

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

V. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 2. März 1882.)

β -Naphtochinondianilid.

Ein Anilinderivat des β -Naphtochinons, welches der Formel $C_{22}H_{16}N_2O$ entspricht, lässt sich wie ich bereits früher mitgetheilt habe¹⁾, auf verschiedene Weise erhalten. Aus dem β -Chinon kann man es mit Leichtigkeit und in grösserer Menge gewinnen, wenn eine siedend heisse alkoholische Lösung desselben mit überschüssigem Anilin versetzt und einige Zeit gekocht wird; durch Erwärmen des Reaktionsproduktes mit verdünnter Natronlauge wird das Monanilid in Lösung gebracht, und das zurückbleibende Dianilid durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder Benzol gereinigt. Aus dem Monanilid selbst kann man es erhalten, wenn man dasselbe in Essigsäure gelöst mit Anilin erhitzt und dann mit Wasser ausfällt; die Reaktion ist eine glatte. Nicht ganz so leicht bildet es sich, wenn das Monanilid direkt mit Anilin erhitzt wird, noch schwieriger bei Anwendung einer alkoholischen Lösung desselben. Auch aus den Aethern des Monanilids lässt es sich erhalten: in glatter Reaktion, wenn man dieselben mit Anilin erwärmt, neben Monanilid und anderen Produkten, wenn die Aether mit Essigsäure gekocht werden.

Ebenso leicht wie aus dem β -Chinon und dessen Derivaten entsteht das erwähnte Dianilid aus Derivaten des α -Naphtochinons oder aus Verbindungen, die diesen nahe stehen. Aus dem Oxynaphtochinon kann man es mit Hülfe der Alkylverbindungen darstellen; dieselben geben in essigsaurer Lösung mit Anilin erhitzt in glatter Reaction Dianilid; es bildet sich ferner, wenn Oximidonaphtol oder salzsaures Diimidonaphtol in essigsaurer Lösung mit Anilin erhitzt werden und der letztere Körper dürfte wohl der bequemste Ausgangspunkt für das Dianilid und dessen Homologe sein.

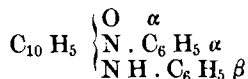
Die Einwirkung von Anilin auf Diimidonaphtol ist übrigens schon von Goës²⁾ studirt worden, welcher das salzsaure Salz direkt mit Anilin erhitzte und so eine Verbindung erhielt, welche ohne Frage mit der von mir dargestellten identisch ist. Die Reaktion verläuft aber ohne Zusatz von Essigsäure bei weitem weniger glatt; Goës hat sogar Schwierigkeiten bei der Reinigung, namentlich der Toluidin-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1493, 1900 und XV 281. S. 1494 steht irrtümlicherweise Trianilid statt Dianilid.

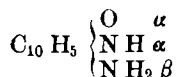
²⁾ Diese Berichte XIII, 123.

verbindungen gehabt, welche sich nur in geringer Menge bildeten und von ihm nicht weiter untersucht worden sind.

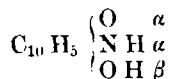
Von der von Graebe und Ludwig für das Diimidonaphtol aufgestellten Formel ausgehend, giebt Goë's dem Dianilid die Formel: $C_{10} H_5 (OH) \left\{ \begin{array}{l} N C_6 H_5 \\ N C_6 H_5 \end{array} \right.$; die oben mitgetheilten Bildungsweisen lassen aber keinen Zweifel darüber, dass in der Verbindung noch ein Chinonsauerstoff enthalten ist und dass dieselbe durch die Formel



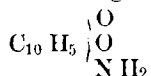
ausgedrückt werden muss.¹⁾ Aus dieser Formel würde dann für das Diimidonaphtol die Formel:



folgern, welche auch Liebermann²⁾ aus anderen Gründen für die richtige hält; für das Oximidonaphtol erscheint dagegen die ältere Formel:



gegenüber der von Liebermann aufgestellten:



wahrscheinlicher, doch lässt auch letztere ohne Weiteres die Bildung des Dianilids verstehen. Die erstere Auffassung stellt das Oximidonaphtol neben das β -Monanilid, die letztere neben das α -Monanilid und dürften einige Versuche wohl entscheiden, nach welcher Richtung Analogie vorhanden ist; in seinem Verhalten gegen Alkalien schliesst sich das Oximidonaphtol entschieden an das β -Monanilid an.

Das β -Naphtochinondianilid ist in kaltem Alkohol schwer löslich, leichter löst es sich in heissem Alkohol, in Benzol oder Toluol. Aus heissem Alkohol werden lange, dunkelrothe Nadeln von schwach metallischem Reflex erhalten; aus Benzol kürzere, dicke Nadeln von mehr dunkler Farbe und schönem Metallglanz. Der Schmelzpunkt liegt bei 179—180° (Goë's 182°). In Essigsäure löst sich das Dianilid unter Bildung eines Acetates mit tief violetter Farbe. Zusatz von

¹⁾ Die Verbindungsweise der beiden Sauerstoffatome in den Chinonen wird durch die gegebenen Formeln nicht berührt; die Formeln tragen aus dem Umstand Rechnung, dass das α -Chinon als eine $\alpha\alpha$, das β -Chinon als eine $\alpha\beta$ -Verbindung anzusehen ist.

²⁾ Diese Berichte 1876, 1779.

Wasser scheidet den grössten Theil des Dianilids aus. In concentrirter **Schwefelsäure** löst es sich ebenfalls mit dunkelvioletter Farbe, die Lösung lässt sich mit Wasser verdünnen, ohne dass Ausscheidung erfolgt.

