

125. A. Knorr: Neue Typen chinhydronartiger Verbindungen.

[Mittel. aus dem Chem. Lab. der Kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 9. März 1910.)

Alle bisher bekannten chinhydronartigen Verbindungen, welche die von Schlenk¹⁾ aufgezählten Merkmale zeigen, enthalten als Komponente entweder ein Chinon oder Chinondiimin. Wie ich nun fand, können auch Chinon-monochlorimid und Chinon-dichlordiimid mit Hydrochinon derartige Anlagerungsverbindungen liefern, welche im Aussehen dem gewöhnlichen Chinhydron vollkommen gleichen, analoge Zusammensetzung besitzen (Mol.-Verhältnis der Komponenten 1:1) und durch die gleiche, große Dissoziationsfähigkeit charakterisiert sind.

Es zeigte sich weiter, daß das Chinondichlordiimid auch mit Benzidin ein violettes chinhydronartiges Additionsprodukt gibt, das im Verhalten den von Schlenk und mir²⁾ dargestellten Chinondiaminen und der teilchinoiden Base aus Chinondiimin und Benzidin ähnelt. Während aber gezeigt wurde, daß die letztere die Komponenten im molekularen Verhältnis 1:1 enthält, ergab sich überraschenderweise, daß beim Ersatz der Iminwasserstoffatome durch Chlor eine Änderung dieses Verhältnisses eintritt; die neue Verbindung ist nämlich aus 2 Mol. Benzidin und 1 Mol. Chinondichlordiimid zusammengesetzt. Sie löst sich mit tieferer Farbe in heißem Benzol, wobei anscheinend nicht völlige Dissoziation eintritt.

Das Benzidin zeichnet sich unter den *p*-Diaminen durch besonderes Additionsvermögen aus; denn ebenso wie nur die mit Benzidin zusammengesetzte teilchinoide Base isoliert werden konnte, ist es auch allein von den Diaminen befähigt, sich mit Chinondichlordiimid zusammenzulagern. Dem Benzidin ganz nahestehende Verbindungen, wie Tetramethylbenzidin und *o*-Dichlorbenzidin, sind hierzu nicht im stande. Daß Chinonmonochlorimid nicht einmal an Benzidin addiert werden kann, zeigt, daß bei ihm das Additionsvermögen noch weniger ausgebildet ist als beim Dichlordiimid.

Wie in anderen, bereits bekannten Fällen bewirkt bei Additionen an Chinonchlorimide die Einführung von Methylgruppen in den Kern, gleichviel, ob dies in der benzoiden oder chinoiden Komponente geschieht, eine Schwächung oder Aufhebung des Anlagerungsvermögens; so können Tolhydrochinon und Tolidin mit Chlorimiden nicht zu chinhydronartigen Körpern vereinigt werden, und auch Toluchinondichlordiimid zeigt nicht die geringste Neigung zur Addition.

¹⁾ Ann. d. Chem. **368**, 287 [1909].²⁾ Ann. d. Chem. **368**, 281 [1909].

Experimentelles.

Chinon-monochlorimid + Hydrochinon. Gießt man die Lösung von 1.1 g Hydrochinon in 20 ccm Äther in eine heiße Auflösung von 1.4 g Chinonmonochlorimid in 10 ccm einer kaltgesättigten Chlorimidlösung, so färbt sich die Mischung momentan rot und scheidet beim Erkalten ohne vorherige Dunkelfärbung schwarzgrüne, metallisch glänzende Büschel von Krystallnadeln ab. Diese sind nach kurzem Waschen mit Gasolin und Trocknen im Exsiccator analysenrein.

0.1158 g Sbst.: 6.0 ccm N (17°, 712 mm). — 0.1786 g Sbst.: 0.1025 g Ag Cl.

$C_6H_4ONCl + C_6H_6O_2$. Ber. N 5.57, Cl 14.12.
Gef. » 5.63, » 14.20.

Das Additionsprodukt ist geruchlos und verpufft bei ca. 119°. Beim Kochen mit Wasser gibt es eine violettrote Lösung, die jedoch beim Erkalten nichts mehr ausscheidet. Sehr schön kann man die leichte Spaltbarkeit des Körpers beim Erwärmen mit Benzol beobachten. Das Chlorimid geht hierbei mit gelber Farbe in Lösung, während das schwer lösliche Hydrochinon in farblosen Krystallen zurückbleibt.

