selbstständig ausgeführten Versuchen (uncorrig.) das erste Mal 3,26, an einem späteren Tage 3,04 Vol. CO₂ in 10000 Vol. Luft des Laboratoriumgartens.

Handelt es sich um Kohlensäurebestimmungen der Luft, die zu wissenschaftlichen Zwecken angestellt werden sollen, so wird es dem Beobachter besonders im Hinblick auf die früheren Untersuchungen und Erfahrungen unerlässlich erscheinen, zuvor ein Urtheil über die Fehlergrenzen der gewählten Methode aus eigener Anschauung zu gewinnen. Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß das beschriebene Verfahren ohne besondere Apparate leicht eine Controle der Methode gestattet, welche kaum mehr Zeit in Anspruch nimmt, als ein einzelner Versuch.

Ueber die Pipitzahoïnsäure; von *Richard Anschütz* und *John Walter Leather*.

E r s t e A b h a n d l u n g.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingelaufen den 24. Juni 1886.)

Im Jahre 1855 wurde unter diesem Namen von *Weld* *) über eine merkwürdige Substanz berichtet, welche Prof. *Rio de la Loza* in Mexiko aus den Wurzeln „*Raiz del Pipitzahuac*“ isolirt und Pipitzahoïnsäure genannt hatte. Durch einen deutschen Arzt *Dr. Schaffner* in San Luis Potosi in Mexiko erhielt *v. Liebig* eine kleine Menge Pipitzahoïnsäure, die er an *Weld* zur Untersuchung übergab. *Schaffner* hatte 1856 die Stammpflanze der „*Raiz del Pipitzahuac*“ entdeckt und mit dem Namen „*Trixis Pipitzahuac*“ belegt.

*) Diese Annalen **95**, 188.

Exemplare der Pflanze und beträchtliche Mengen der getrockneten Wurzel gelangten mit einer großen Anzahl anderer mexikanischer Pflanzen aus dem Nachlaß des vor einigen Jahren verstorbenen Dr. Schaffner in die Hände seines Freundes, des Herrn Apotheker Vigener in Biebrich. Herr Vigener lenkte von neuem die Aufmerksamkeit der wissenschaftlichen Welt auf die in medicinischer Hinsicht in Mexiko sehr geschätzte „Raiz del Pipitzahuac“, die von den Eingeborenen Mexiko's als energisches, sicher wirkendes Purgirmittel benutzt wird, dessen Anwendung mit keinen unangenehmen Nachwirkungen verbunden sein soll. Am 3. März 1884 zeigte Herr Vigener *) in einer Sitzung der niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn Proben der Pipitzahöinsäure, die er für „ein Anthrachinon“ erklärte und schlug später dem einen von uns (Anschütz) vor, die chemische Untersuchung der Pipitzahöinsäure wieder aufzugreifen, eine Aufforderung, auf welche mit Vergnügen eingegangen wurde. Die damals von dem einen von uns (Anschütz) untersuchten Reactionen der Pipitzahöinsäure führten ihn zu einer Ansicht über die Constitution dieser Säure **), die durch keine unserer späteren gemeinsamen Beobachtungen widerlegt wurde.

Was zunächst den anatomischen Bau der Mutterpflanze der Pipitzahöinsäure anlangt, so bietet sich wohl kaum ein anderer Pflanzenstoff so deutlich schon bei oberflächlicher Untersuchung dem Auge des Beobachters dar, als die in den Wurzeln „Raiz del Pipitzahuac“ eingebettete, durch ihre intensiv goldgelbe Farbe ausgezeichnete Pipitzahöinsäure. Herr Professor Schimper hatte die Güte, die Wurzeln von „Trixis

*) Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1884, S. 86.

**) Dasselbst 1884, S. 145; Anschütz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 709; Anschütz u. Leather, daselbst 18, 715.

Pipitzahuac“ auf unseren Wunsch zu untersuchen und wir sind ihm für die nachfolgenden Mittheilungen zu bestem Dank verpflichtet.

„Die gelbe krystallinische Substanz der Wurzel von „Trixis Pipitzahuac“ ist in großen röhrenförmigen intercellularen Secretbehältern enthalten, welche auf die Phloemtheile „(Siebtheile) der Gefäßbündel beschränkt sind und jedem „derselben in 3 bis 4-Zahl zukommen. In den übrigen Geweben war, auch bei stärkster Vergrößerung, keine Spur „der Substanz nachzuweisen.

„Nach dem Modus ihres Vorkommens ist mit großer „Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß die Pipitzahöinsäure ein „Excret des Stoffwechsels darstellt, welches in der Pflanze „keine weitere Verwendung findet, ähnlich wie die ätherischen „Oele in den Secretbehältern der Umbelliferen u. s. w. Aehnliche Secretbehälter kommen noch bei anderen Vertretern der „Familie der Compositen, zu welcher die Trixis Pipitzahuac „auch gehört, vor, und es ist wahrscheinlich, daß der Inhalt „solcher Behälter in allen Fällen physiologisch gleich bedeutend ist.

„Eine Aehnlichkeit in der Art des Vorkommens mit dem „Farbstoff der Krappwurzel (*Rubia tinctorum*) ist nicht vorhanden. Das Alizarin (bezw. sein Chromogen) ist nämlich „nicht auf besondere Secretbehälter beschränkt, sondern ist „in sämtlichen Parenchymzellen, namentlich der Rinde, enthalten.

„Die Wurzel von Trixis Pipitzahuac ist ziemlich reich an „Glycose; ihre Parenchymzellen enthalten glashelle, eckige „Körper, die schwach doppelbrechend sind, mir aber doch „nicht krystallinisch zu sein scheinen. Die schmalen Intercellularräume um die Fasern, welche zu kleinen Bündeln vereinigt in Rinde und Mark zerstreut sind, sind von einer „braunen, körnigen Substanz erfüllt.

„Andere Stoffe, als die genannten, konnten mikroskopisch „nicht aufgefunden werden.“

Das Aussehen der Pipitzahoinsäure sprach dafür, daß die Substanz in die Gruppe der Chinone zu rechnen sei. Betrachtete man vom heutigen Standpunkt der Wissenschaft aus die von Weld seiner Zeit ermittelten Thatsachen, besonders die Fähigkeit Alkalisalze zu bilden, die durch Kohlensäure zerlegt werden und sich mit prachtvoll rothvioletter Farbe in Wasser lösen, so führte dies zu der weiteren Annahme, die Pipitzahoinsäure sei ein Oxychinon. Natürlich lag dann der Gedanke sehr nahe, die Pipitzahoinsäure mit dem Alizarin zu vergleichen. Allein eine einfache Betrachtung zeigt, daß die Pipitzahoinsäure nicht in die Gruppe der Oxyanthrachinone gehören kann, wie denn auch die Art ihres Vorkommens in der Trixis Pipitzahuac völlig verschieden ist von der des Alizarins in der Rubia tinctorum. Auf Grund der Weld'schen Beobachtungen und einiger eignen Versuche, die nur dazu dienten den Chinoncharacter und die Formel: $C_{15}H_{20}O_5$ (in alten Atomgewichten $C_{30}H_{20}O_6$) der Pipitzahoinsäure sicher zu stellen, entwickelte der eine von uns seiner Zeit eine Betrachtung über die Constitution der Pipitzahoinsäure, auf die wir verweisen *) und aus welcher sich folgende Formulirung der Frage nach der Constitution der Pipitzahoinsäure ergab: Wie viele und welche Seitenketten enthält das Monoxybenzochinon, das in der Pipitzahoinsäure vorliegt und welche Wasserstoffatome des Monoxybenzochinons sind durch diese Seitenketten substituirt? Es möge hier schon bemerkt werden, daß es uns bis jetzt nur gelang den ersten Theil der Frage zu beantworten und auf indirectem Weg zu zeigen, daß die Pipitzahoinsäure sehr wahrscheinlich zwei Seitenketten besitzt.

Ehe wir zur Beschreibung unserer Versuche übergehen, müssen wir noch erwähnen, daß mehrere Monate nach der

*) R. Anschütz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 709.

Veröffentlichung des Vortrages, den der eine von uns am 4. August 1884 in einer Sitzung der niederrheinischen Gesellschaft zu Bonn über die Pipitzahöinsäure hielt, eine Mittheilung *) von Mylius über denselben Gegenstand erschien, der kurze Zeit darauf eine zweite Abhandlung **) desselben Forschers folgte. Wir werden später an verschiedenen Stellen der Arbeit Veranlassung haben, unsere Resultate mit den Mylius'schen Beobachtungen zu vergleichen. Dem Vorschlag von Mylius, der Pipitzahöinsäure den Namen „Perezon“ beizulegen, sind wir nicht beigetreten, da es uns ziemlich zwecklos erschien, den eingebürgerten Namen Pipitzahöinsäure mit einem Namen zu vertauschen, der uns ebenso wenig wie der alte Name eine Vorstellung von der Constitution verschafft. Wenn spätere Untersuchungen die Structur der Pipitzahöinsäure völlig aufgeklärt haben werden, wird sich ein rationeller Name für dieselbe ohne Schwierigkeit von selbst ergeben.

Die nachfolgende Abhandlung haben wir in vier Abschnitte eingetheilt.

