

407. L. Rügheimer und M. Hankel: Ueber Didurochinon.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 15. August.)

Gelegentlich unserer Untersuchungen über die Einwirkung von Anilin auf Durochinon (s. die vorhergehende Abhandlung) machten wir die Beobachtung, dass, während jene Körper erst bei höherer Temperatur auf einander einwirken, bereits bei gewöhnlicher Temperatur eine Veränderung des Chinons statthat, wenn man die alkoholische Lösung jener Körper mit einer kleinen Menge Alkali versetzt. Wie die nähere Untersuchung des Productes ergab, das in reinem Zustand bei 202—203° schmolz, hatte an seiner Bildung das Anilin keinen Antheil. Es entstand auch bei der Einwirkung alkoholischen Alkalis auf das Chinon allein. Der Analyse zufolge hatte es die Zusammensetzung des Durochinons, und die Molekulargewichtsbestimmung zeigte, dass es durch Zusammentritt zweier Moleküle jenes Körpers entstanden war.

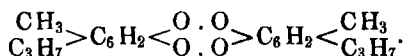
Wie wir sodann fanden, hat den Körper bereits v. Pechmann bei Gelegenheit seiner schönen Untersuchungen über die Condensation der α -Diketone durch Alkalien in Händen gehabt, ihn jedoch nicht eingehender untersucht. Er schreibt in einer Anmerkung¹⁾ zu einem Aufsatz über die Homologen des Diacetyls:

»Zwar erhält man durch Einwirkung von verdünntem Alkali oder Cyankalium auf eine mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung des Diketons (Acetylpropionyl) einen in orangefarbenen Blättern krystallisirenden Körper vom Schmp. 205°. Derselbe ist . . . ein Derivat des Durochinons. Dies folgt sowohl daraus, dass er aus Durochinon durch Erwärmen mit verdünntem alkoholischen Natron entsteht, als aus der Möglichkeit, ihn durch Reductionsmittel in Hydrodurochinon und daraus durch Oxydation wieder in Durochinon überzuführen. Er scheint demnach ein zwischen Chinon und Hydrochinon stehendes Reductionsproduct des ersteren zu sein, ist jedoch verschieden vom Chinhydron des Durols, welches man durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Chinon und Hydrochinon in Form brauner Nadeln erhalten kann.«

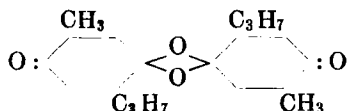
Nachdem festgestellt war, dass in dem Körper ein Polymeres des Durochinons vorlag, erschien uns eine eingehendere Untersuchung angezeigt. Das Durochinon ist nicht das einzige Chinon, an welchem die Fähigkeit beobachtet wurde, in ein polymeres Product übergehen zu können. Das Thymochinon wird nach den Untersuchungen

¹⁾ v. Pechmann, diese Berichte 22, 2115.

C. Liebermann's¹⁾ unter dem Einfluss des Lichtes polymerisirt und Aehnliches haben Breuer und Zincke²⁾ beim β -Phenylnaphtochinon beobachtet. Das Polymere des Thymochinons ist von Liebermann und Ilinski³⁾ einer eingehenden Untersuchung unterworfen worden, und vor etwa 2 $\frac{1}{2}$ Jahren ist eine Arbeit von Lagodzinski und Mateescu⁴⁾ über den gleichen Gegenstand erschienen, aus welcher hervorgeht, dass das Polythymochinon ganz so wie das Polymere des Durochinons durch Zusammentritt von zwei Molekülen Chinon entstanden ist. Das Dithymochinon wird bei der Reduction in Thymohydrochinon übergeführt und liefert bei der Destillation Thymochinon (1,3). Ganz ebenso beobachteten wir, dass das Didurochinon beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig in Durohydrochinon übergeht und bei der Destillation unter Bildung von Durochinon zerfällt. Liebermann und Ilinski ziehen aus dem Verhalten des Polythymochinons und verschiedener Derivate desselben bei der Reduction den Schluss, dass die Verkettung der Chinonmoleküle bei der Polymerisation durch den Sauerstoff bewirkt werde, entsprechend der Formel



Lagodzinski und Mateescu (a. a. O.) geben auf Grund einer Untersuchung der Nebenproducte, welche bei der Darstellung des Dithymophenylhydrazons erhalten werden, der Formel



den Vorzug.

