



Wir geben der letzteren namentlich im Hinblick auf die Bildung von Natriumpolysulfid bei der Einwirkung von Natronlauge und auf die verhältnissmässig grosse Beständigkeit und Unveränderlichkeit durch hydroxyhaltende Verbindungen den Vorzug. Ueber Versuche, welche die Aufklärung der Constitution dieser interessanten Verbindung und die Ermittlung der für ihre Bildung günstigsten Mischungs- und Temperaturverhältnisse zum Zwecke haben, sowie auch über die Einwirkung des Broms auf Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart anderer Substanzen werden wir demnächst Mittheilung machen.

Stuttgart, chem. Laborat. d. techn. Hochschule, Februar 1882.

55. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Aminen auf Chinone.

IV. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.

(Eingegangen am 15. Februar.)

β -Naphtochinonmonanilid.

In diesen Berichten XIV, 1493 habe ich, veranlasst durch eine Notiz Liebermann's¹⁾ über das β -Naphtochinonanilid verschiedene Versuche von Wahl und mir über dieselbe Verbindung mitgetheilt. Diese Versuche haben ergeben, dass das erwähnte Anilid von dem Anilid des α -Naphtochinons und den übrigen Aminderivaten der Chinone, welche im hiesigen Institut untersucht worden sind, dadurch abweicht, dass es sich wie eine schwache, einbasische Säure verhält²⁾;

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1310.

²⁾ Zur Darstellung der unlöslichen Salze wurde früher das Kalisalz benutzt, welches vollständig unlöslich in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali ist; die Salze werden indessen auf diesem Wege selten rein erhalten,

beim Erhitzen mit Essigsäure oder mit Alkohol und Schwefelsäure geht es in das α -Naphtochinonanilid über, im letzteren Falle unter gleichzeitiger Bildung von Oxychinon.

Ganz unentschieden musste ich es damals lassen, ob die sauren Eigenschaften auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe beruhen, oder ob sie auf andere Ursachen zurückzuführen sind. Verschiedene Beobachtungen, namentlich, dass es in keiner Weise¹⁾ gelingen wollte, den durch Metallatome oder Alkoholradikale vertretbaren Wasserstoff durch Säureradikale zu ersetzen, liessen Zweifel an dem Vorhandensein einer Hydroxylgruppe aufkommen und aus diesem Grunde erschien es mir angemessen, keine Formel für das β -Anilid aufzustellen.

In einer zweiten Mittheilung²⁾, worin die von mir festgestellte Umwandlung des β -Derivates in das α -Derivat näher erörtert wird, meint Liebermann, ich hätte die von ihm »begründete« Formel unbeachtet gelassen und deshalb sei mir jene Umwandlung nicht verständlich gewesen. Dieses ist nicht richtig; ich habe die von Liebermann aufgestellte, aber nicht begründete Formel ebenfalls in Aussicht genommen und musste dieses um so mehr thun, als bereits von Breuer und mir³⁾ derartige Oxyaminderivate dargestellt worden waren, aber bei jenen Derivaten liess sich das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe leidlich sicher nachweisen, hier dagegen nicht. Ausserdem war mir die Bildung des α -Naphtochinonanilin's aus gew. Oxynaphtochinon noch nicht bekannt; ich war vielmehr auf Grund directer Versuche, welche ich vor längerer Zeit zur Aufklärung der Constitution des α -Anilid mit dem Oxychinon hatte anstellen lassen, der Meinung, das letztere reagire überhaupt nicht leicht mit Aminen und das bei der oben erwähnten Umwandlung auftretende Oxynaphtochinon sei ein secundäres Produkt und erst aus dem zuvor gebildeten α -Anilid entstanden. Leider habe ich mich damals auf die Richtigkeit der gemachten Beobachtungen verlassen, erst viel später erschienen sie mir zweifelhaft, und veranlasste ich Dr. Baltzer zu einer Wieder-

man stellt sie besser aus der Natriumverbindung dar. Letztere wird durch Zusammenbringen von reinem Anilid mit der berechneten Menge von Natrium und Alkohol erhalten. Die mit dieser Lösung dargestellten Salze von Calcium, Baryum, Kupfer, Quecksilber, Zink u. s. w. gaben bei der Analyse Werthe, welche recht gut der Formel $C_{16}H_{10}R'NO_2$ entsprachen.