- I. 1) Gewinnung der Pipitzahöinsäure.
- 2) Salze der Pipitzahöinsäure.
- 3) Versuch zur Darstellung des Aethyläthers der Pipitzahöinsäure.
- 4) Versuch zur Darstellung einer Acetylverbindung der Pipitzahöinsäure.
- 5) Versuche zur Reduction der Pipitzahöinsäure :
 - a) durch Zinnchlorür und Salzsäure, sowie durch schweflige Säure;
 - b) durch Destillation über Zinkstaub.
- 6) Einwirkung von Schwefelsäure auf die Pipitzahöinsäure.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 480.

**) Daselbst 18, 936.

II. Einwirkung von Basen auf die Pipitzahoinsäure.

1) Aminderivate der Pipitzahoinsäure.

a) Die Anilidopipitzahoinsäure.

b) Die o-Toluidopipitzahoinsäure.

c) Die p-Toluidopipitzahoinsäure.

d) Die Amidopipitzahoinsäure.

e) Beweis der Identität des Mylius'schen „Perezonoxims“ mit der Amidopipitzahoinsäure.

2) Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf die Pipitzahoinsäure.

3) Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Pipitzahoinsäure.

Anhang : Einwirkung von Ammoniak auf Anilidooxythymochinon.

III. Die Oxypipitzahoinsäure.

IV. Einwirkung von Brom auf Pipitzahoinsäure und Oxypipitzahoinsäure.

I. Abschnitt.

1) Gewinnung der Pipitzahoinsäure.

Mit Ausnahme von 50 g fast reiner Pipitzahoinsäure, die der eine von uns der Güte des Herrn Vigener verdankt, wurde die übrige von uns verwendete, etwas über 200 g betragende Menge des Pflanzenstoffs wie früher beschrieben *) aus 6 Kilo Radix pereziae extrahirt.

Drei Portionen Wurzeln lieferten folgende Ausbeute :

300 g Wurzeln ergaben	10,8 g Pipitzahoinsäure	= 3,6 pC.
1600 „ „ „	55,7 „ „	= 3,5 „
4000 „ „ „	147,0 „ „	= 3,7 „

Durchschnittlich enthält also die trockne Wurzel 3,6 pC. Pipitzahoinsäure. Das aus warmem Wasser gefällte getrock-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 715.

nete Product zeigt den Schmelzpunkt 100° , während die reine Pipitzahoinsäure bei 103 bis 104° schmilzt; Mylius giebt 106 bis 107° an. Für die Darstellung der verschiedenen Abkömmlinge wurde die Pipitzahoinsäure nicht weiter gereinigt.

Vollkommen reine Pipitzahoinsäure wird leicht durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Benzol erhalten und stellt prächtig glänzende goldgelbe flache Blättchen dar. Sie ist ziemlich schwer verbrennbar :

1. 0,1850 g mit Bleichromat verbrannt lieferten 0,4870 CO_2 und 0,1384 H_2O .
2. 0,1773 g ebenso lieferten 0,4673 CO_2 und 0,1329 H_2O .
3. 0,2184 g im offenen Rohr mit CuO im Sauerstoffstrom lieferten 0,5761 CO_2 und 0,1588 H_2O .
4. 0,2102 g im offenen Rohr mit CuO im Sauerstoffstrom lieferten 0,5549 CO_2 und 0,1500 H_2O .
5. 0,1963 g im offenen Rohr mit CuO im Sauerstoffstrom lieferten 0,5184 CO_2 und 0,1443 H_2O .
6. 0,1960 g im offenen Rohr mit CuO im Sauerstoffstrom lieferten 0,5208 CO_2 und 0,1456 H_2O .
7. 0,1421 g im offenen Rohr mit CuO im Sauerstoffstrom lieferten 0,3768 CO_2 und 0,1048 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$	Gefunden						
		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C	72,58	71,79	71,88	71,94	72,00	72,03	72,47	72,32
H	8,06	8,31	8,33	8,08	7,93	8,16	8,26	8,19.

Die Pipitzahoinsäure sublimirt leicht; mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig, wird aber durch andauerndes Behandeln mit kochendem Wasser zerlegt. In Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol ist die Pipitzahoinsäure leicht löslich, auch in Petroläther löst sie sich in beträchtlichen Quantitäten auf. Heißer Eisessig scheint die Pipitzahoinsäure zu zersetzen.

2) Salze der Pipitzahoinsäure.

Mehrere Salze der Pipitzahoinsäure sind von Weld untersucht worden. Weld wies bereits auf die charakteri-

stischen Färbungen der Lösungen der Alkalisalze hin, die an Kaliumpermanganat erinnern. Er zeigte, daß das Baryum-, Calcium-, Natrium- und Bleisalz durch Kohlensäure zerlegt werden. Ferner analysirte Weld das Kupfer- und das Silbersalz. Wir versuchten das Kalium- und das Silbersalz darzustellen, um mit Hilfe dieser Salze zu Aethern der Pipitzahoinsäure zu gelangen.

Das *Kaliumsalz* erhielten wir nur als schwarze, verharzte Masse. Besser gelang die Bereitung des *Silbersalzes*: $C_{15}H_{19}O_3Ag$. Salpetersaures Silber wurde im Ueberschuß zu einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes gegeben, wodurch der von Weld beschriebene, blauviolette Niederschlag entstand. Allein dieser Niederschlag läßt sich sehr schlecht abfiltriren, er ballt sich gar nicht beim Schütteln zusammen und ist deshalb schwer rein zu erhalten. Mit Wasser, in dem das Silbersalz fast unlöslich ist, gut ausgewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet bildet das Silbersalz ein purpurblaues amorphes Pulver, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Aether.

0,2000 g Silbersalz lieferten 0,0600 Ag.

	Berechnet für $C_{15}H_{19}O_3Ag$	Gefunden
Ag	30,42	30,00.

3) Versuch zur Darstellung des Aethyläthers der Pipitzahoinsäure.

Da Aethyljodid mit dem trocknen Silbersalz der Pipitzahoinsäure nur harzige Reactionsproducte lieferte, so wurde es durch Aethylbromid ersetzt. Nach einstündigem Erhitzen des Silbersalzes mit dem fünffachen Gewicht Aethylbromid im Wasserbad im geschlossenen Rohr machte sich beim Oeffnen des Rohres ein starker Druck bemerklich. Die vom Bromsilber abfiltrirte Lösung ergab nach Abdestilliren oder Verdunsten-

lassen des überschüssigen Aethylbromids eine dunkelrothe Flüssigkeit, aus der sich allmählich eine sehr geringe Menge eines krystallinischen Körpers ausschied. Von diesem Körper, der sich aus Alkohol in weissen, bei 141° schmelzenden Kryställchen abscheidet, konnte nicht die zu einer Elementaranalyse genügende Menge erhalten werden.

4) Versuch zur Darstellung einer Acetylverbindung der Pipitzahoinsäure.

Um zu einer Acetylverbindung der Pipitzahoinsäure zu gelangen wurde Pipitzahoinsäure mit ihrem zwei- bis dreifachen Gewicht Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr während dreier Tage im Wasserbad erhitzt. Man kann ungefähr erkennen, wann die Reaction zu Ende ist, da nicht nur die Farbe der Flüssigkeit heller wird, sondern auch beim Abkühlen des Rohres anfangs die unveränderte Pipitzahoinsäure wieder auskrystallisirt, was später nicht mehr der Fall ist. Beim Verdunsten des Röhreninhalts im Vacuumexsiccator über Natronkalk scheidet sich das Reactionsproduct in grossen farblosen Krystallen aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. So dargestellt, bildet diese Verbindung gut ausgebildete Prismen, die bei 115° schmelzen und sich in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform leicht lösen.

Herr Dr. Hintze hatte die Güte, die prismatischen Krystalle zu untersuchen und theilt uns darüber Folgendes mit :

Krystallsystem : rhombisch.

Axenverhältniss : $a : b : c = 0,62933 : 1 : 0,84507$.

Beobachtete Flächen : $c = (001) \ 0P$

$p = (110) \infty P$

$m = (120) \infty \check{P} \ 2$

$d = (011) \check{P} \infty$

$q = (012) \ 1/2 \check{P} \infty$.

Normalenwinkel.

	Berechnet	Gemessen
001 : 011 =	•	40°12'
001 : 012 =	22°54'	22°48'
011 : 012 =	17°18'	17°24'
110 : $\bar{1}\bar{1}0$ =	64°22'	64°20'
110 : 120 =	19°21'	19°23'
120 : $\bar{1}20$ =	103°4'	102°48'
110 : 011 =	*	69°52'
120 : 012 =	59°39'	60°0'.

„Die Krystalle sind kurz prismatisch ausgebildet, mit stark gestreifter Prismenzone.“

Es ist bemerkenswerth, dafs diese Verbindung weifs ist, während im Allgemeinen die Aether der Oxychinone wie die Chinone selbst gelb gefärbt sind. Ebenso merkwürdig ist ihr Verhalten gegen Kalilauge, durch welche die Säureäther der Oxychinone leicht unter Regeneration von Chinon und Säure gespalten werden. Das Einwirkungsproduct von Essigsäureanhydrid auf Pipitzahoïnsäure scheint durch Kalilauge nicht verändert zu werden, denn die zurückgewonnene Verbindung schmolz gegen 113° und die blauviolette Farbe des Kaliumsalzes der Pipitzahoïnsäure trat nicht auf.

