

und Entweichen von Salzsäure in reichlichem Maasse absorbirt wurde. Nachdem sich die vom Chlorgas gelb gefärbte Flüssigkeit abgekühlt hatte, wurde sie der fraktionirten Destillation unterworfen, wobei die Hauptmenge zwischen 245—255<sup>0</sup> überging. Die davon ausgeführten Analysen stimmten auf ein Gemenge von Mono- und Dichlordiäthylacetessigester. Durch Einleiten von Chlor in erhitzten Diäthylacetessigester soll nun die Dichlorverbindung, durch Vermischen mit der berechneten Menge Sulfurylchlorür die Monochlorverbindung rein dargestellt werden.

### 297. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Aminen auf Chinone.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 28. Juni.)

Siebente Mittheilung.

Benzochinon von A. Hebebrand und Th. Zincke.

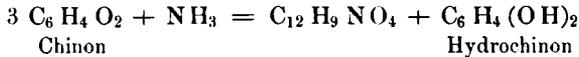
Wir haben uns zunächst auf die Untersuchung der Einwirkung von Ammoniak, von Anilin und dessen Homologen beschränkt<sup>1)</sup>. Nach den bei anderen Chinonen gemachten Erfahrungen liess die erste Reaktion keine Resultate erwarten, doch schien es uns angemessen, die älteren Angaben von Wosskresensky zu prüfen resp. richtig zu stellen. Die Einwirkung von Anilin hat A. W. Hofmann bereits 1863 untersucht; er hat ein Dianilid erhalten und kann zur Zeit kein Zweifel über die Richtigkeit der von ihm gegebenen Formel bestehen; die später von Wichelhaus in Vorschlag gebrachte entspricht nicht der Zusammensetzung des Körpers.

Wir haben die Untersuchung dieser letzteren Verbindung in der Hoffnung unternommen, dass es gelingen würde, dieselbe in Oxyderivate des Benzochinons überzuführen, sowie daraus mit Hilfe von salpetriger Säure ähnliche Verbindungen zu gewinnen wie aus dem Anilid des  $\beta$ -Naphtochinons.

Einwirkung von Ammoniak auf Chinon. Dieselbe führt nicht zu Körpern, welche man mit Sicherheit als einheitliche Verbindungen ansprechen kann, doch berechnen sich aus den Analysen verhältnissmässig einfache Formeln.

<sup>1)</sup> Weitere Versuche sind mit den Amidophenolen angestellt worden, welche interessante Resultate ergeben haben. Das *o*-Amidophenol wird von Benzochinon zu einem basischen Körper von der Formel:  $C_{12}H_{10}N_2O_2$  oxydirt, während das *p*-Amidophenol sich genau wie Anilin verhält und ein Dioxyanilidobenzochinon lieferte. Wir werden demnächst über diese Verbindungen das Nähere mittheilen.

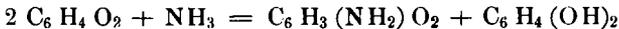
Wirkt trockenes Ammoniak auf reines trockenes Chinon ein, so erhält man neben Chinhydron und Hydrochinon einen schwarzen, scheinbar krystallinischen Körper. Derselbe löst sich in heisser Essigsäure, lässt sich aber nicht umkrystallisiren, mit Alkalien gekocht giebt er Ammoniak ab. Als Mittel verschiedener Analysen wurde gefunden: 63.24 pCt. C, 4.14 pCt. H und 5.87 pCt. N, woraus sich die Formel  $C_{12}H_9NO_4$  berechnen lässt<sup>1)</sup>, welche 62.63 pCt. C, 3.90 pCt. H und 6.06 pCt. N verlangt, und würde die Einwirkung dann nach der Gleichung:



verlaufen sein.

Irgend welche gut charakterisirten Verbindungen liessen sich aus dem Körper nicht darstellen.

Lässt man die Einwirkung von Ammoniak in wasserfreiem Aether oder in Chloroform vor sich gehen, so entsteht neben Hydrochinon und Chinhydron ein brauner amorpher Körper, welcher dem vorhin erwähnten in seinen Eigenschaften gleicht, aber eine andere Zusammensetzung besitzt. Im Mittel wurden gefunden 58.28 pCt. C, 4.49 pCt. H und 11.79 pCt. N, woraus sich die Formel  $C_6H_5NO_2$  oder  $(C_6H_3(NH_2)O_2)$  berechnet, welche verlangt 58.53 pCt. C, 4.06 pCt. H und 11.38 pCt. N. Die Reaktion könnte also nach der Gleichung:



vor sich gegangen sein, doch ist es wenig wahrscheinlich, dass eine so einfache Verbindung vorliegt; das Molekulargewicht wird sowohl hier wie bei der vorhergehenden ein bedeutend grösseres sein.