¹⁾ So entstand z. B. aus dem Silbersalz, welches das Silber gegen Alkoholradikale auszutauschen vermag, beim Uebergiessen mit trockenem Aether und Acetylchlorid, Acetylbromid oder Benzoylchlorid unter Abscheidung von Chlorresp. Bromsilber α -Naphtochinonanilid. Aus dem β -Anilid wurde mit Essigsäureanhydrid Acetanilid neben α -Anilid und Oxynaphtochinon erhalten, bei der Einwirkung von Säurechloriden entstanden complicirte Chlorverbindungen.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1664.

³⁾ Ebendasselbst XIII, 631.

aufnahme derselben, zu spät indessen, um noch Nutzen davon ziehen zu können; in dieser Beziehung ist Liebermann mir zugekommen.

Jetzt, wo diese Versuche vorliegen, erscheint es allerdings am einfachsten, die Beziehungen beider Chinoderivate so darzustellen, wie es Liebermann ¹⁾ thut; das β -Naphthochinonanilid ist dann ein Analogon des Oximidonaphthols ²⁾. Weitere und richtige Beweise für die erwähnten Beziehungen kann man noch in der von mir beobachteten Ueberführung des Diimido- und Oximidonaphthols und des Oxynaphthochinons in das Dianilid, Ditolid u. s. w. des β -Naphthochinons finden; dieselbe gelingt direkt bei dem Diimido- und Oximidonaphthol, bei dem Oxynaphthochinon dagegen nur mit Hülfe der Aetherarten des Oxynaphthochinons ³⁾.

Trotzdem darf nicht vergessen werden, dass die Derivate des β -Naphthochinons noch lange nicht ausreichend untersucht worden sind, um endgültig über dieselben urtheilen zu können und habe ich deshalb meine Versuche noch nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

In meiner ersten Mittheilung habe ich darauf hingewiesen, dass das Studium der Aetherarten, speciell die Spaltung derselben, Aufschluss geben könnte über die Constitution der betreffenden Derivate, d. h. soweit es zunächst das durch Metallatome oder Alkoholradikale vertretbare Wasserstoffatom anbetrifft. Beim Vorhandensein einer Hydroxylgruppe dürfte ein Aether des Oxynaphthochinons erwartet werden; war die Gruppe NH die Ursache der sauren Eigenschaften, so musste ein alkylirtes Anilin entstehen, tauschte sich ein Wasserstoffatom des Chinons aus, ein höheres Homologe des Oxynaphthochinons.

Bei diesen Untersuchungen haben sich einige Schwierigkeiten ergeben, welche auch durch Aufwand von viel Material nicht gehoben werden konnten. Die Darstellung der Aetherarten (Methyl-, Aethyl-,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 211, 73. In welcher Form die beiden Sauerstoffatome in den Chinonen enthalten sind, muss noch unentschieden bleiben und von einer Vergleichung mit den Phenonthrenchinon kann meiner Ansicht nach vorläufig keine Rede sein.

²⁾ Eine vergleichende Untersuchung ist begonnen.

