

131. F. Kehrman: Ueber Chinonimide und Amidochinone.

(Eingegangen am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Erste Mittheilung.]

Ueber die Einwirkung von Anilin auf Paradioxychinone und über die Constitution der aus alkylirten und halogenirten Chinonen durch Einwirkung von Aminen entstehenden Chinonimide und Amidochinone.

A. Allgemeines.

Unter Chinonimiden verstehen wir die Körper, welche aus den Chinonen durch gänzlichen oder theilweisen Ersatz des Carbonylsauerstoffs durch den zweiwerthigen Imidrest = N.H hervorgehend gedacht werden können. In denselben kann der Imidwasserstoff durch andere Radicale ersetzt werden, ohne dass dadurch im Allgemeinen eine grosse Aenderung in dem Gesamtcharakter der Chinonimide hervorgerufen wird. Je nachdem eins oder beide Chinonsauerstoffatome ersetzt sind, unterscheiden wir Chinonmonoimide, gewöhnlich kürzer Chinonimide genannt, und Chinondiimide.

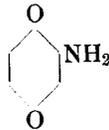


Chinonimid

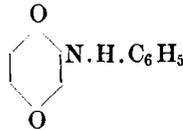


Chinondiimid.

Amidochinone sind Chinone, deren Kernwasserstoff ganz oder theilweise durch freie oder substituirte Amidogruppen ersetzt ist.



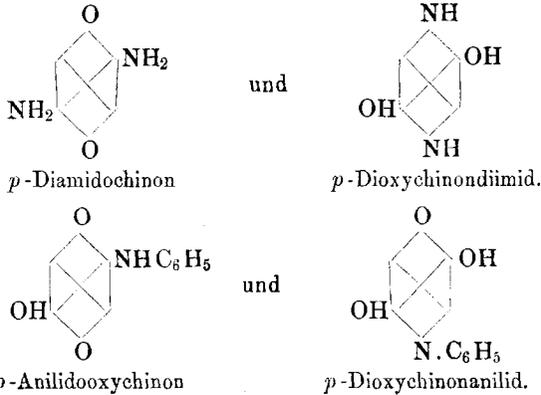
Amidochinon



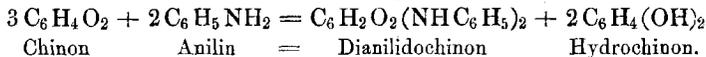
Anilidochinon.

Beide Körperklassen bieten viele Beispiele isomerer Reihen und es ist ferner in manchen Fällen bis heute nicht möglich, mit Sicherheit zu entscheiden, ob ein Chinonimid oder ein Amidochinon vorliegt. Der Grund liegt bisweilen darin, dass die Stellung der im Chinonmolekül vorhandenen Gruppen nicht bekannt ist, zuweilen auch darin, dass viele Repräsentanten beider Körperklassen im gegenseitigen Verhältnisse der Tautomerie stehen.

So sind z. B. tautomer:



Allgemein bekannt ist die Entstehung von Chinonimiden und Amidochinonen bei der Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf das Chinon und seine Homologen und auf Halogenderivate derselben. Durch die Arbeiten von Hofmann, Zincke und Anderen weiss man, dass, z. B. bei der Einwirkung von Anilin auf Benzochinon je nach den Versuchsbedingungen sowohl der Chinonsauerstoff durch den Anilinrest ersetzt werden kann, als auch der Kernwasserstoff ganz oder theilweise; wobei der zu letzterer Umsetzung nöthige Sauerstoff von einem Theile des Chinons geliefert wird, indem dieses in das zugehörige Hydrochinon übergeht. So verläuft z. B. die Einwirkung von Anilin auf Chinon bei Gegenwart von Alkohol und Abwesenheit einer Säure im Wesentlichen nach folgender Gleichung:

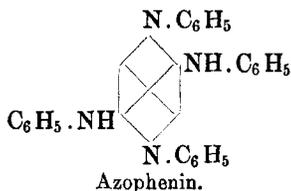


Bei Gegenwart überschüssiger Essigsäure wird zugleich ein Chinon-Sauerstoff durch $=\text{N.C}_6\text{H}_5$ ersetzt unter Bildung des Dianilidochinonanilids von Zincke und Hagen (diese Berichte XVIII, 787), während durch Zusammenschmelzen von Chinon mit salzsaurem und freiem Anilin auch das zweite Chinonsauerstoffatom durch den Anilinrest ersetzt wird unter Bildung des so lange räthselhaften Azophenins, welches durch O. Fischer ¹⁾ und gleichzeitig durch Bandrowski ²⁾ als Dianilidochinondianilid, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{N.C}_6\text{H}_5)_2(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$, erkannt wurde. Ueber die Stellung der beiden den Kernwasserstoff ersetzenden Anilinreste des Azophenins war bis vor Kurzem nichts bekannt, da jedoch jetzt das Dianilidochinon nach Nietzki als Paraderivat aufgefasst werden muss, weil es aus dem *p*-Dioxychinon durch Erwärmen mit Anilin glatt gebildet wird, und da dieses Dianilidochinon durch Er-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 677.