Alle Versuche, welche wir angestellt haben, um über die Natur dieser Verbindung in's Reine zu kommen, blieben erfolglos; aus den Analysen und dem sonstigen Verhalten darf aber gefolgert werden, dass ein Chinonimid  $C_6H_4 \begin{matrix} O \\ \text{NH} \end{matrix}$  bei obigen Reaktionen nicht entsteht.

Einwirkung von Anilin. In glatter Reaktion entsteht hier das Dianilido-Chinon  $C_6H_2 \begin{matrix} O_2 \\ \text{(NH} \cdot C_6H_5)_2 \end{matrix}$ . Dasselbe ist in heissem Alkohol fast unlöslich und lässt sich nur aus sehr viel heissem Eisessig oder aus Anilin umkrystallisiren. Es bildet kleine, bläulich-violette Blättchen, schmilzt nicht, lässt sich aber in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Es besitzt keine basischen Eigenschaften.

Von salpetriger Säure wird das Dianilid, wenn es in Alkohol suspendirt ist, nicht angegriffen, wohl aber bei Gegenwart von Essigsäure, es geht dann nach und nach in einen rothgelben Körper über,

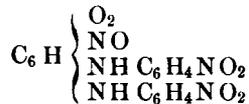
<sup>1)</sup> Unter der Voraussetzung, dass kleine Quantitäten eines stickstofffreien Körpers den Gehalt an Kohlenstoff erhöht haben.

der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln kaum löslich ist und sich nur aus viel heisser Essigsäure umkrystallisiren lässt. Er schmilzt dann bei etwa 245°, ist aber noch keine einheitliche Substanz, sondern enthält wahrscheinlich etwas unverändertes Dinitranilid. Reiner erhält man die Verbindung, wenn die Einwirkung der salpetrigen Säure in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Salpetersäure vor sich geht, man erhält ihn dann in rein gelben, glänzenden Blättchen.

Die Analysen ergaben für verschiedene Präparate nicht ganz übereinstimmende Resultate; bei einem sehr reinen Produkt wurden erhalten:

C 53.72	H 2.86	N 18.1 pCt. und
C 53.5	H 2.65	N 17.80 »

Hieraus berechnet sich als wahrscheinlichste Formel:



welche 52.8 pCt. C, 2.7 pCt. H und 17.1 pCt. N verlangt. Diese Formel steht mit dem Verhalten der Verbindung nicht im Widerspruch.

In Ammoniak, kohlensaurem Natron, Natronlauge sind die erwähnten Verbindungen löslich, indem Zersetzung unter Abspaltung von *o*- und *p*-Nitranilin eintritt. Bei Anwendung von Natronlauge erhält man das Natronsalz des entstehenden Zersetzungsproduktes in Form eines gelben, aus gallertartigen Flocken bestehenden Niederschlages. Zersetzt man dasselbe durch Salzsäure, so erhält man einen gelben Niederschlag, der beim Trocknen missfarbig wird; er enthält 19.67 pCt. N.

Es liegt hier ohne Frage ein eigenthümliches Derivat des Chinons vor, doch ist es uns nicht gelungen, dasselbe in brauchbare Form zu bringen.

Einwirkung von Nitranilinen. Dieselbe wurde untersucht, weil wir hofften, von den Nitraniliden des Chinons ausgehend, die vorhin erwähnten Körper leichter zu erhalten. Diese Voraussetzung ist nicht eingetroffen, die Dinitranilide des Chinons, welche sehr leicht entstehen<sup>1)</sup>, werden von salpetriger Säure nicht verändert, doch lässt sich aus der Orthonitranilinverbindung mit Hülfe von Salpetersäure in essigsaurer Lösung ein Dinitroanilidodinitrochinon gewinnen, welches in seinem Verhalten den oben erwähnten Verbindungen gleicht, durch Alkalien und Ammoniak ähnlich verändert wird, aber auch hier ist es nicht geglückt, das an Natron gebundene Zersetzungsprodukt in ausreichender Menge zu erhalten. Der gelbe, mit Basen Salze bildende

<sup>1)</sup> Ueber die eigenthümlichen Additionsprodukte, welche bei dieser Gelegenheit beobachtet wurden, ist schon früher von Hebebrand berichtet worden.