Das Dianilid ist eine schwache einsäurige Base, deren Salze sich leicht darstellen lassen; dieselben zeichnen sich durch eine goldgrüne bis schwarz violette Farbe und prächtigen Metallglanz aus; in Alkohol sind sie ohne Veränderung löslich und einige lassen sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren, von Wasser werden die meisten in freie Säure und Base zerlegt, bei Gegenwart der betreffenden Säure sind sie beständig. Das salzsaure Salz bildet mit Metallchloriden Doppelsalze, welche sich ebenfalls durch dunkle Farbe und Metallglanz auszeichnen. Die folgenden Verbindungen sind dargestellt und die mit Formel versehenen auch analysirt worden.

Das salzsaure Salz $C_{22}H_{16}N_2O, HCl$ bildet sich beim Lösen des Dianilids in Salzsäure und wird durch Zusatz von Wasser aus der Lösung in compacten, goldgrünen, glänzenden Krystallen oder dünnen Blättchen ausgeschieden; in Alkohol ist es sehr leicht löslich mit tief violetter Farbe; von Wasser wird es zerlegt. Mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid, Zinnchlorid, Platinchlorid, Zinkchlorid bildet es Doppelsalze, welche erhalten werden, wenn die alkoholische Lösung des Dianilids mit Salzsäure und den betreffenden Chloriden versetzt wird; bei vorsichtigem Zusatz von Wasser scheiden sich die Verbindungen dann in schönen Krystallen aus; von viel Wasser werden sie zerlegt. Das Platindoppelsalz: $(C_{22}H_{16}N_2O.HCl)_2, PtCl_4$ bildet kleine in Alkohol unlösliche Nadelchen; das Zinkdoppelsalz $(C_{22}H_{16}N_2O.HCl)_2 ZnCl_2$ breite, schwarzgrüne Blättchen oder compactere Krystalle; in Alkohol ist es unter Zerlegung löslich.

Bromwasserstoffsäures Salz gleicht dem salzsauren und ist ebenfalls in Alkohol leicht löslich.

Jodwasserstoffsäures Salz $C_{22}H_{16}N_2O, HJ$ ist sehr beständig, lässt sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren und bildet compacte, schwarze Nadelchen, den Polyjodiden der Ammoniumbasen ähnlich.

Schwefelsäures Salz $C_{22}H_{16}N_2O, H_2SO_4$ zeigt rothbraunen Metallglanz und lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren, von Wasser wird es langsam zerlegt.

Salpetersäures Salz: breite, schwarzbraune Blättchen, in salpetersäurehaltigem Wasser kaum löslich, in Alkohol löslich.

Das Dianilid ist sehr beständig und wenig reaktionsfähig; beim Kochen mit Alkalien wird es nicht verändert, von alkoholischer Schwefelsäure wird es beim Kochen nur sehr langsam zerlegt; unter den Zersetzungsprodukten lässt sich Oxynaphtochinon (Schmelzpunkt:

190⁰) nachweisen. Concentrirte Salpetersäure, salpetrige Säure, Brom wirken substituierend ein; die entstehenden Verbindungen dürften vorläufig kein Interesse haben und sind deshalb nicht weiter untersucht worden.

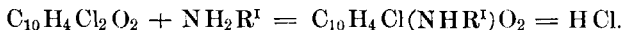
Reducirende Mittel bewirken die Bildung farbloser Verbindungen, dieselben sind aber wenig beständig und röthen sich rasch an der Luft. Durch Zinkstaub wird z. B. die essigsäure Lösung sofort entfärbt, Zutritt von Luft stellt bald die ursprüngliche Farbe wieder her. Mit Zinn und Salzsäure entsteht eine weisse, schwer lösliche Verbindung, welche sich allmählich roth färbt; alkoholisches Schwefelammonium löst das Dianilid zu einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit, durch Wasserzusatz tritt milchige Trübung und Ausscheidung farbloser Krystalle ein; abfiltrirt nehmen dieselben rasch eine rothe Farbe an.

94. A. Plagemann: Ueber die Einwirkung von Aminen auf das Dichlornaphtochinon.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 2. März.)

Diese Versuche wurden — veranlasst durch die Ergebnisse der Untersuchungen von Wülfing und Zincke¹⁾ — in der Hoffnung angestellt, dass es gelingen würde, im Dichlornaphtochinon die zwei Chloratome durch Aminreste zu ersetzen, um so Diaminen und weiter durch Spaltung dieser zu Dioxynaphtochinon zu gelangen, welches aus Dichlornaphtochinon direkt nicht darstellbar ist. Es hat sich diese Vermuthung nicht bestätigt; denn bei allen Versuchen hat es sich gezeigt, dass nur ein Chloratom durch einen Aminrest ersetzt werden kann und dass das zweite Chloratom eines derartigen Austausches nicht fähig ist. Die Reaction verläuft also nach der Gleichung:



Die Einwirkung von primären Aminen verläuft glatt und die entstehenden Verbindungen schliessen sich in ihrem Verhalten im Allgemeinen denen des α -Naphtochinons an.

Die meisten derselben lösen sich in der Kälte in Aetznatron, dem wenige Tropfen Alkohol zugefügt sind, mit tief violetter oder rother Farbe; beim Kochen mit Aetznatron oder mit Säuren werden sie in das bekannte Chloroxynaphtochinon und in die respectiven Amine gespalten:



¹⁾ Diese Berichte XIV, 92 ff.