Da die Rückverwandlung dieser Verbindung in Pipitzahoïnsäure und Essigsäure mifslang, wagen wir es nicht mit Sicherheit zu behaupten, dafs wir die Acetylpipitzahoïnsäure unter Händen hatten, obgleich die Resultate mehrerer Elementaranalysen gut auf die Formel eines Monoacetyläthers der Pipitzahoïnsäure stimmen :

1. 0,1523 g Substanz lieferten 0,3909 CO₂ und 0,1105 H₂O.
2. 0,1024 „ „ „ 0,2645 „ „ 0,0700 „
3. 0,1454 „ „ „ 0,3739 „ „ 0,1004 „

	Berechnet für $C_{15}H_{19}O_8 \cdot C_2H_5O$	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	70,35	70,00	70,44	70,13
H	7,58	8,06	7,59	7,67.

5) Versuche zur Reduction der Pipitzahoïnsäure.

a) *Durch Zinnchlorür.* Eine Pipitzahoïnsäurelösung wird sowohl durch schweflige Säure *), als durch Eisessig und Zinkstaub, sowie durch Zinnchlorür und Salzsäure entfärbt, unter Bildung eines in Wasser sehr leicht löslichen Körpers. Wir bevorzugten das Zinnchlorür, weil sich das Zinn leicht und vollständig durch Schwefelwasserstoff entfernen läßt. Eine alkoholische Lösung der Pipitzahoïnsäure wurde in eine kalte salzsaure Lösung von Zinnchlorür gegossen und aus der farblosen, auf 50° erwärmten Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das ausgeschiedene Schwefelzinn ergab bei möglichst beschleunigter Filtration eine klare Lösung, die bei etwa 40 mm Druck auf dem Wasserbad in einer Kohlensäureatmosphäre concentrirt wurde. Hierbei beobachteten wir, daß sich aus der sehr concentrirten Lösung fast farblose ölige Tropfen auszuschcheiden begannen, die sich bei weiterer Destillation erst gelb, dann braun färbten und schließlich, nachdem fast alles Wasser überdestillirt war, als Harz zurückblieben.

Ganz ähnliche Resultate wurden bei Anwendung von schwefliger Säure erhalten.

Das durch Zersetzung der reducirten Pipitzahoïnsäure erhaltene Harz erinnerte etwas an die bei der Darstellung der Pipitzahoïnsäure aus der Radix Pereziae nach Verdunsten des wässerig-alkoholischen Filtrats zurückbleibende harzartige Substanz.

*) Anschütz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 711.

Leitet man Luft durch eine Lösung der reducirten Pipitzahoïnsäure, so färbt sie sich wieder gelb, unter Abscheidung des Chinons. Weitere Versuche zur Isolirung des offenbar sehr veränderlichen Hydrochinons wurden aufgegeben, um so mehr, als andere Beobachtungen die Chinonnatur der Pipitzahoïnsäure aufser Zweifel setzten.

b) *Destillation der Pipitzahoïnsäure über Zinkstaub.*
Je 1 g Pipitzahoïnsäure wurden mit 20 g Zinkstaub innig gemischt, in ein schwer schmelzbares Glasrohr eingefüllt und nachdem 20 g Zinkstaub vorgelegt waren im Wasserstoffstrom destillirt. 20 solcher Operationen lieferten 5 g rohes Destillat, das beim Ausfractioniren von 50 bis 330° überging, ohne dafs ein gröfserer Theil auch nur einen annähernd constanten Siedepunkt gezeigt hätte. Da unter diesen Umständen nur bei Anwendung sehr grofser Mengen Pipitzahoïnsäure auf ein entscheidendes Resultat zu rechnen war, so haben wir auf die Wiederholung der Destillation über Zinkstaub verzichtet.

6) Einwirkung von Schwefelsäure auf Pipitzahoïnsäure.

Durch concentrirte und mit dem halben Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure wird die Pipitzahoïnsäure, wie es scheint, unter Verkohlung sofort angegriffen. Auch beim Verdünnen mit Eisessig wurde kein greifbares Resultat erhalten.

Dagegen reagirt die später zu beschreibende Oxypipitzahoïnsäure, wie Mylius fand, sehr leicht beim Erwärmen mit Schwefelsäure, indem sie in eine gelbe, um 1 Mol. Wasser ärmere Substanz, das Mylius'sche Perezinon übergeht, ohne dafs harzartige Producte auftreten. Wir haben diesen Versuch gleichfalls ausgeführt und können die Angaben von Mylius bestätigen.

II. A b s c h n i t t.

Einwirkung von Basen auf die Pipitzahoïnsäure.

In den letzten Jahren sind von verschiedenen Forschern, hauptsächlich von G. Schultz, Zincke, V. Meyer und Goldschmidt, einige für die Chinone ungemein charakteristische Reactionen, nämlich die Einwirkung von Aminen, von Phenylhydrazin und von salzsaurem Hydroxylamin auf die Chinone untersucht worden. Um auch durch derartige Reactionen die Pipitzahoïnsäure als Chinon zu kennzeichnen, haben wir sie der Einwirkung der genannten Basen ausgesetzt und gefunden, daß die Pipitzahoïnsäure besonders mit den Aminen in sehr glatter Weise reagirt und zwar in derselben Art, wie die Benzolchinone.

1) Aminderivate der Pipitzahoïnsäure.

Die Beobachtungen von Zincke und einigen seiner Schüler lehrten, daß sich die Benzolchinone mit primären und secundären Aminen im Allgemeinen in folgender Art umsetzen: Ein Molecul Chinon entzieht einem anderen Molecul Chinon ein Wasserstoffatom und ein zweites Wasserstoffatom dem in Reaction gebrachten Amin. Das erste Molecul Chinon wird dadurch reducirt; der Rest des zweiten Chinonmoleculs vereinigt sich mit dem Aminrest. An dem so entstandenen alkylirten oder phenylirten Monamidochinon kann sich dieselbe Reaction wiederholen und ein alkylirtes oder phenylirtes Diamidochinon entstehen. Manchmal wird diese Reaction von einer anderen Umsetzung begleitet, die darin besteht, daß sich eines der Chinonsauerstoffatome gegen einen Imidrest unter Abspaltung von Wasser austauscht, wie es z. B. bei der Bildung des Dianilidobenzochinonanilids der Fall ist.

Die so entstehenden Verbindungen sind meist feste, gut krystallisirende Körper von dunkel stahlblauer, blauvioletter

oder rother Farbe. Man stellt sie dar, indem man direct ein primäres oder secundäres Amin zu der Lösung des Chinons in Alkohol oder Eisessig setzt. Schon in der Kälte färbt sich die Flüssigkeit sofort und wenn die Lösung nicht zu verdünnt war krystallisirt nach einiger Zeit der neue Körper aus. Werden diese substituirten Amidochinone in alkoholischer Lösung mit Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht, so wird jeder Aminrest durch die Hydroxylgruppe ersetzt. Letztere Reaction ist eine vortreffliche Methode zur Darstellung der Oxychinone und bietet dadurch die Möglichkeit, die Zahl der in den Benzolkern eingetretenen Aminreste einfach zu bestimmen.

Auf Grund dieser Thatsachen untersuchten wir die Einwirkung von Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin auf die Pipitzahönsäure.

a) *Anilidopipitzahönsäure*, $C_{15}H_{18} \begin{matrix} O_2 \\ | \\ OH \\ | \\ NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. — Die

Bildung und Eigenschaften dieser bei 133° schmelzenden Verbindung sind früher *) bereits ausführlich mitgetheilt worden, worauf wir verweisen. Die Analysen stimmen auf die Formel $C_{21}H_{25}O_3N$.

1. 0,3097 g Substanz mit gepulvertem CuO verbrannt lieferten 0,8406 CO₂ und 0,2181 H₂O.
2. 0,2524 g Substanz mit gepulvertem CuO verbrannt lieferten 0,6829 CO₂ und 0,1756 H₂O.
3. 0,2277 g Substanz im offenen Rohr im Sauerstoffstrom verbrannt lieferten 0,6178 CO₂ und 0,1581 H₂O.
4. 0,1974 g Substanz im offenen Rohr im Sauerstoffstrom verbrannt lieferten 0,5356 CO₂ und 0,1362 H₂O.
5. 0,4952 g Substanz lieferten nach Dumas' Methode 18,6 cbcm Stickstoff bei 25° unter 763,1 mm Druck.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 714.

	Berechnet für $C_{21}H_{25}O_3N$	Gefunden				
		1.	2.	3.	4.	5.
C	74,34	74,03	73,77	74,00	74,00	—
H	7,37	7,81	7,72	7,71	7,66	—
N	4,13	—	—	—	—	4,18.

entsteht aus *o*-Toluidin und Pipitzahönsäure unter denselben Reactionsbedingungen wie die Anilidopipitzahönsäure, jedoch wird leichter unter Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel eine gute Ausbeute erhalten. 5 g Pipitzahönsäure lieferten 5 g *o*-Toluid anstatt 7,1 g. Aus warmem Alkohol umkrystallisirt bildet die *o*-Toluidopipitzahönsäure violette, bei 109 bis 111° schmelzende Nadelchen. Mylius beobachtete den Schmelzpunkt 135 bis 136°. Wodurch dieser Unterschied veranlaßt wird, können wir nicht angeben. Die *o*-Toluidopipitzahönsäure besitzt keinen Metallglanz, sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig.