³⁾ Das Oxynaphthochinon hat sich bis jetzt nur in α -Naphthochinonanilid überführen lassen und auch in dieses konnte kein weiterer Anilinrest eingeführt werden. Geht man aber von den Aethern (Aethyl-, Methyl-, Propyläther) aus, so erhält man leicht schon krystallisirende Verbindungen von der allge-

meinen Formel: $C_{10}H_5 \begin{Bmatrix} NHR' \\ NR' \\ O \end{Bmatrix}$, welche mit Säuren gut krystallisirende Salze

liefern und welche sich ebenfalls direkt aus β -Naphthochinon darstellen lassen. Auch diese Reaktion dürfte eine allgemeine sein, worüber Versuche mit den Aethern des Chloroxynaphthochinons und andere analoge Verbindungen entscheiden sollen. Das Dianilid hat augenscheinlich schon Goes (diese Berichte XIII, 123) unter Händen gehabt.

Propyl-, Isopropyläther), welche sehr schöne, gut krystallisirende Körper sind, gelang mir anfangs nicht immer und ausserdem erhielt ich bei zahlreichen Analysen Zahlen, welche Zweifel aufkommen lassen mussten, ob wirklich in den Derivaten 1 Atom Wasserstoff durch ein Alkoholradikal ersetzt sei.

Die Darstellung der Aether wurde zuerst mit Hülfe des Silbersalzes versucht, doch muss hierbei die Anwendung von Jodalkylen vermieden werden, da sehr viel harzige und schmierige Produkte entstehen; die Bromide eignen sich hier viel besser.

Bei Anwendung von Bromäthyl wird indessen stets ein grosser Theil des angewandten Anilids zurückerhalten und gleichzeitig entstehen auch α -Monanilid und β -Dianilid, welche die Reinigung des Aethers sehr erschweren. Bei Weitem besser gelingt die Darstellung des Isopropyläthers, obgleich auch hier die erwähnten Nebenprodukte entstehen.

Später wurde von der Natriumverbindung ausgegangen; die Ausbeute ist ebenfalls wenig befriedigend und Nebenprodukte bilden sich auch hier; bei einigen Versuchen entstand sogar kein Aether, sondern fast ausschliesslich α -Monanilid neben sehr wenig β -Dianilid. Es war dies der Fall, als die Natriumverbindung mit Jodäthyl oder auch Bromäthyl in alkoholischer Lösung einige Stunden auf 100° erhitzt wurde¹⁾.

Zur Darstellung der Aether verfährt man am besten in der Weise, dass eine mit Hülfe von Natrium bereitete alkoholische Lösung des Anilids mit etwas überschüssigem Alkylbromid am Rückflusskühler einige Zeit erwärmt wird. Man setzt dann etwas Natronlauge zu, um das unveränderte Anilid in Lösung zu erhalten, fällt mit Wasser aus und reinigt durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

Methyläther. Aus dem Silbersalz mit Jodmethyl (10 g Salz lieferten 0.6 g Aether). Gelbe Nadeln, in Alkohol und Aether ziemlich löslich; bei 150—151° schmelzend. (Gef.: 77.4) C und 5.31 H; 76.98 C und 5.54 H. Ber.: 77.56 C und 4.94 H.)

Aethyläther. Aus Silbersalz und aus Natriumsalz dargestellt. Krystallisirt in prächtigen, glänzend rothen, durchsichtigen, grossen, monoklinen Prismen oder in dicken, säulenartigen Krystallen. Er löst sich leicht in heissem Alkohol, in Aether, Benzol, Chloroform, weniger in Benzin. Schmelzpunkt 104°. (Gef.: 78.03 C und 6.04 H; 77.13 C und 5.74 H; 77.79 C und 5.43 H; 5.08 und 5.31 N. Ber.: 77.98 C, 5.42 H, 5.05 N.)

¹⁾ Hier muss das Bromäthyl oder Jodäthyl die Veranlassung zur Umlagerung sein; sie findet auch statt, wenn das β -Anilid in alkoholischer Lösung ohne Natrium mit den erwähnten Verbindungen erhitzt wird.

