

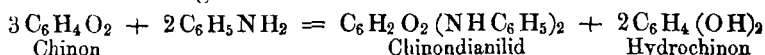
Wie aus dem Nitrosoanilid entsteht auch aus Nitrosotoluid durch Behandlung mit Chromsäure ein gut charakterisirtes Oxydationsprodukt. Das Derivat des Toluids ist ein gelblicher, aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirender Körper, er schmilzt bei 212—214°; von einer näheren Untersuchung dieser Verbindung darf man wohl noch Aufklärung über die Constitution des Nitrosokörpers erwarten.

### 397. A. Hebebrand: Ueber Verbindungen des Benzo- und Toluhydrochinons mit Aminen und über Verbindungen der Chinone mit Nitrilaninen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

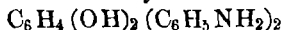
(Eingegangen am 12. August.)

Gelegentlich der Darstellung des Chinondianilids, welches nach der Gleichung



entsteht, wurde in der Mutterlauge, welche das Hydrochinon<sup>1)</sup> enthalten musste (A. W. Hofmann), eine in grossen, glimmerähnlichen Blättern krystallisirende Verbindung gefunden. Diese schmilzt bei 89—90°, ist in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Die wässrige Lösung des Körpers wird leicht, schon durch den Sauerstoff der Luft, zu Chinondianilid oxydirt. Beim Liegen an der Luft verwittert der Körper unter Abgabe von Anilin. Durch Kochen mit Benzol wird die Verbindung zersetzt, und man erhält das in kleinen, weissen Nadeln krystallisirende, bei 169° schmelzende Hydrochinon.

Aus salzsaurer Lösung wird die Verbindung durch Natronlauge wieder ausgefällt. Durch die Analyse wurde die Formel



festgestellt.

	Gefunden	Berechnet
C	72.44	72.96 pCt.
H	7.08	6.75 »
N	9.94	9.46 »

Die aus dem Verhalten und der Analyse sich ergebende Ansicht, dass eine Additionsverbindung, gewissermaassen ein Anilinsalz des Hydrochinons, vorliege, wird bewiesen durch die Bildung derselben Verbindung beim Kochen von Hydrochinon und Anilin in wässriger Lösung.

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1863, 415.

Die entsprechende Paratoluidinverbindung, direkt aus Hydrochinon dargestellt, ist der Anilinverbindung ganz ähnlich, schmilzt bei 95—98°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4(OH)_2(C_7H_7NH_2)_2$
C	73.96	74.07 pCt.
H	7.92	7.41 »
N	8.94	8.64 »

Die Orthotoluidinverbindung konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden, da sich ihre Lösungen sehr schnell an der Luft oxydiren. Naphtylamin verhält sich wie Orthotoluidin.

Die Beobachtung dieser Verbindungen des Hydrochinons wurde Veranlassung auch andere Phenole auf eine gleiche Eigenschaft zu prüfen. Versuche mit Phenol, Resorcin und Pyrogallol ergaben negative Resultate, nur das dem Benzohydrochinon nahe stehende Toluhydrochinon gab entsprechende Verbindungen; es scheinen daher nur Paradihydroxyderivate befähigt zu sein solche gut charakterisirte Salze mit aromatischen Aminen zu bilden. Indess konnten entsprechende Verbindungen mit Thymhydrochinon noch nicht erhalten werden.

Toluhydrochinonanilin schmilzt bei 82—85° und bildet, aus Wasser krystallisirt, kleine weisse Blättchen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	72.81	73.55 pCt.
H	7.33	7.10 »
N	9.57	9.03 »

Toluhydrochinonparatoluidin schmilzt bei 90° und bildet perlmutterglänzende Blättchen.

Versuche, das Chinondianilid zu nitriren, führten nicht zu einheitlichen Körpern, und eine Trennung derselben wollte noch nicht gelingen. Das Reaktionsprodukt war theilweise in Alkali löslich, beim Kochen mit Alkalien fand Spaltung statt; es entstanden dabei Ortho- und Paranitranilin.

Die Einwirkung von Nitranilinen auf Chinone, welche untersucht wurde in der Erwartung, dass dabei auch Aufklärung über die durch direkte Nitration entstehenden Körper gebracht wurde, führte zu folgenden interessanten Additionsprodukten, Nitranilinchinonen.

#### Chinon und Paranitranilin.

Bringt man heisse concentrirte alkoholische Lösungen des Benzo- chinons und Paranitranilins zusammen und lässt erkalten, so scheiden sich dunkelrothe, kompakte, grosse Krystalle aus. Diese schmelzen

bei 115—120°; sie riechen stark nach Chinon und werden beim Liegen an der Luft trübe und gelblich. Beim Erhitzen sublimiren Chinon und Paranitranilin, auch beim Kochen mit Wasser findet Spaltung in die Componenten statt.