1. 0,2059 g Substanz lieferten 0,5620 CO_2 und 0,1475 H_2O .
2. 0,4587 g Substanz lieferten nach Dumas' Methode 16,7 cbcm Stickstoff bei 11° unter 752 mm Druck.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}O_3N$	Gefunden	
		1.	2.
C	74,79	74,45	—
H	7,65	7,96	—
N	3,96	—	4,34.

wird wie die Anilido- und die *o*-Toluidopipitzahönsäure dargestellt. Das mehrmals aus Alkohol umkrystallisirte *p*-Toluid bildet lange blaue Nadeln ohne Metallglanz, welche bei 136° schmelzen. Sie ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig ebenfalls leicht löslich.

1. 0,2478 g Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0,6689 CO_2 und 0,1809 H_2O .
2. 0,2187 g Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0,5914 CO_2 und 0,1589 H_2O .
3. 0,2341 g Substanz im offenen Rohr im Sauerstoffstrom verbrannt lieferten 0,6417 CO_2 und 0,1688 H_2O .
4. 0,4416 g Substanz lieferten nach Dumas' Methode 15,8 cbcm Stickstoff bei 19° unter 756 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	74,79	73,62	73,75	74,75	—
H	7,65	8,11	8,07	8,01	—
N	3,96	—	—	—	4,14.

Die Anilido-, o-Toluido- und p-Toluidopipitzahöinsäure zeigen folgendes Verhalten : Mit Zinkstaub in Eisessig oder Zinnchlorür in Salzsäure behandelt liefern sie eine farblose Lösung, die sich beim Stehen an der Luft allmählich wieder oxydirt, unter Abscheidung der ursprünglichen Verbindungen. Offenbar sind also in den drei Substanzen die Chinonsauerstoffe noch intact vorhanden. Mit Säuren erhitzt werden die drei Körper unter Bildung der Salze von Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin gespalten und es entsteht die Oxypipitzahöinsäure. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Anilid, o-Toluid und p-Toluid mit blauer Farbe. Gießt man diese Lösungen in Wasser, so entstehen keine Niederschläge, sondern klare purpurrothe Flüssigkeiten. In Alkalien lösen sich die drei Verbindungen nur schwierig. Die concentrirten Lösungen sind röthlich-violett gefärbt, eine Farbe, die durch Zusatz von viel Wasser in Grün übergeht. Durch Erhitzen mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr wird der Anilin-, o-Toluidin- und p-Toluidinrest durch die Amidogruppe ersetzt.

Sehr bemerkenswerth ist es, dafs wir bei der Darstellung der drei Verbindungen keinen Substanzen begegneten, die als Diamine aufzufassen gewesen wären. Es scheint daraus her-

vorzugehen, daſs in der Pipitzahoïnsäure nur noch ein am Benzolkern stehendes Wasserstoffatom vorhanden ist.

d) *Amidopipitzahoïnsäure*, $C_{15}H_{18}$ $\left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ OH \\ NH_2 \end{array} \right.$. — Kocht man

das Anilid, o-Toluid oder p-Toluid der Pipitzahoïnsäure mit wässerigem Ammoniak, so erleiden diese Substanzen allmählich eine Veränderung, indem ihre violettblaue Farbe in Braunroth übergeht. Um der Verflüchtigung von Ammoniak vorzubeugen, wurden diese Operationen in zugeschmolzenen Röhren vorgenommen. Da die so behandelten Proben selbst nach sechsstündigem Erhitzen auf 100° beträchtliche Mengen ungelösten Bodensatzes aufwiesen, so ersetzten wir die wässerige durch eine alkoholische Ammoniaklösung und erwärmten ebenfalls sechs Stunden im Wasserbad. In jedem Fall veränderte sich die anfängliche Purpurfarbe der Lösung in blau.

Die mit wässerigem Ammoniak beschickten Röhren enthielten blaue Flüssigkeiten, in denen sich ein Bodensatz befand, bestehend aus dunkelbraunen, mit etwas Harz durchsetzten Kryställchen. Beim Eindampfen der blauen Filtrate schieden sich reichliche Mengen dunkelbraunrother, glänzender Kryställchen ab und die blaue Farbe der Lösung ging in Braun über. Die vom Harz befreiten Krystalle des Bodensatzes der drei Röhren schmolzen zwischen 135 und 140°, die Krystalle aus den Mutterlaugen bei 146 bis 149°, einerlei ob Anilid, o-Toluid oder p-Toluid als Ausgangsmaterial angewendet worden war. Alle diese Producte stellten wesentlich dieselbe Substanz in verschiedenen Graden der Reinheit dar. Diese drei mit Hülfe von wässerigem Ammoniak bewirkten Reactionen verfolgten wir indessen nicht weiter, da die gleiche Verbindung auch bei den mit alkoholischem Ammoniak ausgeführten Operationen entstand, ohne daſs als Nebenproduct das störende

Harz gebildet wurde. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösungen machte sich der Geruch nach Anilin, beziehungsweise o-Toluidin und p-Toluidin bemerklich. Um die Menge der abgespaltenen Amine quantitativ bestimmen zu können, unterwarfen wir die drei mittelst alkoholischem Ammoniak gewonnenen blauen Lösungen der Destillation mit Wasserdampf, bis kein Geruch nach Ammoniak mehr wahrzunehmen war. Schon bald nach Beginn des Kochens wandelte sich die blaue Farbe der Lösungen in Braun um und es schieden sich in reichlichen Mengen dunkelbraunrothe Nadeln ab, die bei 150° schmolzen und Amidopipitzahöinsäure waren.

Bei Anwendung von 4 g Anilid, das mit etwa der dreifachen, theoretisch nöthigen Menge concentrirten alkoholischen Ammoniaks 6 Stunden lang auf 100° erhitzt worden war, schüttelte man zur Gewinnung des Anilins aus dem durch Destillation mit Wasserstoff erhaltenen ammoniak- und anilin-haltigen Destillat dasselbe dreimal mit Aether aus. Der ätherische Auszug wurde so lange mit Wasser gewaschen, bis das Wasser neutral reagierte, hierauf mit Salzsäure versetzt, um das Anilin in das salzsaure Salz überzuführen und dann zur Trockne verdampft. Der Rückstand bestand aus fast reinem salzsaurem Anilin und wog 1,2 g, während nach der Gleichung :

1,5 g salzsaures Anilin hätte erhalten werden sollen.

In derselben Art behandelt ergaben 2,1 g p-Toluidopipitzahöinsäure 0,7 g statt 0,85 g p-Toluidinchlorhydrat und 1,45 g statt 2,1 g Amidopipitzahöinsäure.

Aus Alkohol umkrystallisirt stellt die Amidopipitzahöinsäure braunrothe glänzende Krystallnadelchen dar, deren Schmelzpunkt bei 151° liegt. In fixen Alkalien und in Am-

moniak löst sie sich mit tiefblauer Farbe auf, welche Farbe auf Wasserzusatz nicht verändert wird. Beim Kochen mit Wasser wird das Ammoniaksalz allmählich zerlegt und es scheidet sich die Amidopipitzahöinsäure aus, wobei die blaue Farbe der Lösung verschwindet. In Wasser ist die Amidopipitzahöinsäure unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Reductionsmittel, z. B. Zinnchlorür und Salzsäure, wird sie leicht in Lösung gebracht. Beim Stehen dieser farblosen Lösung an der Luft, oder beim Leiten von Luft durch dieselbe, wird der Hydrokörper wieder oxydirt und die unveränderte Amidopipitzahöinsäure abgeschieden. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte leicht zu einer rothbraunen Lösung auf, die in viel Wasser gegossen eine rothe Flüssigkeit ergibt, in der sich kein Niederschlag befindet. Mit verdünnter Schwefelsäure in Alkohol gekocht geht die Amidopipitzahöinsäure in Oxyypipitzahöinsäure über.

1. 0,1493 g Substanz lieferten 0,3713 CO_2 und 0,1128 H_2O .
2. 0,3124 g " " nach Dumas' Methode 16,2 cbem Stickstoff bei 20° unter 753 mm Druck.
3. 0,4175 g Substanz lieferten nach Dumas' Methode 19,5 cbem Stickstoff bei 13° unter 752 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_5$	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	68,44	67,83	—	—
H	7,98	8,38	—	—
N	5,33	—	5,93	5,53.

e) *Beweis der Identität des Mylius'schen „Perezonoxims“ mit der Amidopipitzahöinsäure.* — Um die Pipitzahöinsäure als Chinon zu charakterisiren hat Mylius dieselbe mit freiem Hydroxylamin in Reaction gebracht. Nach den Erfahrungen von Goldschmidt werden die Benzolchinone bei Einwirkung von freiem Hydroxylamin nur zu den Hydrochinonen reducirt, während durch Einwirkung von salzsaurem

Hydroxylamin p-Nitrosophenole entstehen, von denen es noch zweifelhaft ist, ob sie als Chinonoxime aufzufassen sind. Da die Pipitzahönsäure ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung nach in die Klasse der Benzolchinone zu gehören scheint, so war es einigermaßen überraschend, daß Mylius bei der Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Pipitzahönsäure eine gut charakterisirte Verbindung erhielt, deren Elementaranalyse mit der Formel: $C_{15}H_{21}NO_3$ stimmende Werthe ergab und die Mylius als „Perezonoxim“ auffaßte, entstanden gemäß der Gleichung:

