

während Brigel kein Benzil aufgefunden hat. In welcher Beziehung diese beiden Körper stehen, ist noch nicht ermittelt, ich vermute, dass beide durch dieselbe Formel ausgedrückt werden müssen und in einem ähnlichen Verhältniss zu einander stehen wie Hydro- und Isohydrobenzoin:

**182. A. Flagemann: Ueber Chlornaphtochinon-nitroso-anilid und Oxynaphtochinonanilid.**

[Aus dem chemischen Institute zu Marburg.]

(Eingegangen am 11. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten XV, 484, habe ich verschiedene Derivate beschrieben, welche durch Einwirkung von Aminen auf das bekannte Dichlornaphtochinon dargestellt worden waren. Eingehend wurde das Anilid,  $C_{10}H_4O_2Cl.NH.C_6H_5$ , untersucht, von dem ich das Nitro- und das Bromderivat dargestellt und beschrieben habe. Ersteres bildet sich auch leicht bei Einwirkung von salpetriger Säure und nur unter Einhaltung besonderer Bedingungen kann man eine Nitrosoverbindung erhalten. Ich habe diese letztere schon kurz erwähnt, aber erst jetzt genauer untersucht und sehr bemerkenswerthe Eigenschaften gefunden, welche mich veranlassen, nochmals auf diese Verbindung zurückzukommen.

Man erhält die Nitrosoverbindung des Chlornaphtochinonanilids, wenn man einen langsamen Strom von salpetriger Säure (aus  $As_2O_3$  und  $HNO_3$  entwickelt) auf das in wenig Eisessig suspendirte Anilid einwirken lässt. Das rothe Anilid verschwindet allmählich und an die Stelle tritt ein gelber, krystallinischer Körper, während sich die Flüssigkeit gleichzeitig schwach erwärmt. Es ist wichtig, dass die Temperatur nicht zu hoch steigt und dass das Einleiten der salpetrigen Säure rechtzeitig unterbrochen wird, anderenfalls bildet sich stets das Nitroderivat.

Nach beendeter Reaktion wird sofort mit kaltem Wasser verdünnt, abfiltrirt, ausgewaschen, ausgepresst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die so dargestellte Verbindung ist in heissem Eisessig löslich, sie krystallisirt aber aus diesen Lösungsmitteln nicht unverändert heraus, sondern es scheidet sich die charakteristische, sehr schwer lösliche Nitroverbindung ab. Aus einem Gemisch von Benzol und Benzin lässt sie sich dagegen, wenn vorsichtig operirt wird, unverändert umkrystallisiren. Man erhält gelbe, breite Nadeln oder Blätter,

welche bei 126° schmelzen und in Benzol leicht, in Benzin schwer löslich sind.

Die Analyse ergab

	I.	II.	III.
C	60.99	61.24	
H	3.33	3.16	
N			8.93

Danach muss bei der Einwirkung der salpetrigen Säure 1 At. Wasserstoff durch die Nitrosogruppe ersetzt worden sein, eine derartige Verbindung würde verlangen: 61.46 C, 2.88 H und 8.96 N.

Der leichte Uebergang in die Nitroverbindung würde dann weiter zu der Formel



führen, da ja nachgewiesen ist, dass die Nitrogruppe sich im Anilinrest befindet.

Die Nitrosoverbindung zeigt aber ein so eigenthümliches Verhalten, dass diese Formel kaum zulässig erscheinen dürfte. Erhitzt man dieselbe mit verdünntem Alkali, so geht sie mit röthlich brauner Farbe in Lösung, während sich gleichzeitig ein Geruch nach Cyanphenyl, welcher weniger stark bei sehr vielen Umsetzungen der Chinonamine auftritt, in intensiver Weise bemerkbar macht. Säuert man die alkalische Flüssigkeit an, so entweichen in Menge rothe Dämpfe von salpetriger Säure und es scheidet sich ein gelblich weisser, sehr rasch tief blau werdender Niederschlag in reichlicher Menge ab. Derselbe kann aus heissem Alkohol oder heisser Essigsäure umkrystallisirt werden; er ist chlorfrei und bei der Analyse wurde gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	71.5	72.4	71.45		
H	4.84	4.5	4.7		
N				6.08	5.64

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel eines Oxynaphtochinonanilids:  $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})\text{O}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$ , welche verlangt:

C	72.45	H	4.15	N	5.28
---	-------	---	------	---	------

und sprechen die Eigenschaften der Verbindung in der That für ein derartiges Derivat.

Das Oxynaphtochinonanilid krystallisirt aus Alkohol oder Eissessig in tief indigoblauen metallisch glänzenden Nadelchen, welche bei 210° schmelzen. Es besitzt noch schwach saure Eigenschaften, löst sich in verdünntem Alkali, in verdünntem Ammoniak und bildet mit den schweren Metallen unlösliche Salze, welche durch Wechselersetzung aus dem Ammoniumsalz erhalten werden können. Das Baryumsalz ist violett und löst sich in viel Wasser, das Sil-

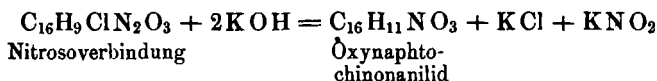
bersalz ist wenig beständig, es zersetzt sich sehr leicht unter Abscheidung von metallischem Silber.