Wir zogen in erster Linie aus denselben Gründen für das Didurochinon eine analoge Formel in Betracht. Indessen ergab dessen weitere Untersuchung das unerwartete Resultat, dass in demselben eine Hydroxylgruppe vorhanden ist. Wir konnten sowohl durch Einwirkung von Alkali und Jodalkylen bei 100° Alkylderivate, als auch durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein Acetyl- und nach der Schotten-Baumann'schen Methode ein Benzoylderivat darstellen.

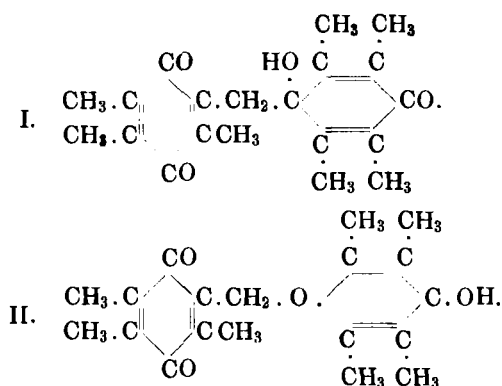
Für einen solchen eine Hydroxylgruppe enthaltenden, aus zwei Molekülen Durochinon entstehenden Körper können bei der vollständig symmetrischen Structur des Durochinons nur zwei Formeln in Frage kommen.

¹⁾ C. Liebermann, diese Berichte 10, 613, 2177.

²⁾ Breuer und Zincke, diese Berichte 11, 1405.

³⁾ Liebermann und Ilinski, diese Berichte 18, 3193.

⁴⁾ Lagodzinski und Mateescu, diese Berichte 27, 958.

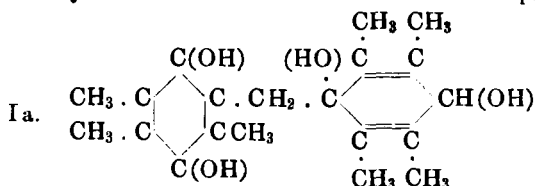


Gegen beide Formeln machen sich nach den vorliegenden Erfahrungen in Anbetracht jener oben erwähnten Uebergänge des Didurochinons in Durohydrochinon und Durochinon Bedenken geltend, und wir fassten die Möglichkeit ins Auge, dass zwar im Didurochinon die beiden Chinonmoleküle in einer Weise verknüpft sind, wie es Liebermann und Ilinski, resp. Lagodzinski und Mateescu beim Dithymochinon annehmen, dass aber bei der Bildung jener Alkyl- und Acylderivate eine molekulare Umlagerung stattfindet. Indessen konnte eine solche weder beim Erhitzen des Didurochinons mit Alkohol und wenig Salzsäure, noch beim Erhitzen mit alkalischem Kali auf 100° nachgewiesen werden. Gegen jene Annahme einer Umlagerung spricht auch, dass das oben erwähnte Benzoylderivat des Didurochinons nach der Schotten-Baumann'schen Methode bei gewöhnlicher Temperatur aus demselben dargestellt werden konnte, ferner, dass das Acetylderivat beim Verseifen Didurochinon zurückliefert. Weiter konnten wir feststellen, dass das Aethylderivat des Didurochinons, ebenso wie dieses selbst, durch Zinkstaub und Eisessig unter Spaltung und Bildung von Durohydrochinon reducirt wird. Es kann daher keinem Zweifel unterliegen, dass in dem Didurochinon eine Hydroxylgruppe vorhanden ist.