An dieser Auffassung wurde Mylius irre durch die Umwandlung des „Perezonoxims“ mit Salzsäure in Ammoniak und die mehrfach erwähnte, später abzuhandelnde Oxypipitzahönsäure. Es sagt darüber Folgendes: „Die Einwirkung der „concentrirten Salzsäure auf das Perezonoxim findet daher „statt nach der Gleichung:

„Es ist eine ähnliche Zersetzung, wie diejenige der Amide, „welche in Folge des Austausches des Amins durch Hydroxyl „zur Säure werden. Das Oxyperezon ist nun wirklich eine „Art Säure und es ist sehr wohl denkbar, daß die fragliche „Hydroxylaminverbindung ihr Amid ist, welches durch die „Formel $C_{15}H_{19}O_3.NH_2$ ausgedrückt werden muß. In diesem „Falle wäre die Bildungsgleichung die folgende:

Mylius fügt hinzu: „Es bedarf eingehender Studien über „die Verbindung, bevor die Entscheidung in der einen oder „anderen Richtung gefällt werden kann.“

Durch die Auffindung der Amidopipitzahönsäure bei der Einwirkung von Ammoniak auf Anilido-, o-Toluido- und

p-Toluidopipitzahönsäure hat sich die Entscheidung über die Natur des Mylius'schen Perezonoxims sehr einfach herbeiführen lassen. Wir haben nämlich bei einem Vergleich des nach den Angaben von Mylius dargestellten Perezonoxims mit der Amidopipitzahönsäure gefunden, daß beide Substanzen identisch sind. Die beiden Präparate schmelzen bei 151° (nach Mylius schmilzt das Perezonoxim bei 153 bis 154°), sie haben dieselbe Farbe, krystallisiren in derselben Art aus Alkohol, zeigen dasselbe Verhalten gegen Lösungsmittel, Alkalien und concentrirte Schwefelsäure und liefern beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure beide Oxypipitzahönsäure. Wir haben ebenfalls das Mylius'sche Perezonoxim analysirt und wie erwartet in Uebereinstimmung mit Mylius auf die Molecularformel der Amidopipitzahönsäure stimmende Zahlen erhalten :

1. 0,1780 g Substanz lieferten 0,4457 CO_2 und 0,1391 H_2O .
2. 0,4742 g " " nach Dumas' Methode 21,6 ccbm Stickstoff bei 18° , unter 754 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_3$	Gefunden		
		1.	2.	von Mylius
C	68,44	68,28	—	68,25 —
H	7,98	8,68	—	8,11 —
N	5,33	—	5,28	— 5,54.

Da kein Zweifel mehr darüber besteht, daß die Pipitzahönsäure zu den Chinonen gehört, so ist durch den Identitätsnachweis von Perezonoxim und Amidopipitzahönsäure auch gezeigt, daß das freie Hydroxylamin in einer früher noch nicht beobachteten Art auf Chinone zu wirken vermag, indem es an Stelle eines am Benzolkern stehenden Wasserstoffatoms direct unter Abspaltung von Wasser eine Amidogruppe einführt. Durch die Bildung der Amidopipitzahönsäure aus Ammoniak und Anilido- oder o-Toluido- oder p-Toluidopipitzahönsäure ist ferner eine Methode zur Darstellung der

Amidochinone bekannt geworden, die allgemeiner anwendbar zu sein scheint, wie die mit dem Oxythymochinon ausgeführten Versuche lehren.

2) Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Pipitzahoinsäure.

Nach den mit dem freien Hydroxylamin gemachten Erfahrungen schien es angezeigt, auch die Einwirkung des salzsauren Hydroxylamins auf Pipitzahoinsäure zu untersuchen, um so vielleicht das wahre Chinonoxim der Pipitzahoinsäure zu erhalten, welches, im Falle die Pipitzahoinsäure wirklich ein p-Chinon ist, zu den Nitrosophenolen hätte gehören sollen. Es ist uns indessen bis jetzt nicht gelungen unsere Absicht zu erreichen. Verschiedene unter Erwärmen ausgeführte Versuche ergaben nur harzartige Producte; etwas besser scheint die Reaction in der Kälte zu verlaufen. Die Pipitzahoinsäure wurde in ihrem zwanzigfachen Gewicht 50 procentigen Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst und nach Hinzufügung der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins, sowie einiger Tropfen verdünnter Salzsäure, die Mischung sich selbst überlassen. Schon nach zwei Tagen war die Farbe der Lösung viel dunkler geworden. Als nach achttägigem Stehen die Lösung in Wasser gegossen wurde, setzte sich ein dunkelrother Niederschlag ab, der bei tüchtigem Schütteln zum Theil krystallinisch wurde. 5 g Pipitzahoinsäure lieferten 4,9 g dieses Niederschlages, der aus einem rothen krystallinischen Körper und einer harzartigen Substanz bestand. Da indeß das Harz in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Petroläther so ziemlich ebenso löslich zu sein scheint, wie die krystallinische Substanz, so ist uns die Reindarstellung der letzteren vorläufig mißlungen.

3) Einwirkung von Phenylhydrazin auf Pipitzahöinsäure.

Wie das Hydroxylamin, so wirkt auch das Phenylhydrazin auf die Chinone *) energisch ein und zwar wird das freie Phenylhydrazin von den p-Chinonen, wie Benzo-, Tolu-, Thymochinon, unter Entbindung von Stickstoff zersetzt, während das salzsaure Phenylhydrazin weniger energisch reagiert, aber ebenfalls mit den genannten Chinonen keine gut charakterisirten Verbindungen ergiebt. Sehr glatt dagegen reagiren nach Zincke β -Naphtochinon, Phenanthrenchinon und andere ähnliche Chinonabkömmlinge. Besonders merkwürdig ist die von Zincke nachgewiesene Identität des aus α -Naphtochinon und salzsaurem Phenylhydrazin erhaltenen α -Naphtochinonhydrazids mit Benzolazo- α -naphthol **). Da Zincke angiebt, daß sich auch aus Oxythymochinon, welchem die Pipitzahöinsäure sehr ähnlich ist, mit Phenylhydrazin eine gut krystalli-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1563; **17**, 1809, 3026.

**) Ich möchte bei dieser Gelegenheit auf Folgendes aufmerksam machen. Die p-Chinone sind bekanntlich sehr kräftige Oxydationsmittel. Bei der Bildung des α -Naphthol-azobenzols aus α -Naphtochinon und Phenylhydrazinchlorhydrat findet offenbar eine intramoleculare Oxydation statt, wodurch der Hydrazinrest ein Wasserstoffatom verliert und das Chinonsauerstoffatom zur Hydroxylgruppe reducirt wird. Ganz ähnlich scheinen mir die Verhältnisse bei der Bildung der Nitrosophenole aus den p-Chinonen und Hydroxylamin zu liegen. Dazu kommt hier noch die Thatsache in Betracht, daß das Hydroxylamin ein Reduktionsmittel ist. Ich meine man befindet sich in besserer Uebereinstimmung mit analogen Reactionen, wenn man annimmt, daß bei der Bildung der Nitrosophenole aus den Chinonen und Hydroxylamin durch einen intramolecularen Reduktionsproceß der Chinonsauerstoff in Phenolhydroxyl übergeht. Die folgenden Formelschemata veranschaulichen die Analogie der Bildung von Nitrosophenol aus Benzochinon und Hydroxylamin mit der Bildung von α -Naphthol-azo-benzol aus α -Naphtochinon und Phenylhydrazin :

sirende Verbindung darstellen liefse, so haben wir sowohl freies als salzsaures Phenylhydrazin auf die Pipitzahöinsäure einwirken lassen.

Vermischt man alkoholische Lösungen molecularer Mengen von Pipitzahöinsäure und freiem Phenylhydrazin, so findet unter Rothfärbung der Flüssigkeit sofort eine Gasentwicklung statt. 1 g Pipitzahöinsäure und 0,5 g Phenylhydrazin lieferten 50 cbcm Stickstoff bei 20°. Das Volum des entwickelten Gases betrug etwas mehr als die Hälfte des in 0,5 g Phenylhydrazin enthaltenen Stickstoffs. Die alkoholische Lösung hinterliefs beim Verdunsten ein völlig verharztes Product.

Auch bei Anwendung von salzsaurem Phenylhydrazin wurde kein viel besseres Resultat erhalten. Wir versetzten eine Lösung von 1 g Pipitzahöinsäure in 100 cbcm Alkohol mit einer Lösung von 1 g salzsaurem Phenylhydrazin in 10 cbcm Wasser und gossen die dunkelrothe Flüssigkeit nach zweitägigem Stehen in viel Wasser. Es entstand ein rothbrauner, verharzter Niederschlag, der allerdings zum Theil krystallinisch schien, aber bei weiterer Behandlung wenig zur Untersuchung einladende Eigenschaften verrieth. Bei diesem Versuch wurde keine Stickstoffentwicklung wahrgenommen.

Die o-Chinone stehen den Diketonen näher und was für sie bewiesen ist, kann damit noch nicht auf die p-Chinone übertragen werden.

Anschütz.

Gegen freies und salzsaures Phenylhydrazin verhielt sich demnach die Pipitzahönsäure offenbar ähnlich wie Benzo-, Tolu- und Thymochinon.

Anhang : Einwirkung von Ammoniak auf Anilidooxythymochinon.

