

sind und beim Erhitzen unter Zersetzung schmelzen. Eine Platinbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
Pt	20.46	20.56 pCt.

Wie schon oben bemerkt wurde, lässt sich das *o*-Methylchinolin (*o*-Toluchinolin) in der gleichen Weise wie Chinolin in ein Monojodsubstitutionsprodukt verwandeln, das dem Jodchinolin in seinem Verhalten sehr ähnlich ist.

Das Jod-*o*-methylchinolin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_5\text{JN}$, von dem mir zur Zeit nur eine geringe Menge zur Verfügung steht, krystallisirt in kleinen, gelblichweissen Nadelchen, die bei $73-74^\circ$ schmelzen.

Aus der salzsauren Lösung der Base fällt auf Zusatz von Platinchlorid das Platindoppelsalz, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_5\text{JN} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, als sehr schwer löslicher, gelblichweisser Niederschlag, der aus sehr viel siedendem Wasser umkrystallisirt werden kann und dann ziemlich grosse, dünne, rothgelbe Blättchen bildet. Eine Platinbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
Pt	20.86	20.87 pCt.

Es ist bemerkenswerth, dass das Platindoppelsalz dieser Base wasserfrei krystallisirt, während die Platinverbindung des Jodchinolins wie die des Chinolins und der meisten Chinolinderivate zwei Moleküle Krystallwasser enthält.

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

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 12. März.)

Anilide des Benzochinons

von Th. Zincke und D. v. Hagen.

Wie wir in diesen Berichten XVI, S. 1558 mitgetheilt haben, kann aus dem Toluchinon neben der sich sehr leicht bildenden

Dianilidoverbindung: $\text{C}_6\text{H} \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_2 \\ \text{NH C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$ ein Dianilido-toluchinonanilid

$\text{C}_6\text{H} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{N C}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$ erhalten werden.

Aus beiden Verbindungen, namentlich aber aus der letzteren, haben wir verschiedene Umwandlungsprodukte dargestellt, welche schliesslich zum Dioxytoluchinon $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ (OH)_2 \\ CH_3 \end{array} \right.$ führten.

In ganz ähnlicher Weise haben wir jetzt aus dem Benzochinon neben dem bekannten, sehr wenig reaktionsfähigen Dianilido-benzo-

chinon ein Dianilido-benzochinon-anilid $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} O \\ N C_6H_5 \\ N H C_6H_5 \\ N H C_6H_5 \end{array} \right.$ er-

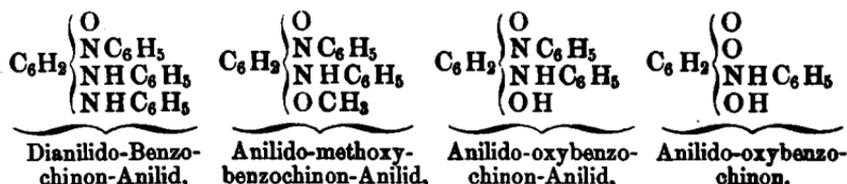
halten, aus welchem verschiedene Umwandlungsprodukte dargestellt werden konnten, doch ist es nicht gelungen, das Dioxybenzochinon in reinem Zustand zu erhalten.

Die Bildung eines derartigen Anilids aus dem Benzo- und Tolu- chinon zeigt, dass diese Chinone, an welche sich von bekannteren Chinonen noch das Xylo- und Thymochinon anschliessen, unter gewissen Bedingungen wie Diketone reagiren können, dass also scharfe Grenzen zwischen den Chinonen der Benzolreihe und den übrigen Chinonen trotz mancher Verschiedenheiten nicht gezogen werden können¹⁾.

¹⁾ In ihrem Verhalten gegen Phenylhydrazin und andere Hydrazine weichen die Chinone der Benzolreihe sehr von den Naphtalinchinonen und dem Phenanthrenchinon ab. Sowohl α - und β -Naphtachinon, als auch Phenanthrenchinon reagiren mit Hydrazin unter Austritt von Wasser, während Benzo-, Tolu-, Xylo- und Thymochinon einfach oxydirend wirken.