Körper, welchen wir erhielten, gab bei der Analyse 18.04 pCt. N. Weitere Versuche sind vorläufig aufgegeben worden.

Einwirkung von *p*- und *o*-Toluidinen. Die entstehenden Verbindungen sind ganz der Anilinverbindung analog; sie entsprechen der Formel:  $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ (NH \cdot C_7H_7)_2 \end{array} \right.$ ; die Paraverbindung ist sehr schwer löslich; die Orthoverbindung löst sich etwas leichter und schmilzt ohne sich zu zersetzen.

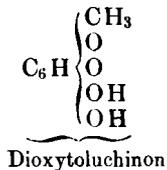
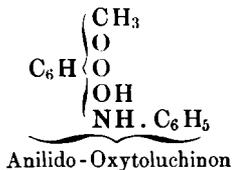
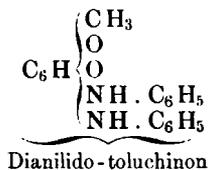
Sowohl mit den Anilin- als auch mit den Toluidinverbindungen sind Spaltungsversuche ausgeführt worden, um zu Oxybenzochinon zu gelangen. Die Resultate waren negativ, doch scheint es mit dem in der folgenden Abhandlung erwähnten Trianilid möglich zu sein zu derartigen Derivaten des Benzochinons zu gelangen.

#### Toluchinon von D. v. Hagen und Th. Zincke.

Das Toluchinon, welches leicht und in grösserer Menge nach der Methode von Nietzky aus dem rohen flüssigen Toluidin gewonnen werden kann, verhält sich Aminem gegenüber dem Benzochinon ziemlich gleich; die entstehenden Verbindungen lassen sich aber leicht weiter umwandeln und haben wir eine ganze Reihe von Anilinderivaten des Toluchinons darstellen können.

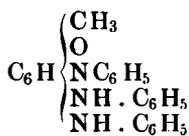
In alkoholischer Lösung entsteht mit Anilin das der Benzochinonverbindung entsprechende Dianilidoderivat  $C_6H \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ O_2 \\ NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{array} \right.$  neben kleinen Mengen eines Monoanilids; in essigsaurer Lösung bildet sich dagegen vorzugsweise ein Trianilid,  $C_6H \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ O \\ N C_6H_5 \\ (NH \cdot C_6H_5)_2 \end{array} \right.$ , neben kleineren Mengen von Dianilid und etwas Monanilid.

Die Dianilidoverbindung lässt sich in ein Anilido-Oxytoluchinon und weiter in Dioxytoluchinon überführen. Die Beziehungen dieser drei Körper werden durch die folgenden Formeln ausgedrückt:

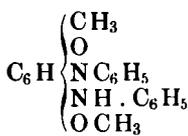


Das Trianilid oder Dianilido-toluchinonanilid erleidet ebenfalls leicht in saurer alkoholischer Lösung Spaltung, es wird ein Anilinrest ( $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ) abgespalten, derselbe aber nicht durch Hydroxyl, sondern durch Alkyloxyl —  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$  u. s. w., je nach dem angewandten Alkohol — ersetzt. Diese Verbindung geht bei weiterer Einwirkung unter Abspaltung des Alkyls in die Hydroxylverbindung über, letztere lässt sich dann weiter in das schon erwähnte Anilido-oxytoluchinon und schliesslich in Dioxytoluchinon überführen.

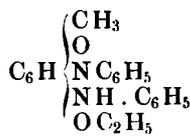
Die folgenden Formeln geben eine Uebersicht dieser Verbindungen und Uebergänge <sup>1)</sup>:



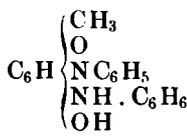
Dianilido-toluchinon-Anilid



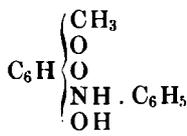
Anilido-methoxytoluchinon-Anilid



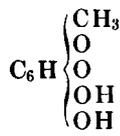
Anilido-aethoxytoluchinon-Anilid



Anilido-oxytoluchinon-Anilid



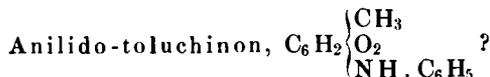
Anilido-oxytoluchinon



Dioxytoluchinon



Schmilzt bei 232—233°, ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, in siedendem wenig löslich; beim Erkalten scheidet es sich aus der heissen alkoholischen Lösung in bräunlichgelben Nadelchen aus. Leichter ist es in heissem Eisessig löslich, aus dem es in braunen verfilzten Nadeln krystallisiert. Es besitzt keine hervortretenden basischen Eigenschaften und konnten Salze nicht erhalten werden. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit blutrother Farbe auf, Wasser fällt es aus dieser Lösung unverändert aus.