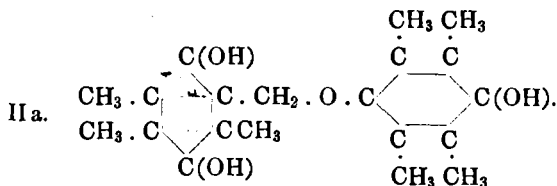
Nach der ersten der oben aufgestellten Formeln liegt in der Bildung des Didurochinons aus zwei Molekülen Durochinon die erste Phase einer Ketocondensation vor, nach der zweiten, von vornherein weniger wahrscheinlichen, geht unter Wanderung eines Wasserstoffatoms eines der beiden Durochinonmoleküle in die Hydrochinonform über, so dass das zweite Molekül Chinon ätherartig an jenes gebunden wird.

Um eine Entscheidung zwischen beiden Formeln herbeizuführen, suchten wir nach einem Mittel, welches gestattet, das Dichinon ohne Spaltung zu reduciren. Nach beiden Formeln enthält der Körper einen Chinonrest, in welchem die für die Chinone charakteristischen CO-Gruppen intakt sind. Derselbe wird bei der Reduction unter Uebergang in die Hydrochinonform zwei Wasserstoff-

atome aufnehmen. Aber nach Formel I enthält das Didurochinon ausserdem noch eine Carbonylgruppe, die unter Addition von weiteren zwei Wasserstoffatomen noch eine Hydroxylgruppe mehr liefern kann. Es waren daher je nach der Constitution die Reductionsproducte



und



zu erwarten.

Die von H. Wislicenus¹⁾ kürzlich veröffentlichte Methode der Reduction mit Hülfe von Aluminiumamalgam führte zu dem gewünschten Ziele. Die alkoholische Lösung des Dichinons wird durch dieses Reagens sehr rasch entfärbt; das durch Wasser abgeschiedene Reductionsproduct oxydirt sich an der Luft sehr schnell wieder unter Gelbfärbung und Rückbildung von Didurochinon.

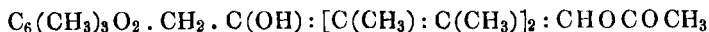
Wurde das Reductionsproduct unter möglichst sorgfältigem Abschluss der Luft durch Kohlensäure vom Lösungsmittel befreit und mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluss gekocht, hierauf das überschüssige Anhydrid durch Abdampfen auf dem Wasserbade und öfteres Eindunsten mit absolutem Alkohol entfernt, so hinterblieb ein Körper, der in reinem Zustande bei 153° schmolz und dessen Analyse zur Formel eines monoacetylirten, zweifach hydrirten Didurochinons, $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_4 \cdot \text{COCH}_3$, führte.

Es entsteht nun die Frage: Nimmt das Didurochinon bei der Reduction mit Aluminiumamalgam überhaupt nur zwei Wasserstoffatome auf oder nimmt es mehr auf, verliert jedoch den noch weiter addirten Wasserstoff bei der Verarbeitung des Productes in der oben gegebenen Weise unter dem oxydirenden Einfluss der Luft? Es lässt sich zeigen, dass das letztere der Fall ist. Behandelt man nämlich das wie oben erhaltene Reductionsproduct anstatt mit Essigsäureanhydrid allein mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat, so lässt sich ein von jenem bei 153° schmelzenden verschiedener Körper vom Schmp. 235—238° gewinnen, und dieser Körper bildet sich nicht, wenn jenes monoacetylirte Dihydrodidurochinon mit

¹⁾ H. Wislicenus, diese Berichte 28, 1323.

Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt wird. Damit ist aber die oben aufgestellte Formel II für das Didurochinon ausgeschlossen und es muss ihm Formel I zugesprochen werden.

