

## 225. Hm. v. Knapp: Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf gechlorte Chinone.

(Eingegangen am 23. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1877 veröffentlichten G. Neuhöffer und G. Schultz<sup>1)</sup> eine Untersuchung über die Einwirkung von Trichlorchinon auf Anilin, Toluidine und andere Amine, wodurch sie nachwiesen, dass in allen diesen Fällen Substanzen von dem Charakter des aus Chloranil und Anilin — von Hesse — dargestellten Chloranilanilids entstehen.

Ueber die Constitution dieser Körper war zu jener Zeit noch nichts Sicheres festgestellt, vielmehr standen sich zwei Anschauungen über die aus Aminen und Chinonen entstehenden Verbindungen gegenüber. Nach A. W. Hofmann<sup>2)</sup> und Kekulé<sup>3)</sup> wurden die letzteren als Substitutionsprodukte von Chinonen, in denen einzelne Wasserstoffatome respektive Halogenatome durch Ammoniakreste respektive Aminreste, ersetzt sind, aufgefasst; nach Wichelhaus<sup>4)</sup> als substituirte Hydrochinone, deren Hydroxylwasserstoffatome durch Ammoniakreste respektive Aminreste vertreten sind.

G. Schultz<sup>5)</sup> bezeichnete die aus Chinonen und Aminen entstehenden Substanzen als „Chinonamine“ und wies darauf hin, dass das Studium dieser Körper für die Aufklärung der Constitution der Chinone überhaupt von Wichtigkeit sein werde. Diese Ansicht wurde dann später von Th. Zincke<sup>6)</sup> weiter in ihren möglichen Consequenzen durchgeführt.

Hr. Dr. G. Schultz veranlasste mich nun, die von ihm und G. Neuhöffer begonnenen Versuche weiter fortzuführen und wenigstens die Constitution der aus gechlorten Chinonen und Aminen entstehenden Verbindungen aufzuklären. Die Resultate meiner Untersuchung, welche auch den Gegenstand meiner Inaugural-Dissertation bildet, sind im Folgenden kurz mitgetheilt. Sie sollen später ausführlich an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Als Ausgangsmaterialien dienten mir Trichlorchinon, Tetrachlorchinon, Trichlortoluchinon und Dichlornaphthochinon: von Basen Ammoniak, Anilin, o- und p-Toluidin.

Beim Zusammenbringen dieser Basen mit obigen gechlorten Chinonen entstanden in allen Fällen als Hauptprodukte Verbindungen dadurch, dass ein oder zwei Chloratome der gechlorten Chinone durch den Ammoniakrest  $\text{NH}_2$ , Anilinrest  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}$  oder Toluidinrest

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1792.

<sup>2)</sup> Jahresber. f. Chemie 1863, 415.

<sup>3)</sup> Chemie der Benzolderivate 1867, 348.

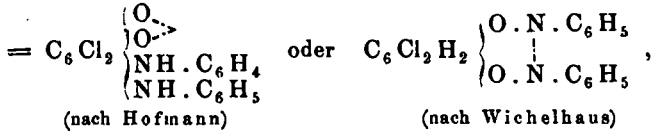
<sup>4)</sup> Diese Berichte V, 851.

<sup>5)</sup> Diese Berichte X, 1792.

<sup>6)</sup> Ibid. XI, 1998.

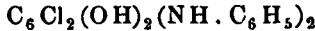
$C_6H_4(CH_3)NH$  ersetzt wurden. Diese so erhaltenen Körper besitzen also die von A. W. Hofmann und Kekulé angenommene Constitution. Sie werden daher passender „amidirte Chinone“ als „Chinonamine“ genannt.

Die Richtigkeit der Hofmann'schen oder Wichelhaus'schen Anschauung über die Constitution der amidirten Chinone, beispielsweise des Chloranilids:  $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_2$

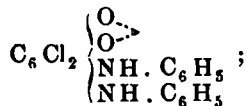


musste sich durch einen Reduktionsversuch entscheiden lassen.

