wirken, so erhält man die Verbindung in guter Ausbeute und schon ziemlich rein, während bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel nur eine gelbe, harzige, in kohlensaurem Natron unlösliche Substanz erhalten wurde.

Da zu erwarten war, dass das Anilid als Diamin mit salpetriger Säure ein Nitrosoproduct liefern würde, wurde auf die in Alkohol suspendirte Anilinverbindung salpetrige Säure einwirken gelassen. Die erhaltene Verbindung stellte, aus Eisessig umkristallisiert, rothe Nadeln vor, welche bis 270° nicht schmolzen, in Alkohol fast unlöslich waren, dagegen von heissem Toluol aufgenommen wurden.

Die Analyse ergab:	64.76 C	3.89 H
für Nitroverbindung berechnet	65.30 C	3.49 H
für Nitrosoverbindung berechnet	69.06 C	3.59 H;

stimmt also besser auf die Nitroverbindung, mit der auch die Verbindung sich als vollständig identisch herausstellte.

Die Spaltung derselben lieferte Paranitranilin vom Schmelzpunkt 146—147° und Oxynaphtochinon.

Die alkoholische, Salpetrigsäureäthyläther enthaltende Lösung, in welcher sich der eben beschriebene Körper gebildet hatte, schied bei Wasserzusatz neben unzersetztem Anilid eine gelbe, in Natriumcarbonat unlösliche Substanz ab; letztere entstand ausschliesslich, als salpetrige Säure in eine Lösung des Anilids in Eisessig eingeleitet wurde. Dieselbe ist wohl identisch mit der durch Salpetersäure entstehenden, doch habe ich die Natur dieses Nebenproduktes nicht aufklären können.

Die Nitroverbindung lässt sich auch aus Paranitranilin und  $\alpha$ -Naphtochinon in alkoholischer Lösung bei längerem Kochen erhalten; bessere Ausbeute erhält man bei der Einwirkung des Nitra-

nilin auf das Chinon im geschlossenen Rohr und auch aus Oxychinon und Nitranilin in essigsaurer Lösung geht die Bildung leicht vor sich.

Wird die Nitroverbindung mit alkoholischem Schwefelammon erwärmt, so resultiert eine dunkelviolette Lösung, welche mit Wasser versetzt schwärzliche Nadeln ausscheidet, die aus Alkohol umkristallisiert bei 175—180° schmelzen. Mit Thierkohle oder etwas Eisenchlorid, welches anhaftendes Chinhydrone oxydirt, in alkoholischer Lösung erhitzt, erhält man die Verbindung in feinen, rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 175—177°. In Benzin ist die Verbindung schwer löslich, leicht dagegen in Toluol. Dieselbe ist natürlich ein Phenylendiaminnaptochinon,  $C_{10}H_5O_2C_6H_4(NH_2)_2$ , sie lieferte bei der Spaltung Oxychinon. Die nämliche Verbindung wurde bei der Reduktion der aus Naptochinon und Paranitranilin erhaltenen Verbindung gewonnen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	71.54	72.72 pCt.
H	4.78	4.54 -

Auch die Metanitranilinverbindung des Naptochinons lässt sich bei längerem Kochen des Chinon mit *m*-Nitranilin in alkoholischer Lösung erhalten; die Verbindung gleicht durchaus der *p*-Verbindung, sie ist in Alkohol schwer löslich, lässt sich aus Eisessig umkristallisieren und schmilzt über 270°.

In ähnlicher Weise wie Naptochinon oder Oxynaptochinon geben auch Bichlor- und Bibromnaptochinon mit primären Aminen charakteristische Verbindungen; ich habe dieselben nicht weiter untersucht, da Herr Plagemann im hiesigen Institut sich mit denselben beschäftigt.

### 385. Emil Fischer: Ueber das Caffein.

[Zweite Mittheilung.]

(Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 15. August.)

In der ersten Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich eine Reihe von Derivaten des Caffeins beschrieben, welche durch allmähliche Zufuhr von Sauerstoff und durch successive Abspaltung von Methylamin und Kohlensäure entstehen. Das einfachste derselben war das Hypocaffein, welches die Zusammensetzung  $C_6H_7N_3O_3$  besitzt und welches ich für ein Imidoderivat des Dimethylallaxons hielt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 637.