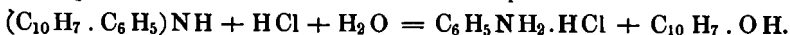


Alle besprochenen Amine gaben mit Salpetersäure, ferner mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Farbenreaktionen, und zwar sind es bei den  $\beta$ -Naphthylverbindungen überwiegend gelbe bis rothbraune, bei den Alphaverbindungen grüne bis grünblaue Nüancen.

Durch concentrirte Salzsäure bei 240° wurden das Phenyl-, das Paratolyl-, sowie das *o*-Tolyl- $\beta$ -naphthylamin in durchgreifender Weise so zersetzt, dass überall  $\beta$ -Naphthol und anderseits Anilin, beziehungsweise *p*- oder *o*-Toluidin sich bildete. Beispielsweise:



Die Angabe, dass bei der Spaltung des Phenyl- $\beta$ -naphthylamins durch concentrirte Salzsäure Naphtalin und Naphthylamin auftreten, hat nicht bestätigt werden können.

Universität Zürich, Laborat. des Prof. V. Merz.

### 392. R. Nietzki: Ueber einige Derivate des Chinons.

(Eingegangen am 13. August.)

Vor etwa 6 Jahren machte ich der Gesellschaft Mittheilung über eine Substanz, welche ich durch Einleiten von salpetrigen Säure in eine ätherische Hydrochinonlösung erhielt, und welche die Zusammensetzung eines Dinitrodioxychinons  $\text{C}_6(\text{HO})_2(\text{NO}_2)_2\text{O}_2$  besass. Da dieser Körper als Analogon der Chlor- und Bromanilsäure aufgefasst werden muss, schlug ich für denselben den Namen Nitranilsäure vor. In einer späteren ausführlichen Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich eine weitere Bildungsweise dieses Körpers mitgetheilt, nämlich durch Behandeln des Dinitrohydrochinons mit kalter, rauchender Salpetersäure.

Obwohl die letztere Methode für die Darstellung etwas vorteilhafter ist als die ersterwähnte, bereitet die Beschaffung grösserer Mengen der Substanz immer erhebliche Schwierigkeiten. Vor Allem lässt die Darstellung des Dinitrohydrochinons aus dem Diacetylhydrochinon in Betreff der Ausbeute viel zu wünschen übrig.

Versuche, welche ich zur Beseitigung dieser Schwierigkeiten unternahm, haben mich zu einer direkten Darstellungsmethode der Nitranilsäure geführt, welche leicht die Beschaffung beliebiger Mengen dieses Körpers gestattet.

Da das Diacetylhydrochinon durch kalte rauchende Salpetersäure häufig nur zum Theil nitrirt, beim Erwärmen dagegen leicht verbrannt wird, versuchte ich die Nitrirung mit einem Salpeterschwefelsäure-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 215, 127.

gemisch. Dabei wurden jedoch auffallend geringe Ausbeuten erzielt, und als einmal eine grössere Menge des Säuregemisches angewandt wurde, fällte Wasser daraus keine Spur der unlöslichen Nitracetverbindung.

Uebersättigt man die klare goldgelbe Lösung mit Kalilauge, so schieden sich reichliche Mengen des sehr charakteristischen nitranilsauren Kaliums ab.

Auf dieser Thatsache basirt die folgende Darstellungsmethode für die Nitranilsäure.

Man kühlt ein Gemisch von 5 Theilen rauchender Salpetersäure und ebensoviel concentrirter Schwefelsäure in einer Eis-Kochsalzmischung auf etwa  $-8^{\circ}$  ab, und trägt 1 Theil feingepulvertes Diacetylhydrochinon in kleinen Partien mit der Vorsicht ein, dass die Temperatur von  $-3^{\circ}$  niemals überstiegen wird. Man lässt das Gemisch, welches gegen Ende der Operation gewöhnlich zu einem Krystallbrei erstarrt, so lange in der Kältemischung stehen, bis sich eine Probe in viel Eiswasser völlig klar löst, und beim Uebersättigen mit Alkali keine violette, sondern eine schmutziggbraune Färbung giebt. Das Produkt wird auf Eisstücke gegossen, wobei die ausgeschiedenen Krystallnadeln meistens ungelöst bleiben. Diese geben mit Chlorkaliumlösung direkt einen Niederschlag von nitranilsaurem Kali, sind also bereits fertig gebildete Nitranilsäure, welche in der stark sauren Flüssigkeit wenig löslich ist, sich aber nicht leicht von dieser trennen lässt, da sie sich innerhalb derselben schon in einigen Stunden zersetzt. Man thut deshalb gut sie sofort in das ganz beständige Kaliumsalz zu verwandeln. Man löst zu diesem Zweck soviel Aetzkali (ökonomischer kann man dieses zu etwa 90 pCt. durch Natronhydrat ersetzen) auf, als zur Uebersättigung der ganzen vorhandenen Säuremenge nothwendig ist, fügt einige Eisstücke hinzu, und lässt unter beständigem Umrühren die Nitranilsäurelösung hinzuziessen. Nach etwa 12 Stunden wird das ausgeschiedene nitranilsaure Kali abfiltrirt, und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter Zusatz von etwas Kalilauge zur heissen Lösung, gereinigt. Man erhält bis zu 60 pCt. des angewandten Diacetylhydrochinons an nitranilsaurem Kali. Da sich das Diacetylderivat aus dem Hydrochinon theoretisch glatt durch Kochen mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid darstellen lässt, so entspricht diese Ausbeute ungefähr der Menge des in Arbeit genommenen Hydrochinons.