Die Körper, welche einheitlich aussahen und immer zwischen 115 und 120° schmolzen, zeigten verschiedene Zusammensetzung je nach dem Mengenverhältniss, in welchem die Substanzen zusammengebracht wurden. Als 1 Molekül Chinon mit 1 Molekül Nitranilin genommen wurde, gab das Produkt, welches theils mehrfach umkrystallisirt worden war, bei der Analyse im Mittel folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4O_2, C_6H_4NO_2NH_2$
C	58.57	58.54 pCt.
H	4.59	4.06 »
N	11.54	11.38 »

Das aus 1 Molekül Chinon und 2 Molekülen Nitranilin erhaltene Produkt zeigte nicht immer dieselbe Zusammensetzung. In einem Fall wurden für die Formel  $C_6H_4O_2, C_6H_3NH_2NO_2$  stimmende Zahlen erhalten: C 58.44; H 4.61; N 11.40, 11.47. Ein anderes Produkt zeigte die Zusammensetzung C 56.42 pCt.; H 4.38 pCt.; N 13.0, 13.10 pCt., welche annähernd für die Verbindung  $2C_6H_4O_2, 3C_6H_4NO_2NH_2$  stimmt, welche C 57.14 pCt.; H 4.12 pCt.; N 13.33 pCt. verlangt.

Ganz andere Beobachtungen macht man, wenn Chinon und Paranitranilin mit verdünnter Essigsäure, Eisessig oder auch längere Zeit mit Alkohol gekocht worden. Neben einem in grosser Menge entstehenden, unlöslichen, braunen, aus kleinen Nadeln bestehenden Körper, einem dem Dianilid entsprechendem Dinitranilid, entstehen glänzende, röthlich violette Krystallblättchen. Durch Kochen mit Wasser werden sie von dem Dinitranilid getrennt, sie schmelzen bei 183°.

Diese Verbindung ist besonders interessant durch ihre sauren Eigenschaften, sie ist in Alkalien löslich und wird durch Säuren wieder unverändert ausgeschieden; beim Kochen mit starken Säuren wird sie nicht zersetzt. Durch Oxydation entsteht aus ihr Chinon.

Bei der Darstellung dieser Verbindung beobachtet man das Auftreten der charakteristischen, dunkeln Nadeln des Chinhydrons, wenn man Chinon im Ueberschuss anwendet. Ob Chinhydron bei der Entstehung des zuletzt erwähnten sauren Körpers eine Rolle spielt, konnte noch nicht entschieden werden, auch gaben die Analysen noch keine Anhaltspunkte.

## Chinon und Orthonitranilin.

Die Additionsverbindungen des Orthonitranilins sind beständiger und schöner, als die der Paraverbindung; sie bilden sich sowohl in alkoholischer als essigsaurer Lösung, am leichtesten in Benzol. Auch hier erhält man nach der Menge des angewendeten Nitranilins verschieden zusammengesetzte Körper, welche jedoch in ihren äusseren Eigenschaften sich nicht unterscheiden und auch den gleichen Schmelzpunkt  $94-97^{\circ}$  zeigen. Es sind grosse, rothe, stark nach Chinon riechende Krystalle, welche sich wie die Paraverbindung beim Sublimiren und Kochen mit Wasser zersetzen.

1 Molekül Chinon und 1 Molekül Orthonitranilin gaben ein Produkt, welches 12.35 und 12.40 pCt. Stickstoff enthält.

Dagegen lieferte 1 Molekül Chinon mit 2 und 3 Molekülen Orthonitranilin die Verbindung  $C_6H_4O_2, 2C_6H_4NO_2NH_2$ , welche C 56.25 pCt.; H 4.16 pCt.; N 14.58 pCt. erfordert. Gefunden wurden C 56.00 und 56.43 pCt.; H 4.53, 4.07 pCt.; N 14.63, 14.16 pCt.

Aus diesen Additionsprodukten entsteht beim Kochen mit Eisessig das Dinitranilid, ein schöner in braunrothen Nadeln krystallisirender Körper. Ein der oben erwähnten, aus Paranitranilin erhaltenen, sauren Verbindung analoges Produkt wurde mit Orthonitranilin nicht erhalten.

## Chinon und Metanitranilin.

Metanitranilin giebt mit Chinon das der Anilinverbindung entsprechende Chinondimetanitranylid, gelbbraune Nadelchen, aber keine Additionsverbindung.

Toluchinon wie Benzochinon mit den Nitranilinen behandelt, lieferte nur mit Orthonitranilin, welches auch mit Benzochinon am leichtesten zusammen tritt, ein Additionsprodukt, welches den oben beschriebenen ganz ähnlich ist; es schmilzt bei  $37^{\circ}$ .

Die vorstehend erwähnten Nitranilinchinone sind dem von Wichelhaus<sup>1)</sup> entdeckten Phenochinon, welches nach den Untersuchungen von Nietzki<sup>2)</sup> und Hesse<sup>3)</sup> auch ein sogenanntes Additionsprodukt ist, sowohl in den äusseren Eigenschaften, als im Verhalten ganz ähnlich, und es kann kein Zweifel sein, dass sie mit jenem in dieselbe Classe von Verbindungen gehören.

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 248, 846.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 1979.

<sup>3)</sup> Ann. 200, 232.