Isopropyläther. Aus dem Silbersalz dargestellt. Bildet wie der Aethyläther grosse, schöne Krystalle von mehr gelber Farbe, löst sich in heissem Alkohol und in Aether leicht auf und schmilzt bei 99—100°. (Gef.: 77.59 und 78.09 C; 6.33 und 6.25 H; 4.95 und 4.92 N. Ber.: 78.35 C, 5.84 H, 4.81 N.)

Propyläther. Aus dem Natriumsalz dargestellt. Gleich fast vollständig dem Aethyläther und schmilzt bei 103—104°. (Gef.: 77.84 C und 6.36 H.)

Versuche, den Benzyläther, sowie Aether mit 2 werthigen Alkoholradikalen darzustellen, sind bis jetzt erfolglos geblieben.

Gegen Alkalilauge sind die Aether sehr beständig, sie verharzen etwas, werden aber nicht verseift, von heisser Essigsäure werden sie leicht gelöst, die Lösung nimmt beim Kochen oder Erhitzen im Wasserbad rasch eine violette Farbe an und enthält jetzt nicht mehr den ursprünglichen Aether, sondern β -Dianilid, das leicht in reinem Zustande erhalten werden kann. Gleichzeitig bildet sich stets etwas α -Monanilid, einmal bildete letzteres auch die Hauptmenge. Von concentrirter Schwefelsäure werden die Aether beim Erwärmen langsam gelöst, beim nachherigen Verdünnen mit Wasser gab der Aethyläther gelbe Nadeln, welche bei 105—106° schmolzen, niemals aber β -Monanilid, während der Isopropyläther unter gleichen Bedingungen stets β -Monanilid lieferte. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure lösen sich die Aether auf, beim Verdünnen mit Wasser lieferte der Aethyläther bei 106° schmelzende Nadeln neben gewöhnlichem Oxynaphtochinon, einmal auch β -Dianilid; der Isopropyläther stets gelbe Nadeln, welche in heissem Wasser löslich waren, bei 111—113° schmolzen und mit Essigsäure und Anilin bei 186° schmelzende, rothe Nadeln (α -Monanilid?) lieferten. Diese durch Spaltung der Aether entstehenden Verbindungen scheinen keine Aether des Oxychinons zu sein. (Der Aethyläther des Oxychinons schmilzt bei 123—124.) Ihre weitere Untersuchung ist bereits in Angriff genommen.

Ausserdem wurde noch die Einwirkung von Salpetersäure, von Brom und von salpetriger Säure auf das β -Monanilid untersucht.

Concentrirte Salpetersäure wirkt nitrirend ein, die Nitrogruppe tritt in den Anilinrest, die Reaction verläuft also ähnlich wie bei dem α -Monanilid. Brom reagirt, je nachdem es bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff oder Essigsäure einwirkt, verschieden. Im ersten Fall entstehen bromreiche Derivate (Additionsprodukte), welche sich schliesslich durch verschiedene Zwischenstufen auf ein Monobromid zurückführen lassen, welches auch direkt aus β -Chinon und *p*-Bromanilin dargestellt werden kann. Im zweiten Fall lassen sich farblose bromreiche Verbindungen erhalten, welche möglicherweise nicht mehr in nahem Zusammenhang mit dem ursprünglichen Anilid stehen. Alle

diese Verbindungen sind genauer untersucht, dürften aber wohl zur Aufklärung über die Natur des β -Anilids wenig beitragen.

Sehr interessante Körper entstehen bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das β -Anilid, über welche ich in der Kürze das Folgende mittheilen will.