Das Reductionsproduct des Didurochinons wird an der Luft sehr rasch wieder in den nichthydrirten Körper zurückverwandelt, während das monoacetylrte Dihydrodidurochinon beständig ist. Man wird daher annehmen dürfen, dass die Acetylgruppe eines der Wasserstoffatome ersetzt hat, die bei der Reduction eingetreten sind. Vermuthlich kommt ihm die Formel



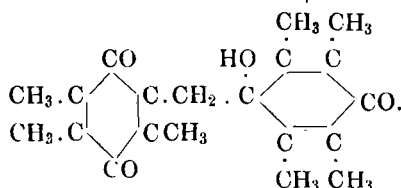
zu, welche der Annahme entspricht, dass bei seiner Bildung aus dem in erster Linie entstehenden Reductionsproduct (Formel Ia) nach Eintritt des Acetyls eine Oxydation des Hydrochinonrestes in einen Chinonrest stattgefunden hat. Die gelbe Färbung, die dem Körper eigenthümlich ist, wird durch das Vorhandensein dieses Restes erklärlich. Der bei 235—238° schmelzende Körper ist dagegen vollständig farblos. Es liegt in demselben vermuthlich das tetraacetylrte Tetrahydrodidurochinon vor. Leider konnte wegen Mangels an Material diese Vermuthung nicht durch die Analyse bestätigt werden.

Nach dem Obigen liegt in der Bildung des Didurochinons aus Durochinon die erste Phase einer Ketocondensation vor; die zweite Phase, d. h. eine Wasserabspaltung unter Austritt des Hydroxyls mit einem Wasserstoffatom der benachbarten CH_2 -Gruppe herbeizuführen, ist uns nicht gelungen. Bei der Destillation wird das Didurochinon, wie bereits oben erwähnt, unter Bildung von Durochinon gespalten; ebensowenig konnte eine Wasserentziehung durch Behandeln mit conc. Schwefelsäure bewirkt werden.

Ob die bekannten Polychinone eine dem Didurochinon analoge Constitution besitzen, muss trotz der unzweifelhaft vorhandenen Aehnlichkeit im Verhalten vorläufig dahingestellt bleiben, denn nach Liebermann¹⁾ wirkt Essigsäureanhydrid auf Dithymochinon selbst bei 180° nicht ein.

Experimenteller Theil.

Didurochinon,



Durochinon wird in alkoholischer Lösung durch Alkalien in Didurochinon übergeführt. Wir bewirkten die Umwandlung durch eine

¹⁾ Liebermann, diese Berichte 10, 2179.

5—10 proc. alkoholische Kalilösung. Das mit solcher übergossene Chinon geht nach und nach in Lösung und wird allmählich polymerisirt. Man lässt 12 Stunden stehen. Hat man grössere Mengen Alkali angewandt, so ist man genöthigt, das Product aus der dunkelvioletten Lösung durch Eintragen in Salzsäure abzuscheiden. Verwendet man jedoch nur etwa die 20fache Gewichtsmenge jener Kalilösung zur Umwandlung des Chinons, so krystallisirt während des Stehens ein Theil des Dichinons aus. Dieser Antheil ist nach dem Abwaschen mit etwas Alkohol sofort rein. Erwärmt man mit alkoholischem Kali, so geht die Umwandlung zwar rascher vor sich, indessen ist auch das Product unreiner. Zur Reinigung durch Krystallisation eignen sich als Lösungsmittel Alkohol und Benzol. Der Körper krystallisirt aus diesen Mitteln, in denen er in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, in Form gelber Nadelchen.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{24}O_4$.

Procente: C 73.17, H 7.32.

Gef. » » 72.75, 72.83, » 7.42, 7.30.

Molekulargewichtsbestimmung. Siedemethode. Beckmann'scher Apparat.

Lösungsmittel 18.78 g Benzol.

| Angew. Substanz „ | Gef. Erhöhung des Siedepunktes | Gefundenes Molekulargewicht |
|----------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| 0.1031 | 0.044 ⁰ | 324 |
| 0.1887 | 0.093 ³ | 281 |
| 0.2626 | 0.119 ⁰ | 306 |
| 0.3845 | 0.164 ⁰ | 325 |
| 0.4981 | 0.204 ⁰ | 338 |

Ber. Molekulargewicht 328.