Essigsäureanhydrid löst die Verbindung mit brauner Farbe, die entstandenen Acetylverbindungen konnten aber nicht in hinreichend reinem Zustand erhalten werden.

Phosphorpentachlorid wirkt ein, doch konnte eine charakteristische Verbindung, es hätte Chlornaphtochinonanilid entstehen können, nicht erhalten werden.

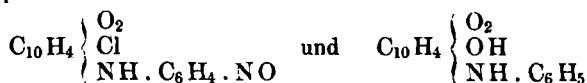
Beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure wird die Verbindung zersetzt, es spaltet sich Anilin ab und es sollte demnach, allen Analogien zufolge, ein Dioxynaphtochinon entstehen. Schüttelt man die saure, mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit Aether aus, so hinterbleibt beim Verdunsten des letzteren ein brauner Rückstand, in Alkalien mit blaurother Farbe leicht löslich, welcher wahrscheinlich diese Verbindung enthält; es ist mir aber bei den geringen zur Verfügung stehenden Quantitäten nicht gelungen, eine krystallisirende Verbindung zu erhalten.

Was endlich die Bildung des Oxynaphtochinonanilids aus dem Nitrosoderivat anbetrifft, so lässt sich dieselbe durch die Gleichung:



ausdrücken, d. h. das Chloratom wird durch die Hydroxylgruppe und die Nitrogruppe durch 1 At. Wasserstoff ersetzt.

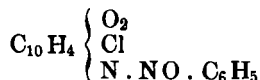
Die Beziehungen beider Verbindungen würden dann durch die Formeln:



wiedergegeben werden können.

Diese Auffassung erklärt ohne Weiteres die Bildung des Nitrosoderivates aus der Nitrosoverbindung, in keiner Weise aber den Austausch der Nitrosogruppe gegen Wasserstoff sowie die leichte Ersetzbarkeit des Chlors durch Hydroxyl und die feste Bindung des Anilinrestes, da bei sämtlichen Aminderivaten des Chlornaphtochinons gerade das Umgekehrte stattfindet.

Am wahrscheinlichsten dürfte für die Nitrosoverbindung noch die Formel:



sein, der Eintritt der Nitrosogruppe in das Imid kann den Austausch des Anilinrestes verhindern und dadurch das Chlor der Einwirkung des Alkalis zugänglicher machen, die Nitrosogruppe könnte dann

durch das Alkali eliminirt werden, doch tritt diese Reaktion möglicherweise erst beim Ansäuern ein, wofür das Auftreten des gelblich weissen Körpers spricht, welche sich in das Oxynaphtochinonanilid verwandelt. Selbstverständlich muss, wenn obige Formel die richtige ist, beim Uebergang in die Nitroverbindung eine Verschiebung der Nitrosogruppe stattfinden.

### 183. H. Schulz: Ueber Oxythymochinon aus der Dimethylaminverbindung des Thymochinons.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 11. April.)

Ueber das Oxythymochinon liegen zur Zeit noch sehr widersprechende Angaben vor. Carstanjen<sup>1)</sup>, welcher dasselbe zuerst aus unreinem Bromthymochinon darstellte, giebt den Schmelzpunkt zu 187° an; später<sup>2)</sup> stellte er es in grösserer Menge aus Diamidothymol dar und glaubte auf diesem Wege zwei isomere Oxythymochinone erhalten zu haben, deren Trennung durch Sublimation erfolgte. Die  $\alpha$ -Verbindung wird als rothe Nadeln von 183—221° Schmelzpunkt, die  $\beta$ -Verbindung als hellorangefarbene Nadeln von 165—175° Schmelzpunkt beschrieben.

Eine grosse Rolle spielt das Oxythymochinon in der zwischen Ladenburg und Liebermann geführten Discussion über die symmetrisch gebundenen Wasserstoffatome des Benzols. Ladenburg<sup>3)</sup> erhielt es zuerst nach der Methode von Carstanjen aus Diamidothymol und aus Bromthymochinon und beobachtete den Schmelzpunkt 173—174°, später wurde es aus dem Aethyläther des Diamidothymols und aus Dinitrochlorcymol dargestellt und der Schmelzpunkt zu 169 bis 172° resp. 172° beobachtet.

Liebermann<sup>4)</sup> ging ebenfalls vom Diamidothymol aus, welches er sowohl aus dem Nitrosothymol als auch aus Thymolsulfosäure (in beiden Fällen durch die Dinitroverbindung) darstellte. Der Schmelzpunkt wurde anfangs zu 183—185°, später jedoch bedeutend niedriger bis zu 169—171° beobachtet und ist Liebermann der Meinung, dass der wahre Schmelzpunkt des Oxythymochinons noch nicht festgestellt sei und die Inconstanz desselben möglicherweise von einer

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. (2) 3, 50.

<sup>2)</sup> Ebend. (2) 15, 398.

<sup>3)</sup> Diese Berichte X, 49 und 1218.

<sup>4)</sup> Diese Berichte X, 77 und 611.