Leitet man zu in Alkohol feinvertheiltem β -Anilid salpetrige Säure, so geht das β -Anilid unter dem Einfluss der entstehenden freien Salpetersäure langsam in Lösung; unterbricht man das Einleiten, noch ehe vollständige Lösung erfolgt ist, und lässt in der Kälte stehen, so scheiden sich lange, weisse oder gelblich weisse Nadeln ab, deren Menge aber bei den einzelnen Versuchen sehr variierte. Dieselben Nadeln erhält man, wenn das β -Anilid mit Alkohol übergossen wird, der vorher mit salpetriger Säure gesättigt worden ist; Zusatz von Essigsäure oder auch von Salpetersäure begünstigt in der Regel die Abscheidung. Fährt man aber mit dem Einleiten der salpetrigen Säure fort, so erwärmt sich die Flüssigkeit und geräth ins Kochen, während sich in reichlicher Menge ein rother, krystallinischer Körper abscheidet. Rascher gewinnt man denselben, wenn das β -Anilid mit Essigsäure und Alkohol übergossen wird und dann salpetrige Säure eingeleitet wird. Die so erhaltenen Verbindungen stehen in sehr nahen Beziehungen. Die weisse Verbindung ist wenig beständig; beim Erhitzen verliert sie die Elemente von Alkohol (durch Elementaranalyse nachgewiesen) und geht in die rothe über; dasselbe ist der Fall, wenn sie aus Essigsäure umkrystallisirt wird, es tritt beim Erwärmen sofort Lösung ein und beim Erkalten scheiden sich schöne rothe Nadeln der zweiten Verbindung aus. Aus Alkohol lässt sie sich meistens ohne Veränderung umkrystallisiren, man erhält lange dünne, sehr leichte Nadeln. Gegen Alkali und gegen Reductionsmittel verhält sie sich genau wie die rothe Verbindung. (Gef.: 67.13 C und 5.11 H; 66.49 C und 4.79 H; 66.65 C und 4.53 H; 9.76 N und 9.55 N. Das Material stammt von verschiedenen Darstellungen und war wohl nicht immer frei von der rothen Verbindung.)

Die rothe Verbindung ist sehr beständig, sie löst sich ohne Veränderung in concentrirter Schwefelsäure, sowie in rauchender Salpetersäure. In Alkohol ist sie sehr wenig löslich, ebenso in Benzol, etwas leichter wird sie von heisser Essigsäure gelöst; beim Erkalten einer heissen essigsäuren Lösung scheidet sich die Verbindung in langen rothen Nadeln aus, welche bei etwa 245° zu einer fast schwarzen Flüssigkeit schmelzen. Mit Anilin erhitzt, färbt sich die essigsäure Lösung dunkel und scheidet beim Verdünnen mit Wasser einen dunklen, flockigen Niederschlag aus; mit Chromsäure gekocht, tritt Einwirkung ein, man erhält einen bei 196—197° schmelzenden Körper; mit concentrirter Schwefelsäure und Phenol entsteht eine dunkle Färbung.

Die rothe Verbindung besitzt keine sauren Eigenschaften mehr, von Ammoniak und kohlensaurem Natron wird sie nicht verändert, von Alkali dagegen unter vorheriger momentaner Lösung in einen schön gelben krystallinischen Körper (siehe unten) verwandelt. Reducirende Substanzen führen sie in einen schön blauen Körper über; bei weiterer Reduktion entsteht eine farblose Verbindung, welche sich aber sehr leicht in die blaue verwandelt.

Die Analyse der rothen Verbindung ergab: 69.52 C und 3.52 H; 69.94 C und 3.40 H; 69.70 C und 4.09 H; 10.66 N und 10.76 N.

Die erwähnte blaue Verbindung lässt sich am besten mit Hülfe ihres weiteren Reduktionsproduktes darstellen. Man erwärmt die rothe Verbindung mit Kaliumbisulfit und Wasser bis zur Lösung, filtrirt und säuert mit Schwefelsäure an. Die Flüssigkeit trübt sich sehr bald von ausgeschiedenen blauen Flocken, die durch Auswaschen mit Wasser gereinigt werden können. Getrocknet stellt die Verbindung eine dem Indigo völlig gleichende Masse dar. In Alkohol, Aether, Benzol löst sie sich nur wenig auf; in heisser Essigsäure ist sie leicht löslich; sie zeigt das Verhalten einer sehr schwachen Base, deren Salze wenig beständig zu sein scheinen. Das salzsaure Salz bei Gegenwart von Alkohol mit Salzsäure dargestellt, bildet kleine, dunkle Nadelchen. In essigsaurer Lösung mit Salpetersäure behandelt, geht die Verbindung in einen gelbrothen Körper über, diese Umwandlung erfolgt jedenfalls durch Fortnahme von 2 Wasserstoffatomen. Diese beiden Atome können anscheinend auch durch Säureradiale ersetzt werden; beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht der blaue Körper rasch in Lösung, und Wasser fällt eine helle, krystallinische Substanz.