Die ausschließliche Bildung von Monoamidverbindungen bei der Einwirkung von Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin auf die Pipitzahönsäure hatte die Annahme nahe gelegt, daß in der Pipitzahönsäure nur noch ein am Benzolkern stehendes Wasserstoffatom vorhanden sei. Da es uns zweckmäßig erschien mit der Pipitzahönsäure ein bekanntes Oxychinon zu vergleichen, in dem ebenfalls nur noch ein an dem Benzolkern stehendes Wasserstoffatom verfügbar ist, so wählten wir das Oxythymochinon, welches unter den zur Zeit bekannten ähnlichen Oxychinonen am besten untersucht und auch relativ leicht zugänglich ist. Das Oxythymochinon bildet mit Anilin und p-Toluidin wie die Pipitzahönsäure nur eine Monanilido- resp. Mono-p-toluido-verbindung. Durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure geht das Anilido-oxythymochinon in Dioxythymochinon über. Wir haben bis jetzt nur die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das Anilido-oxythymochinon untersucht, um so die Reaction, bei der aus der Anilidopipitzahönsäure die Amidopipitzahönsäure entsteht, zu verallgemeinern.

Aus Thymochinon wurde nach H. Schulz *) zunächst das Dimethylamidothymochinon und daraus das Monoxythymochinon bereitet, dessen Schmelzpunkt wir bei 164 bis 165° fanden; H. Schulz giebt 166° an. Das Oxythymochinon krystallisirt nun in der That in gelben Blättchen, die der Pi-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 898.

pitzahoinsäure sehr ähnlich sehen. Dem in Alkohol aufgelösten Monoxythymochinon wurde die berechnete Menge Anilin zugefügt und hierdurch das von H. Schulz beschriebene Anilidooxythymochinon erhalten. Dieser Körper krystallisiert in schwarzvioletten, bei 134 bis 135° schmelzenden Nadeln und läßt sich leicht durch Umkrystallisieren aus Alkohol reinigen.

mit 20 ccm des concentrirtesten alkoholischen Ammoniaks in ein Rohr eingeschmolzen und im Wasserbad unter häufigem energischen Umschütteln erhitzt. Schon nach dreistündigem Erwärmen konnte man bemerken, daß die Farbe der Lösung von Rothbraun in Dunkelblau überging. Nach zweitägigem Erhitzen hatte sich eine reichliche Menge schwarzblauer, glänzender Nadeln abgeschieden. Um das abgespaltene Anilin zu gewinnen wurde genau wie bei der Amidopitzahoinsäure verfahren und so bei drei Versuchen folgende Resultate erhalten :

1. 1 g Anilid in 15 ccm alkoholischem Ammoniak lieferten 0,45 schwarzblaue Krystalle und 0,15 Anilinchlorhydrat.
2. 4 g Anilid, 60 ccm alkoholisches Ammoniak lieferten 2,1 Krystalle und 0,95 Anilinchlorhydrat.
3. 4 g Anilid, 40 ccm alkoholisches Ammoniak lieferten 2,0 Krystalle und 1,0 Anilinchlorhydrat.

Auf diese Zahlen werden wir später zurückkommen.

Die schwarzblauen Krystalle zeigen einen ausgesprochenen

Metallglanz und liefern ein dunkelgrünes Pulver. Sie schmelzen nicht, sublimiren aber bei hoher Temperatur. In Wasser, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroläther ist die Verbindung so gut wie unlöslich. In heissem Alkohol löst sie sich in sehr geringer Menge mit blauer Farbe. Siedender Eisessig löst dagegen die Substanz in reichlicheren Quantitäten auf und beim Erkalten krystallisirt fast alles in schwarzen, glänzenden Blättchen aus. In Salzsäure ist sie leicht löslich, was dafür spricht, dafs ein Amidokörper vorliegt. Eine Elementaranalyse der rohen Substanz lieferte auf das noch unbekannte Diamidothymochinon stimmende Zahlen:

1. 0,2031 g im offenen Rohr im Sauerstoffstrom lieferten 0,4563 CO_2 und 0,1398 H_2O .
2. 0,4384 g lieferten nach Dumas 54,5 cbcm N bei 7° unter 743 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden	
		1.	2.
C	61,85	61,27	—
H	7,21	7,64	—
N	14,43	—	14,86.

Ganz andere, aber unter einander stimmende Zahlen ergab die aus Eisessig umkrystallisirte und im Vacuumexsiccator zwei Tage über Natronkalk getrocknete Substanz:

1. 0,2149 g lieferten 0,4630 CO_2 und 0,1450 H_2O .
2. 0,1857 " " 0,4006 " " 0,1193 "
3. 0,1788 g nochmals aus Eisessig umkrystallisirt lieferten 0,3876 CO_2 und 0,1166 H_2O .
4. 0,2196 g ebenso lieferten nach Dumas 23 cbcm N bei $9,5^\circ$ unter 753 mm Druck.

Die aus diesen vier Analysen berechneten Werthe stimmen auf Diamidothymochinon $+$ $\frac{1}{2}$ Eisessig.

	Berechnet für		Gefunden			
	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	1.	2.	3.	4.
C	61,85	58,92	58,76	58,83	59,12	—
H	7,21	7,14	7,49	7,14	7,24	—
N	14,43	12,50	—	—	—	12,58.

Von der zu den Analysen 3 und 4 verwendeten Substanz wurde ein Theil nach nochmaligem zweitägigen Verweilen im Vacuumexsiccator über Natronkalk im Achatmörser fein gepulvert, wobei man schwach aber deutlich den Geruch nach Essigsäure wahrnehmen konnte, und in einem Liebig'schen Trockenrohr *) auf 100° bis zu constantem Gewicht erhitzt. Während des Erhitzens wurde bei 30 mm Druck ein schwacher Strom trockener Luft durch den Apparat geleitet.

1. 0,5756 g Substanz verloren 0,0768 Essigsäure.

2. 0,3676 g " " 0,0492 "

Berechnet für		Gefunden	
$C_{10}H_{14}N_2O_8 + \frac{1}{2}C_2H_4O_2$		1.	2.
$C_2H_4O_2$	13,39	13,34	13,44.

Die von Essigsäure befreite Substanz wurde von neuem analysirt :

1. 0,1956 g lieferten 0,4412 CO_2 und 0,1269 H_2O .

2. 0,2457 g " nach Dumas 29,3 cbcm N bei 2° unter 766 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{10}H_{14}N_2O_8$		1.	2.
C	61,85	61,51	—
H	7,21	7,21	—
N	14,43	—	14,97.

Diese Zahlen lassen keinen Zweifel mehr übrig, daß die Substanz entweder Diamidothymochinon, oder das isomere Amido-oxythymochinonimid ist, ihr also eine der beiden Formeln :

*) Diese Annalen 228, 303.

zukommt; sie krystallisirt aus Eisessig mit $\frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Das Ammoniak hat demnach etwas anders auf Anilidooxythymochinon eingewirkt, wie auf Anilidopipitzahönsäure. Zwar wurde auch hier der Anilinrest durch eine Amidogruppe ersetzt; während aber bei der Anilidopipitzahönsäure die Einwirkung des Ammoniaks nur bis zur Amidopipitzahönsäure führte, wurde das Amidooxythymochinon noch weiter von Ammoniak verändert. Ob nun das zweite Stickstoffatom ein Chinonsauerstoffatom in Form der Imido- oder den Hydroxylrest des Amidooxythymochinons in Form einer Amidogruppe ersetzt, müssen wir vorläufig dahin gestellt sein lassen. Die Eigenschaften der Verbindung scheinen uns allerdings mehr für das letztere zu sprechen und wir wollen sie deshalb im Folgenden als Diamidothymochinon bezeichnen.

Die Ausbeute an Diamidothymochinon ist keineswegs quantitativ; es findet sich neben demselben ein in Alkohol leicht löslicher, amorpher, dunkelbrauner Körper, der nicht näher untersucht wurde. Die folgende Zusammenstellung der in Procentzahlen ausgedrückten Ausbeuten an Diamidothymochinon und Anilinchlorhydrat, wie sie sich aus den drei oben angeführten, quantitativ verfolgten Operationen berechnen, zeigt, daß zwar bei den Versuchen 2 und 3 die Ausbeute wesentlich besser als bei 1 ist, aber auch dann nur etwa $\frac{5}{7}$ der theoretisch möglichen beträgt.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	Gefunden		
		1.	2.	3.
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	71,5	45,0	52,0	50,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{HCl}$	47,7	15,0	23,8	25,0.

Das Diamidothymochinon ist eine schwache Base, es löst sich in Salzsäure mit rosenrother Farbe, allein beim Eindampfen zersetzt sich das Salz. Mit concentrirter Kalilauge gekocht wird es unter Ammoniakentwicklung aufgelöst und beim

Ansäuern mit Salzsäure fällt ein röthlicher Niederschlag aus. Von Zinnchlorür und Salzsäure wird es sofort reducirt und aufgelöst. Dieser Lösung wird durch Aether nichts entzogen. Fällt man das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus und läßt das farblose Filtrat vom Schwefelzinn an der Luft stehen, so färbt es sich sehr schnell wieder rosenroth unter Aufnahme von Sauerstoff, welcher das Hydrochinon wieder zu Chinon oxydirt.

III. A b s c h n i t t.

Die Oxypipitzahoïnsäure.

Bei der Untersuchung der Verbindungen der Chinone mit Ammoniakbasen hat Zincke gefunden, daß durch Kochen der alkoholischen Lösungen dieser Chinonamide mit Schwefelsäure oder Salzsäure die am Benzolkern stehenden Amidogruppen durch Hydroxylreste ersetzt werden :

In dieser Gleichung können R' und R'' entweder Wasserstoffatome, oder einwerthige Kohlenwasserstoffreste bedeuten.