Das Didurochinon: schmilzt bei 202—203⁰. In kaltem Alkohol schwer löslich, löst es sich leicht in alkoholischem Kali mit violetter Farbe. Giesst man eine solche Lösung in Wasser, so scheidet sich der Körper in Form eines dunkel schmutziggrün gefärbten Niederschlages ab, nimmt aber beim Trocknen die gelbe Farbe wieder an. Frisch aus den alkalischen Lösungen gefällt, lösen sich kleine Antheile des Körpers auch in wässriger, nicht zu verdünnter Natronlauge; nach dem Trocknen ist er in wässrigem Alkali unlöslich.

Didurochinon wird bei zweistündigem Erhitzen mit durch Salzsäure angesäuertem Alkohol auf 100⁰ nicht, durch ebenso langes Erhitzen mit alkoholischem Kali nur wenig unter Braunfärbung verändert.

In reiner Schwefelsäure löst sich Didurochinon unter Braunfärbung. Trägt man nach 22stündigem Stehen in Wasser ein, so scheidet sich der Körper in wenig verändertem Zustande wieder ab. Beim Erhitzen mit der Säure auf 100⁰ wird er tiefergehend zersetzt. Beim Erwärmen mit reiner Schwefelsäure, die mit ihrem halben Ge-

wicht Eisessig verdünnt ist, auf 100° scheinen sich kleine Mengen Acetyldidurochinon zu bilden. Eine Wasserabspaltung, die wir durch diese Versuche zu erzielen hofften, konnte nicht bewirkt werden.

Unterwirft man Didurochinon der raschen Destillation, so bleibt etwas verkohlte Masse zurück, und man erhält ein gelbes Destillat, das zu Nadeln erstarrt und sich als regenerirtes Durochinon erweist.

Aethyl)didurochinon, $C_{20}H_{23}O_3 \cdot OC_2H_5$.

Die alkalisch-alkoholische Lösung des Didurochinons wird mit Jodäthyl in grossem Ueberschuss 2 Stunden auf 100° erhitzt. Aus der nunmehr sauer reagirenden Lösung scheidet Wasser das überschüssig gebliebene Jodäthyl ab, das das Reactionsproduct neben dem gebildeten Jod aufnimmt. Man trennt diese Lösung ab und verdampft auf dem Wasserbade. Durch Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol erhält man gelbe Nadeln vom Schmp. 128—130°.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{28}O_4$.

Procente: C 74.16, H 7.87.

Gef. » » 74.31, 74.46, 73.89, » 8.01, 8.25, 8.00.

Molekulargewichtsbestimmung. Siedemethode. Beckmann'scher Apparat.

Lösungsmittel 18.10 g Benzol.

| Angew. Substanz g | Gef. Erhöhung des Siedepunktes | Gefundenes Molekulargewicht |
|----------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| 0.0846 | 0.038° | 320 |
| 0.1907 | 0.081° | 338 |
| 0.2918 | 0.106° | 396 |

Ber. Molekulargewicht 356.

Beim Erhitzen des Körpers mit Essigsäureanhydrid trat bei 190° keine Einwirkung ein, bei 240° wurde er unter Bildung einer kohligen Masse zersetzt.

Wird das Aethyl)didurochinon mit Zinkstaub in Eisessiglösung in der Wärme reducirt, so bildet sich Durohydrochinon, das sowohl durch die Fähigkeit, sich in Lösung an der Luft zu Durochinon zu oxydiren, als an der Bildung seines bei 202—203° schmelzenden Acetylderivates erkannt wurde (s. d. vorhergeh. Abhandlung).

Methyl)didurochinon, $C_{20}H_{23}O_3 \cdot OCH_3$.

Durochinon wurde mit methylalkoholischem Kali behandelt, bis die Umwandlung in Dichinon vollendet war. Diese Lösung wurde mit Jodmethyl erhitzt. Im Uebrigen wurde ganz so verfahren, wie bei der Herstellung der Aethylverbindung. — Methyl)didurochinon krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, gelben Nadeln vom Schmp. 126°.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{26}O_4$.

Procente: C 73.68, H 7.60.

Gef. » » 73.50, » 7.79.

Propyldidurochinon, $C_{20}H_{23}O_3 \cdot OC_3H_7$.