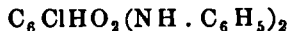
Im ersteren Falle dürfte ein Reduktionsprodukt:



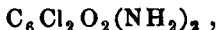
im zweiten Falle Dichlorhydrochinon und Anilin respektive — aus Hydrazobenzol — Benzidin und  $\beta$ -Diamidodiphenyl entstehen. Meine Untersuchungen sprechen nun unzweifelhaft für die Formel von Hofmann, da es gelungen ist, durch Reduktion von Chloranilanilid mit Zinnchlorür ein farbloses Hydroprodukt zu erhalten, welches mit Oxydationsmitteln leicht wieder in Chloranilanilid verwandelt werden kann. Ferner entsteht beim Kochen des Hydroproduktes mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat, welches von Oxydationsmitteln nicht mehr angegriffen wird. Hieraus ergibt sich für das Chloranilanilid unzweifelhaft die Formel:



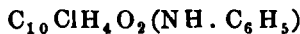
es ist ein Diphenylamidodichlorchinon. In analoger Weise gelang es, das aus Trichlorchinon und Anilin gebildete Dianilidochlorchinon:



zu reduciren und das erhaltene farblose Reaktionsprodukt wieder zu dem ursprünglichen Körper zu oxydiren. Ganz entsprechend liess sich ferner der Beweis für die Constitution des Chloranilamids:



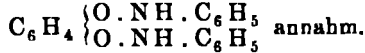
und des aus Dichlornaphtochinon und Anilin entstehenden Monochlornaphtochinonanilids:



führen.

Bei der Bildung der oben erwähnten amidirten Chlorchinone entstehen übrigens neben den letzteren beträchtliche Mengen von amorphen, in Alkohol meistens leicht löslichen Substanzen, welche

vielleicht eine ähnliche Constitution besitzen, wie sie Wichelhaus für das aus Chinon und Anilin entstehende Produkt, nämlich:



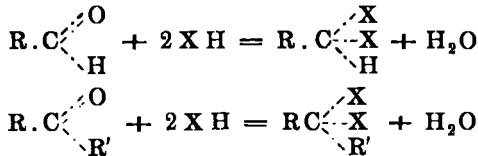
Dass bei der Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Chinone ebenfalls Wasserstoffatome der letzteren — wie Chloratome bei den Chlorchinonen — durch Reste von Ammoniak und Aminen vertreten werden, ist durch die neueren Untersuchungen von Th. Zincke<sup>1)</sup> sehr wahrscheinlich gemacht worden.

## 226. C. Böttiger: Einführung aromatischer Kohlenwasserstoffe in fette Keton- und Aldehydsäuren.

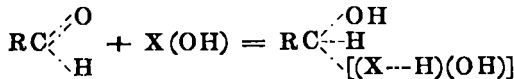
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Was wir über das Verhalten der Aldehyde und Ketone gegen aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenole wissen, verdanken wir wesentlich der Forschung des Hrn. Prof. Baeyer<sup>2)</sup>. Baeyer zeigte in vielen Arbeiten, welche theils von ihm allein, theils von seinen Schülern ausgeführt worden sind, dass die Einwirkung der Aldehyde und Ketone auf Kohlenwasserstoffe stets, auf Phenole öfters im Sinne der folgenden Gleichungen verläuft:



Die Natur des wasserentziehenden Mittels scheint es zu bedingen, dass zwischen Aldehyden und Phenolen noch eine andere, vielleicht in folgender Weise zu deutende Reaktion verlaufen kann. Zunächst vereinigt sich ein Molekül Aldehyd mit einem Molekül Phenol:



Das in dieser Phase erzeugte Additionsprodukt ist jedoch so unbeständiger Natur, dass sich sofort zwei Moleküle desselben unter Austritt von einem Molekül Wasser zu einer stabilen chemischen Verbindung vereinigen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 92.

<sup>2)</sup> Diese Berichte V, 25, 280, 1094; XI, 283 und 287.