Die Oxydation verläuft in derselben Weise wie bei Anwendung von anorganischen Oxydationsmitteln, d. h. unter Bildung von Kohlenwasserstoffen. Die leichte Ueberführung von Hydrazinverbindungen in Kohlenwasserstoff, auf welche ich schon vor einiger Zeit aufmerksam geworden bin, hat praktische Bedeutung, sie wird unter Umständen die beste Methode zur Umwandlung von Diazoverbindungen in Kohlenwasserstoffe sein und ist für diesen Zweck auch vor Kurzem von Baeyer empfohlen worden (vergl. Haller, diese Berichte XVIII, 89). Baeyer wendet Kupfersulfat an, ich selbst habe bei meinen Versuchen mit bestem Erfolg Eisenchlorid benutzt. Einige Hydrazine, wie z. B. α - und β -Naphtylhydrazin, werden schon in der Kälte sehr energisch von Eisenchlorid oxydirt, einige Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung genügen hier, um Entwicklung von Stickstoff und Abscheidung von Naphtalin hervorzurufen. Ob bei diesen Umwandlungen zuerst eine Diazoverbindung sich bildet und diese dann durch das entstandene Eisenchlorid reducirt wird oder ob ein Zwischenprodukt: $R_1 - N = NH$ entsteht, welches damit in Stickstoff und Kohlenwasserstoff zerfällt, muss ich dahingestellt sein lassen. E. Fischer, welcher das Auftreten von Benzol nur bei der Oxy-

Die Darstellung des Dianilido-Benzochinonanilids gelingt am besten in essigsaurer Lösung, doch entstehen gleichzeitig stets reichliche Mengen des Dianilidochinons. Durch Behandeln mit Alkoholen und Schwefelsäure geht das Anilid dann in die basischen Alkyloxyverbindungen über, aus welchen leicht die Oxyverbindungen dargestellt werden können, welche letztere dann in das einfachere Anilido-Oxychinon sich überführen lassen:



Aus der letzteren Verbindung sollte sich, entsprechend dem Verhalten der Toluchinonverbindung ein Dioxybenzochinon erhalten lassen. Beim Behandeln mit verdünnter wässriger Kalilauge lässt sich in der That eine Verbindung erhalten, welche Eigenschaften besitzt, wie sie einem Dioxybenzochinon zukommen können, leider liess sich dieselbe weder durch Sublimiren noch durch Umkrystallisiren reinigen.



Man löst Benzochinon in der 20fachen Menge Eisessig in der Hitze auf, fügt auf 1 Theil Benzochinon etwa 2 Theile Anilin zu und lässt dies kurze Zeit auf dem Wasserbade stehen, um der Dianilido-Verbindung Zeit zur Abscheidung zu geben. Dann filtrirt man möglichst rasch ab. Aus dem dunkelbraunrothen Filtrat scheidet sich beim Stehen das Anilid ab und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder heissem Eisessig gereinigt werden.

Braunrothe Nadeln, welche bei 202—203° schmelzen, sind in concentrirter Schwefelsäure mit bluthrother Farbe löslich. Wie das To-

dation des Phenylhydrazins mit alkalischer Kupferlösung beobachtete, scheint der ersteren Ansicht zu sein.

Auch bei der Darstellung von Hydrazinen nach der Methode von V. Meyer u. Lecco habe ich mehrfach das Auftreten von Kohlenwasserstoffen beobachtet; die Bildung derselben konnte hier auf eine oxydirende Wirkung des entstandenen Zinnchlorids zurückgeführt werden, doch konnte ich mit Zinnchlorid aus Hydrazinverbindungen keine Kohlenwasserstoffe erhalten. Th. Zincke.

luchinonderivat ist auch diese Verbindung eine schwache Base; die Salze derselben sind aber viel löslicher und schwierig in reinem Zustand zu erhalten. Das jodwasserstoffsäure Salz bildet eine filzige grauschwarze Masse; man erhält es, wenn die alkoholische Lösung der Base mit Jodwasserstoff versetzt und langsam verdunsten gelassen wird. Das bromwasserstoffsäure und chlorwasserstoffsäure Salz sind sehr löslich, an Platindoppelsalz konnte nichts erhalten werden.