Wie die vorhergehende Verbindung unter Anwendung von Propylalkohol und Propyljodid erhalten. — Gelbe Nadelchen vom Schmp. 116° .

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{30}O_4$.

Procente: C 74.60, H 8.11.

Gef. » » 74.28, » 8.07.

Acetyldidurochinon, $C_{20}H_{23}O_3 \cdot OCOCH_3$.

Didurochinon wird mit Essigsäureanhydrid 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt und das überschüssige Anhydrid durch Abdampfen auf dem Wasserbade und öfteres Abdunsten mit absolutem Alkohol entfernt. Das Acetyldidurochinon krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadeln mit einem Molekül des Lösungsmittels. Die lufttrocken analysirte Substanz ergab folgendes Resultat:

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{26}O_5 + C_2H_6O$.

Procente: C 69.23, H 7.69.

Gef. » » 68.89, » 7.77.

Beim Trocknen auf dem Wasserbade verliert der Körper etwa $\frac{1}{2}$ Mol. Alkohol, wie aus den folgenden Analysen hervorgeht:

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{26}O_5 + \frac{1}{2} C_2H_6O$.

Procente: C 70.23, H 7.38,

Gef. » » 70.53, 70.47, 70.48, » 7.02, 7.10, 7.12.

Merkwürdigerweise verlor der Körper auch nicht mehr Alkohol bei 2stündigem Trocknen bei 120° , wie folgende Analyse zeigt:

Analyse: Gef. Procente C 70.48, H 7.00.

Lufttrocken schmilzt der Körper bei $128-132^{\circ}$, nach dem Trocknen auf dem Wasserbade bei $133-134^{\circ}$.

Krystallisirt man das Acetyldidurochinon aus Benzol um, so krystallisirt es gleichfalls mit einem Molekül des Lösungsmittels. Nach eintägigem Stehen des durch Krystallisation aus Benzol erhaltenen Körpers im Vacuum über Schwefelsäure ergab die Analyse:

Analyse: Ber. für $(C_{22}H_{26}O_5 + H_6C_6)$.

Procente: C 75.00, H 7.14.

Gef. » » 75.47, » 7.24.

Der analysirte Körper schmolz bei etwa $97-100^{\circ}$, nach dem Trocknen auf kochendem Wasserbade schmolz er bei etwa 132° .

Beim Verseifen durch Erwärmen mit alkoholischem Kali wird aus dem Acetylderivat das Didurochinon regenerirt.

Benzoyldidurochinon, $C_{20}H_{23}O \cdot OCO C_6H_5$.

Dieser Ester bildet sich neben Benzoösäuremethylester, wenn in die Lösung des Dichinons in methylalkoholischem Kali unter ständigem Schütteln so lange Benzoylchlorid nach und nach eingetragen wird,

bis die Lösung dauernd sauer reagirt. Das beim Eintragen in Wasser sich abscheidende Oel wurde durch längeres Erwärmen in offener Schale auf dem Wasserbade vom Benzoësäureester befreit und der Rückstand aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Der Körper schmolz schliesslich unter vorherigem Sintern bei 140—142°.

Analyse: Ber. für $C_{27}H_{26}O_5$.

Procente: C 75.00, H 6.48.

Gef. » » 74.40, » 6.73.

Die Abweichung des für Kohlenstoff gefundenen Werthes vom berechneten ist offenbar darauf zurückzuführen, dass der Körper noch nicht vollständig rein war. Darauf deutet wohl auch die röthliche Färbung hin, die derselbe in compacten Stücken besass. In reinem Zustande scheint er so gut wie farblos zu sein.

Reduction des Didurochinons.

Erhitzt man Didurochinon mit Eisessig und Zinkstaub, so tritt bald Entfärbung ein. Beim Eintragen des Filtrats in Wasser fällt ein farbloser, über 200° schmelzender Körper aus, der mit Hülfe seines Acetats und Propionats mit Durohydrochinon identificirt werden konnte (s. die vorübergehende Abhandlung).