Seltsamer Weise habe ich bis jetzt die Nitranilsäure nur aus dem Hydrochinon, niemals aber aus dem Chinon erhalten können. Aus dieser Thatsache, sowie aus der Bildung des Körpers aus Dinitrohydrochinon, möchte ich fast den Schluss ziehen, dass die beiden Hydroxylgruppen der Nitranilsäure die ursprünglichen Hydroxylgruppen des Hydrochinons sind, und dass durch Oxydation eine neue

Chinongruppe in den Kern eingeführt wird. Aus dem Diacetylhydrochinon würde alsdann zuerst Diacetyldinitrohydrochinon, alsdann Diacetylnitranilsäure gebildet werden, welche schliesslich ihre Acetylgruppen abspaltet.

Allerdings ist es mir nicht gelungen aus dem Dinitrohydrochinon durch andere Oxydationsmittel als durch rauchende Salpetersäure Nitranilsäure zu erhalten.

Die leichte Herstellbarkeit der Nitranilsäure nach dem beschriebenen Verfahren veranlasste mich einige schon früher flüchtig beschriebenen (l. c.) Reduktionsprodukte derselben etwas näher zu untersuchen.

Uebergiesst man das nitranilsaure Kali mit einer stark mit Salzsäure versetzten Zinnchlorürlösung, so löst sich dasselbe zu einer tief rothbraunen Flüssigkeit, aus welcher sich nach einigen Stunden feine violettschimmernde Nadeln abscheiden. Der Körper lässt sich aus keinem Lösungsmittel unverändert umkrystallisiren. Er ist in Alkohol Aether, Benzol u. s. w. so gut wie unlöslich. Wasser löst ihn bei längerem Kochen mit brauner Farbe, jedoch unter völliger Zersetzung. Ebenso wird er durch Alkalien, welche ihn zu einer tief braunen Flüssigkeit lösen, völlig verändert. Verdünnte Salpetersäure, sowie wässrige salpetrige Säure, lösen ihn augenblicklich unter Stickstoffentwicklung zu einer gelblichen Flüssigkeit, in der sich reichlich Oxalsäure nachweisen lässt.

Anhaltend mit verdünnter Salzsäure gewaschen, zeigte der Körper doch noch immer einen erheblichen Aschengehalt, es musste dieser daher bei der Analyse in Abrechnung gebracht werden.

Die erhaltenen Zahlen zeigten gleichwohl unzweideutig, dass hier eine Nitrogruppe und die Chinongruppe reducirt wird. Der Körper ist somit ein Nitroamidotetroxybenzol von der Formel



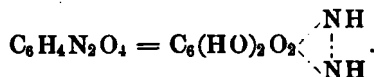
	Berechnet für $C_6H_6N_2O_6$	Gefunden	
		I.	II.
C	35.64	35.48	— pCt.
H	2.97	3.45	— >
N	13.86	—	13.91 >

Erwärmt man den beschriebenen Körper, oder auch direkt das nitranilsaure Kali mit einer sauren Zinnchlorürlösung unter Hinzufügung von etwas granulirtem Zinn, so wird schliesslich eine fast farblose Lösung erhalten. Wird diese durch Schwefelwasserstoff oder Zink entzint, so färbt sie sich, sobald der Säureüberschuss durch Verdampfen oder durch Alkali entfernt wurde, an der Luft schnell roth. Eisenchlorid bewirkt darin, wenn nicht zu viel freie Säure vorhanden war, anfangs eine Rothfärbung, später einen grünschillernden Niederschlag.

Die Darstellung des entstehenden Körpers bereitete mir Anfangs einige Schwierigkeiten, da bei der Oxydation sehr viel auf den richtigen Säuregehalt der Lösung ankommt. Ich habe schliesslich in die stark saure Flüssigkeit Zink eingetragen, und dieselbe, nachdem alles Zinn niedergeschlagen war, so lange damit in Berührung gelassen, bis eine herausgenommene Probe mit Eisenchlorid eine reichliche grüne Fällung gab. Das Zink diente dabei, ausser zur Ausfällung des Zinns, zur Bindung des Säureüberschusses. Man filtrirt die Flüssigkeit vom Zinn ab, wäscht mit Wasser nach, und setzt so lange Eisenchloridlösung zu, als die einfallenden Tropfen noch eine Rothfärbung bewirken. Der entstandene Körper bildet grünschillernde feine Blättchen vom Aussehen des Chinhydrons. Er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, ertheilt denselben jedoch eine gelbrothe Färbung.