Diese Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in goldgelben sehr leichten Blättern, welche bei 215° schmelzen, beim Kochen mit Säuren tritt Verseifung ein. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit grauer Farbe, welche durch Zusatz von Wasser in Roth übergeht. Die Analyse der blauen Verbindung ergab: 72.7 C und 4.4 H 72.43 C und 4.05 H; 10.38 N und 10.04 N. Die Acetylverbindung ergab: 70.00 C und 4.24 H; 8.24 N und 8.05 N.

Der gelbrothe Körper, welcher durch Oxydation des blauen entsteht, krystallisirt aus heisser Essigsäure in feinen Blättchen oder Nadeln, welche bisweilen einen Stich ins braune zeigen; er schmilzt bei etwa 275°. Von reducirenden Mitteln wird er wieder in die blaue Verbindung übergeführt, von Alkali in die oben erwähnte gelbe.

Die Analyse ergab: 72.87 C und 3.61 H; 72.82 H und 3.39 H; 10.81 N und 10.99 N.

Was endlich die oben erwähnte bei der Einwirkung von Alkali auf die rothe Substanz entstehende gelbe Verbindung anbetrifft, so

ist dieselbe vorläufig noch wenig untersucht worden. Sie lässt sich am besten aus heissem Alkohol umkrystallisiren und bildet feine, schwefelgelbe Nadelchen, welche bei 217° schmelzen und wie es scheint in keine der vorhergehenden drei Substanzen übergeführt werden können.

Die Analyse ergab: 77.3 C und 3.87 H; 77.67 C und 3.88 H; 77.49 C und 3.87 H; 12.61 und 12.06 N.

Aus den mitgetheilten Analysen der zuletzt erwähnten Verbindungen lassen sich mit Sicherheit keine Formeln ableiten. Legt man 1 Molekül β -Anilid, abgesehen von jeder Konstitutionsformel für dasselbe, zu Grunde, so kann man die Derivate in der folgenden Weise formuliren, doch stimmt die gefundene procentische Zusammensetzung nicht immer ausreichend mit der berechneten.

Die rothe Verbindung entsteht durch Eintritt von 1 NO an Stelle von 1 H = $C_{16}H_{10}(NO)NO_2^1$) und die weisse Verbindung ist nichts anderes, als eine Alkoholverbindung der rothen²⁾. Jene Formel verlangt: 69.06 C; 3.60 H; 10.07 N; eine Verbindung mit 1 Molekül Alkohol 66.67 C; 4.94 H; 8.64 N; mit $\frac{1}{2}$ Molekül Alkohol 67.77 C; 4.32 H; 9.30 N.

Durch Reduktion der NO-Gruppe entsteht die blaue Verbindung = $C_{16}H_{10}(NH_2)NO_2$, deren weitere Reduktion durch den Chinonsauerstoff bedingt sein kann. Die Formel verlangt: 72.72 C; 4.54 H; 10.6 N; eine Monocetylverbindung derselben: 70.66 C; 4.57 H und 9.15 N; eine Diacetylverbindung: 68.9 C; 4.6 H; 8.04 N.