Dagegen kann das Dichinon in alkoholischer Lösung durch Aluminiumamalgam ohne Zerfall reducirt werden. Die Lösung wird durch das Reagens rasch entfärbt. Filtrirt man in Wasser, so fällt ein farbloser krystallinischer Körper, der aber sehr schnell an der Luft unter Gelbfärbung zu Didurochinon oxydirt wird. Um die Oxydation des Reductionsproductes zu vermeiden, wurde ein Apparat construirt, der gestattete, sowohl in einem Kohlensäurestrom zu filtriren, als auch vom Filtrat den Alkohol durch Destillation zu entfernen. Das Anfangs farblose Filtrat färbte sich, offenbar unter dem Einfluss noch vorhandener Spuren Sauerstoffs, mit der Zeit etwas gelblich, und nach dem Abtreiben des Alkohols hinterblieb eine farblose Masse, die nur an einigen Stellen eine geringe Gelbfärbung zeigte. Dieselbe wurde alsbald, gleichfalls unter Luftabschluss, mit Essigsäureanhydrid übergossen und damit 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nachdem sodann das überschüssige Anhydrid durch Abdampfen auf dem Wasserbade und hierauf folgendes mehrmaliges Eindunsten mit absolutem Alkohol entfernt war, wurde der Rückstand durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Der Körper hat die Zusammensetzung eines monoacetylrirten zweifach hydrirten Didurochinons.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{28}O_5$.

Procente: C 70.97, H 7.53.

Gef. » » 70.63, » 7.63.

Dem Körper ist eine schwach gelbe Färbung eigenthümlich. Er krystallisirt in Nadeln und schmilzt glatt bei 153°.

Da beim Behandeln des Reductionsproductes mit Essigsäureanhydrid nicht alle vorhandenen Hydroxylgruppen verestert worden waren, wurde jenes Product bei einem weiteren Versuch mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nachdem sodann das Anhydrid durch Abdestilliren aus dem Oelbade möglichst entfernt war, wurde der Rückstand mit warmem absoluten Alkohol behandelt und das Ganze nach dem Erkalten in Eiswasser gegossen. Die hierdurch abgeschiedene, dicke, ölige Substanz löste sich zum Theil in Aether unter Hinterlassung eines in Aether sehr schwer löslichen, farblosen Rückstandes. Nach genügender Reinigung durch Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz dieser Körper bei 235—238°. Er ist im Gegensatz zu jenem bei 153° schmelzenden vollständig farblos. Leider konnte er wegen Mangels an Material nicht der Analyse unterworfen werden. Er leitet sich aber jedenfalls nicht von dem Dihydrodidurochinon ab, dessen Acetylderivat jener bei 153° schmelzende Körper darstellt, denn er bildet sich nicht, wenn dieser Körper mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat erhitzt wird. Es entsteht hierbei in der Hauptsache ein Product, das in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist, beim Verdunsten der Lösungsmittel ölig hinterbleibt und später glasig erstarrt.

Die Bedeutung dieser Thatsache für die Beurtheilung der Constitution des Didurochinons ist oben erörtert.

408. W. Koenigs und August Husmann: Notiz über die Umlagerung von Cinchonin in Cinchonidin.

[Mitgetheilt von W. Koenigs aus dem chemischen Laboratorium der k. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die von verschiedenen Forschern geäußerte Ansicht, dass Chinin mit Conchinin, Cinchonin mit Cinchonidin stereoisomer seien, hat durch die kürzlich mitgetheilte Untersuchung über die Desoxybasen¹⁾ der China-Alkaloide sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Bisher ist aber meines Wissens die Umwandlung eines der genannten Alkaloide in sein Stereoisomeres nicht gelungen. Die entgegengesetzte Angabe in Beilstein's vortrefflichem Handbuch (2. Auflage, S. 504) über die Entstehung von Chinin aus Conchinin beruht offenbar auf einem Druckfehler, einer Verwechslung von Chinin mit Chinicin. Das Cinchonin ist — namentlich durch Behandlung mit

¹⁾ Koenigs, diese Berichte 29, 374.