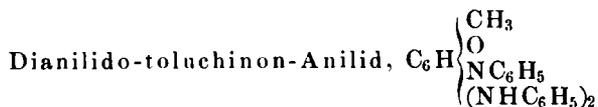
Entsteht in kleiner Menge neben dem Di- und Trianilid. Es ist in kaltem Alkohol leicht löslich und wird am besten durch Um-

<sup>1)</sup> Eine einfache rationelle Nomenclatur der Aminderivate der Chinone ist schwer durchzuführen. Bei der angenommenen Bezeichnung ist ein Unterschied zwischen dem Aminrest, der ein Wasserstoffatom des Chinons, und dem der Chinonsauerstoff ersetzt, gemacht worden.

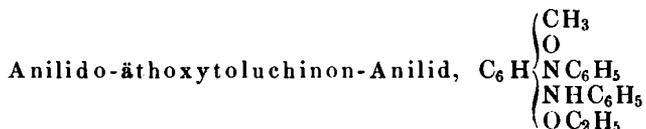
krystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Rothe, glänzende Nadelchen, welche bei 144—145° schmelzen, ohne basische Eigenschaften, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich. In alkoholischer Lösung wird es durch Schwefelsäure leicht zerlegt, es entsteht ein nach Chinon riechender Körper (Oxytoluchinon?).



Entsteht aus der Dianilidoverbindung durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure (20procentige). Krystallisirt aus Alkohol oder aus Eisessig in tiefblauen glänzenden Nadeln, welche sich bei 250° zersetzen. Mit Basen bildet es Salze; Natrium- und Kaliumsalz sind in Wasser löslich, Baryumsalz, Kupfersalz, Silbersalz sind unlöslich. Eine Alkylverbindung konnte nicht erhalten werden, ebenso wenig eine Acetylverbindung.



Bildet sich bei der Einwirkung von Anilin auf Toluchinon in alkoholisch-essigsaurer Lösung. Von dem gleichzeitig in geringerer Menge entstehenden Dianilidochinon wird es durch Lösen in möglichst wenig alkoholischer Salzsäure und Ausfällen mit Ammoniak getrennt. Dunkelbraune breite Blätter mit bläulichem Schimmer, ziemlich leicht in heissem Alkohol und in heisser Essigsäure löslich; schmilzt bei 167°. Mit Säuren bildet es gut charakterisirte Salze, welche sich aus Alkohol umkrystallisiren lassen und in Wasser meistens sehr schwer löslich sind. Das jodwasserstoffsaurer Salz bildet bräunliche, harte, schöne glänzende Krystalle. Das bromwasserstoffsaurer Salz dunkelgrüne Nadeln von starkem Metallglanz. Das Platindoppelsalz entspricht der Formel  $(C_{25}H_{21}N_3OHCl)_2PtCl_4$  und krystallisirt in kleinen dunklen Prismen von starkem Metallglanz.



Entsteht neben dem Anilido-oxychinon-Anilid aus dem Trianilid durch Behandeln mit 30—40 procentiger alkoholischer Schwefelsäure in der Wärme. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Abfiltriren der ausgeschiedenen Oxyverbindung fällt man die tief blaue Lösung mit

Ammoniak und krystallisirt den rothen Niederschlag aus Alkohol um. Rothe, seidenglänzende Nadeln, in Alkohol leicht löslich, bei 115—116° schmelzend. Ziemlich starke Base, in verdünnten Säuren mit tief blauer Farbe löslich, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner; die Salze sind in alkoholischer Lösung, sowie in saurer, wässriger Lösung beständig, werden aber durch viel Wasser zersetzt. Das jodwasserstoffsäure Salz krystallisirt aus Alkohol in tiefblauen, metallglänzenden Blättchen, in Wasser ist es wenig löslich. Das salpetersäure Salz krystallisirt ähnlich und ist ebenfalls in Wasser nicht leicht löslich. Das salzsaure und schwefelsäure Salz sind leicht löslich und schwerer rein zu erhalten. Das pikrinsaure Salz bildet blaue Krystallnadeln und lässt sich aus Benzol und Benzin umkrystallisiren. Das Platindoppelsalz ist sehr beständig und scheidet sich aus Alkohol in körnigen, blauen Krystallen ab; es ist nach der Formel  $[\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$  zusammengesetzt.