Kocht man eine alkoholische, mit etwas Schwefelsäure versetzte Lösung von Anilidopipitzahoïnsäure, so verändert sie sehr bald ihre Farbe. Auf Zusatz von Wasser entsteht ein rother, homogen aussehender Niederschlag, der sich leicht mit Aether ausschütteln läßt und aus diesem Lösungsmittel beim Verdunsten prachtvoll krystallisirt. Diese Reaction vollzieht sich ebenso leicht bei den Toluiden, etwas schwieriger bei der Amidopipitzahoïnsäure. Die so erhaltene Substanz wurde aus Alkohol umkrystallisirt, woraus sie sich in rothen, bei 127 bis 129° schmelzenden Krystallblättern abscheidet.

1. 0,1920 g lieferten 0,4726 CO₂ und 0,1414 H₂O.
2. 0,1852 g " 0,4558 " " 0,1350 "

	Berechnet für $C_{15}H_{20}O_4$	Gefunden	
		1.	2.
C	68,18	67,13	67,12
H	7,57	8,18	8,10.

Die Resultate der beiden Analysen stimmten zwar unter einander, aber nicht vollständig mit den aus der Formel der Oxypipitzahönsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, berechneten Werthen überein.

Bei einer zweiten Darstellung der Oxypipitzahönsäure aus Anilid wendeten wir Benzol zum Umkrystallisiren an. Hierbei zeigte sich, daß die rohe Oxypipitzahönsäure durch einen hellgelben, in Benzol schwer löslichen Körper verunreinigt war, den wir beim Umkrystallisiren der Oxypipitzahönsäure aus Alkohol nicht beobachtet hatten. Die durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigte Substanz schmolz bei 124° sehr constant, lieferte aber bei der Verbrennung Zahlen, die noch weiter als die früher erhaltenen von der Formel $C_{15}H_{20}O_4$ abwichen.

1. 0,2261 g im offenen Rohr im Sauerstoffstrom lieferten 0,5512 CO_2 und 0,1656 H_2O .
2. 0,2319 g lieferten mit $PbCrO_4$ verbrannt 0,5600 CO_2 und 0,1709 H_2O .
3. 0,1515 g nochmals aus Benzol umkrystallisirt lieferten im offenen Rohr im Sauerstoffstrom 0,3687 CO_2 und 0,1119 H_2O .

	Berechnet für $C_{16}H_{20}O_4$	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	68,18	66,47	66,00	66,37
H	7,57	8,13	8,18	8,20.

Wir änderten nun die Darstellungsmethode in der Art ab, daß wir mit möglichst wenig Schwefelsäure arbeiteten. Die Anilidopipitzahönsäure wurde in verdünntem Alkohol gelöst, und während diese Lösung unter Rückfluskkühlung zum Sieden erhitzt war, ließen wir so lange verdünnte Schwefelsäure vorsichtig eintropfen, bis die blaue Farbe in Roth überging.

Die nach dem Erkalten auskrystallisirende Oxypipitzahoinsäure lieferte nun beim Umkrystallisiren aus Benzol ein bei 138° schmelzendes Product, zeigte übrigens sonst das gleiche Aussehen wie die eben besprochenen, bei 127 bis 129° und bei 124° schmelzenden Präparate. Hierbei wurde keine Spur der gelben Substanz erhalten.

1. 0,1579 g im Sauerstoffstrom verbrannt lieferten 0,3922 CO₂ und 0,1121 H₂O.

Die Analyse 2 wurde mit nochmals aus Benzol umkrystallisirter und dann bei 138,5° schmelzender Oxypipitzahoinsäure ausgeführt.

2. 0,1447 g Substanz lieferten 0,3588 CO₂ und 0,1010 H₂O.

	Berechnet für C ₁₅ H ₂₀ O ₄	Gefunden	
		1.	2.
C	68,18	67,74	67,63
H	7,57	7,88	7,75.

Diesen Zahlen nach muß das Product fast reine Oxypipitzahoinsäure gewesen sein, für welche Mylius den Schmelzpunkt 133 bis 134° angiebt. Bei einem Versuch mit 3,3 g Anilidopipitzahoinsäure wurden 0,9 g Anilinchlorhydrat erhalten, statt 1,26, die Reaction kann demnach durch folgende Gleichung ausgedrückt werden :

Wir wendeten bei der Spaltung der Anilidopipitzahoinsäure auch einmal statt des verdünnten Alkohols verdünnten Eisessig an, wobei 3 g Anilidopipitzahoinsäure gelöst in 40 cbcm Eisessig und 40 cbcm Wasser 10 cbcm einer Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt war, verbrauchten; allein Alkohol ist vorzuziehen. Die aus Benzol umkrystallisirte Oxypipitzahoinsäure schmolz bei 129 bis 130° und es war verhältnißmäfsig viel des gelben, in Benzol schwer löslichen Nebenproducts entstanden. Uebrigens war die Spaltung vollständig, denn statt der berechneten 1,11 g Anilinchlorhydrat wurden 1,1 g ermittelt.

Von der mehrfach erwähnten gelben Substanz wurde zu einer eingehenderen Untersuchung zu wenig erhalten. Jedenfalls ist dieselbe ganz verschieden von der durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure aus der Oxypipitzahoinsäure erhaltenen, von Mylius als „Perezinon“ $C_{15}H_{18}O_3$ bezeichneten, bei 143 bis 144° schmelzenden Substanz. Die von uns beobachtete gelbe Substanz schmilzt nicht und zersetzt sich erst bei hoher Temperatur. Sie ist in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht, in Aether und besonders Benzol fast gar nicht löslich.

Die Oxypipitzahoinsäure löst sich sehr leicht in Aether, Chloroform, Eisessig, Benzol und warmem Alkohol, wenig in Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Am besten wird sie aus Benzol umkrystallisirt. Mit Aetzkalkalien bildet die Oxypipitzahoinsäure Salze, deren wässrige oder alkoholische Lösungen purpurfarbig sind. Mit Barytwasser liefert sie einen grünen, in Alkohol leicht löslichen Niederschlag. Durch Erhitzen der Oxypipitzahoinsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 100° gelang es nicht, ein gut charakterisirtes Reactionsproduct zu fassen. Mit Anilin reagirt die Oxypipitzahoinsäure *nicht*. Reductionsmittel entfärben ihre alkoholische Lösung, aber es gelang uns auch nach mühevollen Versuchen nicht, das Reductionsproduct zu isoliren.

IV. A b s c h n i t t.

Einwirkung von Brom auf Pipitzahoinsäure und Oxypipitzahoinsäure.

Die in der Einleitung auf Grund von Weld's Beobachtungen ausgesprochenen Ansichten über die Constitution der Pipitzahoinsäure führen dazu, daßs einerlei, ob man in der Pipitzahoinsäure ein, zwei oder drei am Benzolkern stehende Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt annimmt, immer eine Seitenkette zwei doppelt gebundene Kohlenstoff-

atome enthalten mufs. Um diese Annahme experimentell zu beweisen, haben wir moleculare Mengen Pipitzahoinsäure und Oxypipitzahoinsäure in Chloroform gelöst mit den berechneten Mengen gleichfalls in Chloroform gelöstem Brom allmählich unter guter Kühlung zusammengebracht. Hierbei entwickelt sich kein Bromwasserstoff, auch nicht, wenn man nach 24-stündigem Stehen das Chloroform verdunsten läfst.

Pipitzahoinsäuredibromid. — Die Chloroformlösung der Pipitzahoinsäure färbt sich auf Zusatz von Brom dunkelbraun und der nach dem Verdunsten des Chloroforms erhaltene Rückstand ist gleichfalls dunkelbraun.

1 g Pipitzahoinsäure mit 0,65 Brom zusammengebracht ergaben 1,6 trockenes Rohproduct.

5 g Pipitzahoinsäure mit 3,2 Brom zusammengebracht ergaben 8,25 trockenes Rohproduct.

Eine Brombestimmung im rohen trockenen Additionsproduct nach Carius ausgeführt ergab folgendes Resultat :

0,2059 g lieferten 0,2042 AgBr, also 0,0871 Br.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{40}O_4Br_2$	
Br	39,21	42,30.

Das braun gefärbte, direct gewonnene Additionsproduct wurde mit kaltem Alkohol zerrieben, wodurch ein kanariengelbes Pulver erhalten wurde, das nach dem Trocknen zwischen 107 und 109° schmolz.

0,2183 g lieferten 0,1918 AgBr, entspr. 0,0817 Br.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{40}O_4Br_2$	
Br	39,21	37,42.

Versuche, das in fast allen Lösungsmitteln leicht lösliche Additionsproduct durch Umkrystallisiren zu reinigen, scheiterten an der Leichtigkeit, mit der es sich unter Abspaltung von Bromwasserstoff zersetzt.

Oxypipitzahönsäuredibromid. — Dieses Additionsproduct wurde auf dieselbe Weise bereitet wie das Pipitzahönsäuredibromid und ist ebenso zersetzlich als dieses. Nach freiwilligem Verdunsten seiner Chloroformlösung bleibt es als rothe amorphe Masse zurück.

1 g Oxypipitzahönsäure und 0,6 Brom ergaben 1,5 trockenes Rohproduct.