Chinon-dichlordiimid + Hydrochinon. In gleicher Weise läßt sich aus Chinondichlordiimid und Hydrochinon ein Anlagerungsprodukt erhalten, das in großen, schwarzgrünen Nadeln vom Verpuffungspunkt 129—130° auskrystallisiert. Die Dissoziationserscheinungen sind dieselben wie beim vorherigen Körper.

0.1291 g Sbst.: 0.2403 g CO_2 , 0.0461 g H_2O . — 0.1379 g Sbst.: 12.0 ccm N (17°, 715 mm). — 0.1610 g Sbst.: 0.1642 g Ag Cl.

$C_6H_4N_2Cl_2 + C_6H_6O_2$. Ber. C 50.53, H 3.51, N 9.82, Cl 24.91.
Gef. » 50.76, » 3.97, » 9.49, » 25.23.

Chinon-dichlordiimid + Benzidin. Vereinigt man die heißen Lösungen von 1 g Benzidin in 20 ccm Benzol und 1 g Dichlordiimid in 10 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Dichlordiimid, so färbt sich die Flüssigkeit tief rot, wird allmählich dunkler und läßt nach kurzer Zeit violett gefärbte, kräftige Krystallnadeln fallen. Diese werden abgesaugt und mit Gasolin kurz gewaschen, hierauf im Vakuum getrocknet¹⁾.

0.1452 g Sbst.: 0.3528 g CO_2 , 0.0705 g H_2O . — 0.1293 g Sbst.: 18.4 ccm N (16°, 713 mm). — 0.1580 g Sbst.: 0.0854 g Ag Cl.

¹⁾ Wendet man andere Mengenverhältnisse der Komponenten an, so erhält man oft Krystalle, die im Aussehen völlig den hier beschriebenen gleichen, jedoch mehr Dichlordiimid enthalten, ohne aber das Komponentenverhältnis 1:1 zu erreichen.

$C_6H_4N_2Cl_2 + 2C_{12}H_{12}N_2$. Ber. C 66.30, H 5.15, N 15.47, Cl 13.08.
Gef. » 66.27, » 5.39, » 15.53, » 13.37.

Die Substanz verpufft bei 121°. In kaltem Benzol ist sie nahezu unlöslich, heißes dagegen löst mit tiefröter Farbe. Beim Erkalten scheiden sich die violetten Krystalle unverändert wieder aus. Aus der Benzollösung des Körpers läßt sich durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure das Benzidin als rein weißes Sulfat herausnehmen. Chloroform und Aceton lösen die Substanz schon in der Kälte mit rotgelber Farbe unter Dissoziation auf.

126. Paul Rabe und Andrew Mc Millan: Zur Kenntnis des Gnoskopins (*rac.* Narkotins).

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 14. März 1910.)

Das Gnoskopin hat H. Smith¹⁾ im Jahre 1878 in den bei der Reinigung des Narkotins hinterbleibenden Mutterlaugen aufgefunden. Später zeigten T. und H. Smith & Co.²⁾, daß es mit Narkotin isomer sei und aus ihm durch Erhitzen mit Eisessig auf 130° erhalten werden könne, und daß es bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Braunstein dieselben Produkte wie Narkotin liefere.

Mit weiteren Umsetzungen des Gnoskopins hat sich G. Frerichs³⁾ beschäftigt. Er bekam beim Schmelzen (unter Zusatz von Harnstoff, um die Zersetzungstemperatur zu mäßigen) Mekonin und führte es beim Behandeln seines Jodmethylats, entsprechend den von Roser⁴⁾, sowie von Freund und Frankforter⁵⁾ beim Narkotin gemachten Erfahrungen in Narcein über. Auf Grund dieser Beobachtungen kam er zu dem Schluß:

»Da das Gnoskopin genau das gleiche Narcein liefert wie das Narkotin, so kann der Unterschied in der Struktur der beiden Isomeren nur sehr gering sein und kann nur in einer Verschiedenheit der Art der Bindung zwischen dem Opiansäure-Rest und dem Hydrokotarnin-Rest bestehen, welche bei der Bildung des Narceins wieder aufgehoben wird.«

Endlich hat vor wenigen Jahren der eine von uns das Gnoskopin wegen seiner bis dahin übersehenen Indifferenz gegenüber dem

¹⁾ Pharm. Journ. Trans. [3] 9, 82 [1878]; Chemischer Jahresbericht von Liebig und Kopp 1878, 873.

²⁾ Pharm. Journ. Trans. 52, 794; diese Berichte 26, Ref. 593 [1893].

³⁾ Arch. d. Pharm. 241, 259 [1903].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 247, 167 [1888]. ⁵⁾ Ann. d. Chem. 277, 57 [1893].