Die entsprechende Methoxyverbindung  $\text{C}_6\text{H} \begin{pmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{N C}_6\text{H}_5 \\ \text{O} \\ \text{N H C}_6\text{H}_5 \\ \text{O CH}_3 \end{pmatrix}$  sowie

die Isobutoxyverbindung  $\text{C}_6\text{H} \begin{pmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{N C}_6\text{H}_5 \\ \text{O} \\ \text{N H C}_6\text{H}_5 \\ \text{O C}_4\text{H}_9 \end{pmatrix}$  sind ebenfalls dargestellt

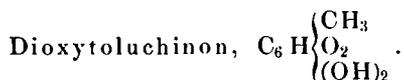
und analysirt worden. In ihrem allgemeinen Verhalten schliessen sie sich der Aethoxyverbindung an.

Erstere krystallisirt aus Alkohol in langen, feinen, braunrothen Nadeln, welche bei 131° schmelzen. Letztere bildet kleine, rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 117°.

Anilido-oxytoluchinon-Anilid,  $\text{C}_6\text{H} \begin{pmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{O} \\ \text{N C}_6\text{H}_5 \\ \text{N H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{O H} \end{pmatrix}$ .

Lässt sich aus den vorhergehenden ätherartigen Verbindungen durch Behandeln mit Säure oder Alkalien in alkoholischer Lösung darstellen. In Alkohol ist die Verbindung nur wenig löslich, reichlicher löst sie sich bei Gegenwart von Säuren, Zusatz von Wasser fällt sie in Form eines grünen Niederschlages. Aus verdünnter, heisser Essigsäure krystallisirt sie in bräunlichen Nadeln, welche sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen, zersetzen. In concentrirter Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe löslich.

Der Körper hat saure Eigenschaften und bildet mit Metallen Salze, die meistens schwer löslich oder unlöslich sind. Andererseits treten auch schwach basische Eigenschaften hervor, insofern sich die Verbindung in concentrirter wässriger Salzsäure mit blaugrüner Farbe löst.



Lässt sich am besten aus der vorhergehenden Verbindung durch längeres Behandeln mit stark verdünnter wässriger Kalilösung bereiten. Man säuert an, filtrirt noch vorhandenes Anilido-oxytoluchinon ab und zieht wiederholt mit Aether aus. Zur Reinigung sublimirt man das rohe Dioxyderivat zwischen Uhrschälchen oder in einem Tiegel; Umkrystallisiren führt weniger leicht zum Ziel. Breite, bräunlich gelbe, glänzende Blättchen, welche sehr leicht sublimiren und bei 177° schmelzen. In den meisten Lösungsmitteln leicht löslich und schlecht daraus abscheidbar. Aus der wässrigen Lösung scheidet es sich bei langem Stehen in Krusten ab.

Die Salze des Dioxytoluchinons sind wenig charakteristisch, die meisten bilden unlösliche oder schwerlösliche Niederschläge. Die Alkalisalze sind leicht löslich, das Calciumsalz bildet kleine, dunkle Kryställchen. Eine Acetylverbindung konnte nicht erhalten werden.

Die Bildung von Trianiliden aus Benzo- und Toluchinon<sup>1)</sup>, für welche andere Formeln wie die angegebenen kaum zulässig sein dürften, zeigt, dass auch der Sauerstoff der genannten Chinone ähnlich wie beim Phenanthrenchinon in Form von Wasser austreten kann. Die Frage nach der Constitution der verschiedenen Chinone wird durch diese Beobachtung natürlich noch verwickelter. Merkwürdig und einigermassen auffällig ist die Bildung der ätherartigen Derivate und deren leichter Uebergang in Oxyderivate durch Verseifung. Die Versuche sind aber mehrfach wiederholt, in letzter Zeit auch noch mit den correspondirenden Benzochinonderivaten<sup>1)</sup> und die aufgestellten Formeln sorgfältig durch Analysen controllirt worden.

<sup>1)</sup> Es ist, wenn auch weniger leicht, gelungen, aus dem Benzochinon ein Trianilid darzustellen, und dieses in ähnlicher Weise zu zersetzen, wie das Toluchinonderivat.