Concentrirte Schwefelsäure, sowie Alkalilauge lösen ihn mit brauner Farbe unter Zersetzung.

Die Bildung dieser Substanz erinnert in ihren Erscheinungen an die Reduktion und nachherige Oxydation des Binitronaphtols. Während dort Diamidonaphtol entsteht, welches bei der Oxydation in Diimidonaphtol übergeht, so lag hier die Vermuthung nahe, dass sich durch die Reduktion ein Diamidotetroxybenzol bilde, welches durch Oxydation in eine Diimidoverbindung übergeführt wurde. Ausserdem lag die Wahrscheinlichkeit vor, dass zwei Hydroxyle des Körpers wieder zu Chinonsauerstoffen oxydirt wurden. Die Analyse des Körpers, welcher durch langes Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser aschenfrei wurde, bestätigte diese Annahme. Sie führt zu der Formel



	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	42.85	42.48	—	>
H	2.38	2.89	—	>
N	16.66	—	17.24	>

Ich möchte bei dieser Gelegenheit eine Ansicht, welche Herr B. Scheid<sup>1)</sup> vor Kurzem über die Constitution der Chinone ausgesprochen hat, einer näheren Betrachtung unterziehen. Hr. Scheid zieht aus der Thatsache, dass das Chinon durch Einwirkung von Chloracetyl unter Salzsäureabspaltung in Diacetylmonochlorhydrochinon übergeht, den Schluss, dass das Chinon eine Hydroxylgruppe enthält. Er stellt für dasselbe demgemäss die Constitutionsformel

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 218, 195.

$C_6H_3.O.HO$  auf. Ich glaube nicht, dass Hr. Scheid im Stande sein wird, die Nitranilsäure, welche doch jedenfalls ein Derivat des Chinons ist, dieser Formel anzupassen. Ebenso schwierig dürfte dieses beim Tetrachlorchinon sein, denn es ist nicht gerade wahrscheinlich, dass der Wasserstoff einer Hydroxylgruppe durch Chlor oder gar durch eine Nitro- oder Hydroxylgruppe ersetzbar ist. Nach meiner Ansicht ist der Process bei der Einwirkung des Chloracetyls genau derselbe, wie bei Einwirkung der Salzsäure auf Chinon. Das Chinon hat das Bestreben anderen Körpern Wasserstoff zu entziehen, so gut wie es aus Jodwasserstoff Jod abscheidet, setzt es aus der Salzsäure Chlor in Freiheit, welches jedoch im Entstehungszustand sofort substituierend auf das entstandene Hydrochinon wirkt.

Bei Einwirkung des Chloracetyls bemächtigt sich ebenso das Chinon zweier Acetylgruppen, während von dem frei werdenden Chlormolekül 1 Atom in den Kern eintritt, das andere in Salzsäure verwandelt wird. Bei Vorhandensein einer Hydroxylgruppe müsste Essigsäureanhydrid zur Bildung eines Monacetylchinons führen.

Biebrich, im August 1883.

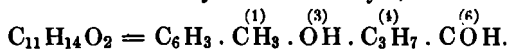
### 393. Hans Kobek: Ueber einige Abkömmlinge des Thymols.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXVI.]

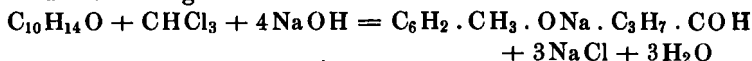
(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. Juli vom Verfasser.)

Bereits vor mehreren Jahren hat C. Schall im hiesigen Universitäts-Laboratorium beobachtet, dass bei der Einwirkung von Chloroform auf Thymol in alkalischer Lösung aldehydartige Körper entstehen. Bei der Reindarstellung und genaueren Charakterisirung dieser Verbindungen als Aldehyde ist Hr. Schall auf Schwierigkeiten gestossen und hat in Folge dessen von der Veröffentlichung seiner vorläufigen Versuche Abstand genommen. Auf Veranlassung des Hrn. Professor Tiemann habe ich diese Untersuchung wieder aufgenommen und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

Parathymotinaldehyd,



Erhitzt man Thymol mit Chloroform und Natriumhydrat in den durch die Gleichung:



gegebenen Verhältnissen in wässriger Lösung mehrere Stunden am Rückflusskühler, bis das Chloroform verschwunden ist, so bilden sich