Die aus der blauen Verbindung durch Oxydation entstehende, würde dann der Formel: $C_{16}H_9(NH)NO_2$ entsprechen: 73.28 C; 3.81 H; 10.68 N. Die gelbe Verbindung endlich, welche aus der vorigen, sowie aus der NO-Verbindung entsteht, lässt sich durch die Formel: $C_{16}H_9N_2O$ ausdrücken; sie würde dann aus der ersteren durch Austritt von OH, aus der letzteren von O_2H entstehen. Die Formel verlangt: 78.36 C; 3.67 H und 11.44 N.

Es ist aber auch möglich, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das β -Anilid je 2 Moleküle in Wirkung treten und dass die erhaltenen Körper 4 Atome Stickstoff enthalten und unter sich in ähnlicher Beziehung stehen wie Azoxy-Azo- und Hydrazoverbindungen. Abgesehen von der gelben Verbindung, welche durch Einwirkung von Alkali entsteht, hätte man dann:

$C_{32}H_{20}N_4O_5$	C = 71.11	H = 3.7	N = 10.37
$C_{32}H_{22}N_4O_4$	C = 73.00	H = 4.17	N = 10.64
$C_{32}H_{20}N_4O_4$	C = 73.28	H = 3.81	N = 10.68.

¹⁾ Bei Annahme einer OH-Gruppe im Anilid sollte eine solche Verbindung noch saure Eigenschaften besitzen.

²⁾ Auch mit anderen Alkoholen — Isobutyl-Amylalkohole u. s. w. — schienen Verbindungen zu existiren: die Darstellung ist aber schwierig.

Weitere Versuche werden hoffentlich die Natur dieser Verbindungen aufklären.

β -Naphthochinon-para- und Orthotoluidid.

Wie ich schon früher erwähnte, reagiren die Toluidine auf das β -Chinon genau so wie Anilin. Man erhält die entsprechenden Toluidinverbindungen und auch hier entstehen bei längerer Einwirkung Verbindungen mit 2 Toluidinresten.

Die *p*-Toluidinverbindung ist im Aeusseren nicht von der Anilinverbindung zu unterscheiden, schmilzt aber etwas höher und scheint etwas leichter löslich zu sein. Die Alkalisalze sind leicht löslich. Calcium-, Baryum-, Kupfer-, Blei-, Quecksilber- und Silbersalz sind unlösliche Niederschläge. Der Aethyläther gleicht dem Aether des Anilids, schmilzt aber höher, bei 132—133°.

Gegen Essigsäure verhält sich das Toluidid wie das Anilid; ebenso gegen salpetrige Säure. Bei Gegenwart von Alkohol entsteht die weisse Verbindung, welche hier schöne, glänzende Täfelchen bildet, die leicht in die rothe Verbindung übergehen. Letztere krystallisirt aus Essigsäure in langen rothen Nadeln, welche bei 240—245° unter Aufschäumen schmelzen. Gegen Natronlauge und gegen reducirende Mittel verhält sie sich wie die Anilinverbindung. Das blaue Reduktionsprodukt ist etwas leichter löslich und giebt eine Acetylverbindung, welche bei 190—191° schmilzt, und ein Oxydationsprodukt, dessen Schmelzpunkt bei 260—265° liegt.

Ganz analog ist das Verhalten des *o*-Toluids; die NO-Verbindung ist etwas leichter löslich und bildet nicht die schönen, langen Nadeln und das Reduktionsprodukt ist nicht schön blau, sondern schmutzig violett, verhält sich aber genau wie die entsprechende Para-Verbindung.

Diese Derivate werden jetzt von Herrn Brauns untersucht und werde ich demnächst darüber das Nähere mittheilen.

56. G. Merling: Ueber Tropin.

Zweite Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 15. Februar.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich Versuche beschrieben, welche angestellt waren, um durch Anwendung von A. W. Hofmann's Methode²⁾ Aufschluss über die Constitution des Tropins zu gewinnen. Ich er-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1829.

²⁾ Diese Berichte XIV, 494, 659, 705.