Den Aether dieser Verbindung erhält man, wenn das Dianilido-Benzochinon-Anilid mit concentrirter Schwefelsäure und dem betreffenden Alkohol (1:3) im Wasserbad erwärmt wird. Man verdünnt mit Wasser und fällt mit Ammoniak aus.

Am leichtesten lässt sich hier die Methoxyverbindung darstellen. Dieselbe krystallisirt in grossen braunrothen Blättern, welche bei 188—189° schmelzen. Die Salze sind meistens blau gefärbt, aber sehr löslich und daher schwierig krystallisirt zu erhalten. Das pikrinsaure Salz bildet glänzende braunviolette Kryställchen, welche bei 188° schmelzen. Das Platindoppelsalz des Chlorhydrats ist ebenfalls leicht löslich, beim Verdunsten der Lösung scheidet es sich in dunklen glänzenden Blättchen ab.

Die Aethoxyverbindung krystallisirt in rothen Blättchen, unter Umständen auch in grösseren, prismatischen Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 134°.

Die Isobutoxyverbindung ist schwierig rein zu erhalten, sie bildet feine rothe Nadelchen, welche bei 138° schmelzen.

Aus diesen Aethern erhält man die Oxyverbindung durch Behandeln mit ganz verdünntem alkoholischen Kali. Durch Lösen in alkoholischem Kali und Ausfällen mit Eisessig gereinigt, bildet die Verbindung kleine metallische glänzende Schuppen, welche ein grünes Streichpulver gaben; beim Erhitzen zersetzen sie sich ohne zu schmelzen. In Alkohol schwer, in Essigsäure leicht löslich.

Die Salze sind leicht löslich; dargestellt wurden das Kalium- und das Natriumsalz, welche braune seidenglänzende Nadelchen bilden.

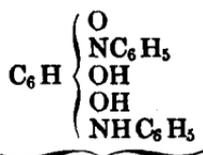


Wird aus der vorigen Verbindung erhalten, wenn dieselbe mit sehr verdünnter Kalilauge so lange erwärmt wird, bis die anfangs dunkelrothe Lösung heller geworden ist. Säuren fällen dann die Ver-

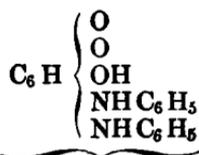
bindung als blauen krystallinischen Niederschlag. In kaltem Alkohol schwer löslich, leichter in heissem und in Eisessig. Concentrirte Schwefelsäure löst mit brauner Farbe, Wasser fällt die Verbindung unverändert aus. Ueber 200° zersetzt sie sich ohne zu schmelzen. Das Natrium- und das Kaliumsalz sind leicht löslich, das Silber-salz bildet einen schmutzig rothbraunen Niederschlag.

Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge (10 Theile Alkohol und 2 Theile 33procent. Kalilauge) bei Wasserbadtemperatur haben wir dann noch aus dem Dianilido-Benzochinon-Anilid eine Verbindung erhalten, welche mit keiner der obigen identisch ist. Dieselbe krystallisirt in glänzenden rothen Nadelchen, welche bei 191 bis 192° schmelzen, ist in Alkohol und in Benzol leicht löslich; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit grüner Farbe auf, Wasser fällt sie unverändert aus. Mit Basen bildet sie Salze¹⁾.

Aus den Analysen berechnet sich die Formel: $C_{18}H_{14}N_2O_3$; die Verbindung kann demnach durch eine der beiden Formeln ausgedrückt werden:



Anilido-Dioxybenzochinon-Anilid



Dianilido-Oxybenzochinon

und hat die Kalilauge hier gleichzeitig oxydirend gewirkt.

Ein Trioxybenzochinon aus dieser Verbindung darzustellen, ist nicht gelungen.

Weitere Versuche über die Einwirkung von Aminen auf Chinone dürften unnöthig sein, da wohl ohne Weiteres angenommen werden darf, dass sich das Xylochinon und das Thymochinon dem Benzo- und Toluchinon gleich verhalten werden, neue Gesichtspunkte sich also schwerlich ergeben werden.

¹⁾ Auch aus dem Toluchinon lässt sich eine entsprechende Verbindung darstellen. Dieselbe sieht ähnlich aus und bildet kleine rothe Nadelchen, schmilzt aber nicht.