5,05 g Oxypipitzahönsäure und 3 Brom ergaben 8,0 trockenes Rohproduct.

Diese Zahlen zeigen, dafs sich das Brom glatt addirt. Eine Brombestimmung in dem trockenen Rohproduct lieferte folgende Werthe :

0,2160 g ergaben 0,1941 AgBr, also 0,0826 Brom.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{20}O_4Br_2$	
Br	37,73	38,29.

Gegen Lösungsmittel verhält sich das Oxypipitzahönsäuredibromid sehr ähnlich wie das Pipitzahönsäuredibromid. In Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig ist es leicht löslich, in Petroläther und Schwefelkohlenstoff weniger leicht löslich. Aus keinem dieser Lösungsmittel konnte es in deutlichen Krystallen erhalten werden. Es schmolz unter Zersetzung zwischen 140 und 146°. Zwei Krystallisationen des aus Schwefelkohlenstoff und vier aufeinander folgende Krystallisationen des aus Alkohol umkrystallisirten Additionsproductes wurden analysirt.

1. 0,2048 g Substanz (aus CS_2) lieferten 0,1570 AgBr, also 0,0670 Br.

2. 0,1981 g Substanz (aus CS_2) lieferten 0,1536 AgBr, also 0,0655 Br.

3. 0,1726 g Substanz (aus C_2H_5OH) lieferten 0,1271 AgBr, also 0,0542 Br.

4. 0,1507 g Substanz (aus C_2H_5OH) lieferten 0,1018 AgBr, also 0,0434 Br.

5. 0,1994 g Substanz (aus C_2H_5OH) lieferten 0,1280 AgBr, also 0,0545 Br.

6. 0,0977 g Substanz (aus C_2H_5OH) lieferten 0,0526 AgBr, also 0,0226 Br.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_8Br_2$	Gefunden					
		1.	2.	3.	4.	5.	6.
Br	37,73	32,71	33,06	31,40	28,80	27,32	23,13.

Aus diesen Zahlen geht die leichte Zersetzlichkeit des Bromadditionsproductes der Oxypipitzahoinsäure deutlich hervor; jede spätere Krystallisation aus Alkohol entfernt sich mehr von dem berechneten Bromgehalt, dabei sinkt der Schmelzpunkt. Während die zu den Analysen 1, 2, 3, 4 verwendeten Proben noch zwischen 140 und 144° schmolzen, war die zu 5 verwendete Substanz bei 135°, die zu 6 verwendete sogar schon bei 127° völlig verflüssigt.

Schlussbetrachtungen.

Die sauren Eigenschaften der Pipitzahoinsäure wurden schon von ihrem Entdecker Rio de la Loza erkannt. Die aus der Analyse der freien Säure und einiger ihrer Salze von Weld für die Pipitzahoinsäure abgeleitete Formel $C_{15}H_{20}O_8$ haben wir durch unsere Versuche bestätigt gefunden. Aus Weld's Beobachtungen konnte man schliessen, dass die Pipitzahoinsäure eine einbasische Säure ist, dass sie jedoch nicht zu den Carbonsäuren, sondern zu den Phenolen gehört, da ihre Alkalisalze durch Kohlensäure zersetzt werden. Die prachtvolle goldgelbe Farbe, im Verein mit der Thatsache, dass die Pipitzahoinsäure nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält, wies darauf hin, dass sie ein Chinon sei, was durch unsere Versuche bewiesen wurde. Damit war aber die Function der drei in dem Pipitzahoinsäuremolecul vorhandenen Sauerstoffatome erkannt, die den Charakter der Verbindung bestimmen und folglich der Weg, den die weitere Untersuchung zu nehmen hatte, klar vorgezeichnet.

Die Erörterung der Constitution der Pipitzahöinsäure auf Grund der oben angeführten Thatsachen machte es wahrscheinlich, daß die Pipitzahöinsäure zu den Oxybenzolchinonen zu rechnen sei und daß in ihr eine, oder zwei, oder drei Seitenketten vorhanden sein könnten. Bei der großen Reactionsfähigkeit der direct am Benzolkern stehenden Wasserstoffatome in den Benzolchinonen und Oxybenzolchinonen gegen Amine schien die Frage nach der Anzahl der in der Pipitzahöinsäure noch am Benzolkern vorhandenen Wasserstoffatome und damit die Frage nach der Anzahl der Seitenketten leicht zu entscheiden. Unsere Versuche ergaben, daß die Pipitzahöinsäure spielend mit Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin reagirt, ganz wie die bekannten Benzolchinone, und daß immer nur ein Wasserstoffatom der Pipitzahöinsäure durch den Rest der genannten Basen ersetzt wird. Man wird aber wohl behaupten dürfen, daß ein Oxybenzolchinon, welches z. B. mit Anilin, auch wenn dieses in großem Ueberschuß angewandt wird, nur ein *Monanilid* ergibt, auch *nur ein* an dem Benzolkern befindliches Wasserstoffatom enthält. Es läßt sich ferner voraussuchen, daß das Dioxychinon, welches aus diesem Monanilidochinon mit Säuren erhalten wird, alsdann kein durch die Anilidogruppe ersetzbares Wasserstoffatom mehr haben kann. In der That geht die Oxypipitzahöinsäure nicht mehr mit Anilin in Reaction ein. Daraus folgt, daß in der Pipitzahöinsäure sehr wahrscheinlich zwei kohlenstoffhaltige Seitenketten vorhanden sind.

Bezüglich der Natur der in der Pipitzahöinsäure vorhandenen Seitenketten folgte aus der früher entwickelten Betrachtung, daß, einerlei wie viel Seitenketten in der Pipitzahöinsäure enthalten sind, jedenfalls in einer Seitenkette zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatome vorkommen mußten. Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Schlufsfolgerung ist durch

das Verhalten der Pipitzahönsäure und der Oxypipitzahönsäure gegen Brom geliefert, beide Substanzen addiren in der That ein Molecul Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung.

Die Pipitzahönsäure enthält also sehr wahrscheinlich zwei Seitenketten, von denen die eine ein nach der Formel : C_nH_{2n+1} , die andere ein nach der Formel : C_nH_{2n-1} zusammengesetzter Kohlenwasserstoffrest ist. Ueber die Gröfse und Stellung dieser Seitenketten können wir uns noch nicht aussprechen, da die mit der Pipitzahönsäure und der Oxypipitzahönsäure unternommenen Spaltungsversuche bis jetzt in dieser Richtung verwerthbare Resultate noch nicht ergeben haben.

Um die Richtigkeit unserer Ansichten über die Natur der Pipitzahönsäure auch durch den Vergleich ihrer Eigenschaften mit dem Verhalten eines Oxybenzolchinons von bekannter Constitution, welches zwei kohlenstoffhaltige Seitenketten besitzt, zu prüfen, haben wir das am besten untersuchte Oxybenzolchinon, das Oxythymochinon, in den Kreis unserer Versuche gezogen.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt sieht die Pipitzahönsäure dem aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirten Oxythymochinon in Farbe und Krystallform so ähnlich, dafs beide durch das Auge schwer von einander zu unterscheiden sind. Das Dioxythymochinon ist wie die Oxypipitzahönsäure ein rother Körper. Gegen Reductionsmittel verhalten sich die Pipitzahönsäure und das Oxythymochinon sehr ähnlich, indem sie in farblose, in Wasser leicht lösliche Hydrochinone übergehen, die ihrer grofsen Unbeständigkeit wegen noch nicht isolirt werden konnten. Es ist bis jetzt nicht gelungen, Aether oder Ester des Oxythymochinons darzustellen. Aus der Pipitzahönsäure haben wir dagegen mit Essigsäureanhydrid einen farblosen Körper in mefsbaren Krystallen erhalten, der

den Analysen nach der Acetyläther sein könnte, auch aus dem Silbersalz gelang es uns mit Bromäthyl eine farblose, gut krystallisirende Substanz zu gewinnen, leider in einer zur Analyse nicht ausreichenden Menge. Allein da es uns nicht gelungen ist, aus diesen Verbindungen die Pipitzahoinsäure zu regeneriren und es ferner sehr auffallend ist, dafs dieselben farblos sind, während sie, im Falle die beiden Chinonsauerstoffatome frei in ihnen vorkommen, gelb sein sollten, so halten wir es für zweifelhaft, ob in den erwähnten Substanzen die erwarteten Aether der Pipitzahoinsäure wirklich vorliegen. Das Oxythymochinon und die Pipitzahoinsäure bilden mit Anilin und p-Toluidin nur ein Monanilid, beziehungsweise Mono-p-toluid. Aus dem Anilid des Oxythymochinons wird auf dieselbe Weise das Dioxythymochinon erhalten, wie aus dem Anilid der Pipitzahoinsäure die Oxypipitzahoinsäure. Mit alkoholischem Ammoniak behandelt wird in den Aniliden beider Substanzen der Anilinrest durch die Amidogruppe ersetzt, nur geht bei dem Anilidooxythymochinon die Reaction noch weiter, indem auch eines der drei Sauerstoffatome, wahrscheinlich das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe, durch einen zweiten Ammoniakrest ersetzt wird.

Alle diese Thatsachen deuten auf die grofse Analogie im Verhalten der Pipitzahoinsäure und dem Oxythymochinon hin und sprechen demnach dafür, dafs die Constitution der beiden Substanzen eine analoge ist.