²⁾ Monatsh. IX, 415.

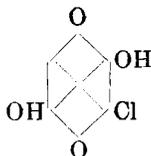
wärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin in Azophenin übergeht, so muss letzteres ebenfalls als Paraderivat aufgefasst werden und besitzt demnach die folgende Formel :



Obwohl nun die Anzahl der durch Einwirkung von Aminen auf Chinone dargestellten Körper sehr bedeutend ist, so lässt sich doch nur selten ihre Constitution mit demselben Grad von Sicherheit bestimmen, wie im eben angeführten Falle, wenn das bisherige Beobachtungsmaterial zu Grunde gelegt wird. Die Erwägung, dass das Studium tautomerer Verbindungen von Wichtigkeit für den Fortschritt in der Erkenntniss der Atomlagerung ist, hat mich bestimmt, solche Bildungsweisen beider in der Ueberschrift genannten Körperklassen durczuarbeiten oder aufzusuchen, welche einen hinreichenden Einblick in die Constitution ermöglichen und Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Tautomerie liefern. Einige erste Versuche in der angedeuteten Richtung mit theilweise entscheidendem Resultat bilden den Inhalt der folgenden Abhandlung.

B. Einwirkung von Anilin auf Paradioxychinone.

Veranlassung zu einigen derartigen Versuchen gab mir die auffällige Beobachtung, dass Monochlor-*p*-dioxychinon:

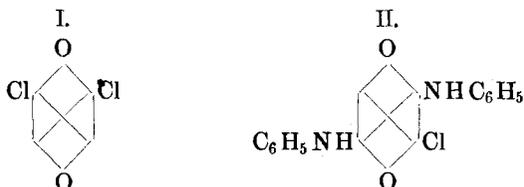


sich gegen Anilin verschieden verhält, je nachdem es mit dem freien Amin oder mit dessen Acetat in Eisessiglösung behandelt wird.

Erhitzt man Chlordioxychinon¹⁾ kurze Zeit mit einer alkoholischen Anilinlösung zum Sieden, so färbt sich die Flüssigkeit tief dunkelbraun und scheidet plötzlich blaviolettglänzende, grosse braune Blätter aus, welche während des Erkalten unter fast vollkommener Entfärbung der Lösung ein breiartiges Erstarren derselben verursachen. Die Ausbeute an abgesaugten, mit Alkohol und Aether gewaschenen Krystallen ist vollkommen quantitativ. Der so erhaltene Körper erwies

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 40, 480.

sich als identisch mit dem Chlordianilidochinon, welches von Niemeyer¹⁾ durch Einwirkung von alkoholischem Anilin auf Metadichlorchinon I erhalten worden ist. Nach seiner Bildung aus dem Chlor-*p*-dioxychinon kommt dem Niemeyer'schen Körper aber die folgende Formel II zu:



woraus folgt, dass bei der Einwirkung von Anilin auf *m*-Dichlorchinon zugleich mit einem Chloratom ein zu diesem in Parastellung stehendes Wasserstoffatom durch den Anilinrest ersetzt wird. Zum directen Vergleich wurde die Substanz auch aus Metadichlorchinon dargestellt. Beide Proben waren nicht von einander zu unterscheiden, schmolzen genau gleichzeitig unter Zersetzung bei 260—265^o, lösten sich in englischer Schwefelsäure mit derselben intensiv violettrothen Farbe und aus beiden konnte in der weiter unten beschriebenen Weise dasselbe Monochlordioxychinon erhalten werden.

Die Einwirkung des freien Anilins auf Chlorparadioxychinon verläuft also genau so, wie es kürzlich von Nietzki²⁾ für die Wirkung des Anilins auf Paradioxychinon selbst festgestellt worden ist. Hierbei entsteht das Dianilidochinon, welches Hofmann aus Benzochinon und Anilin erhalten hat, und welches gemäss seiner Entstehung aus Paradioxychinon beide Anilinreste in Para-Stellung enthalten muss.

Versetzt man eine siedende Eisessiglösung des Chlordioxychinons mit so viel Anilinacetat, dass sämtliches Chinon in das in rothen Kryställchen ausfallende Anilinsalz verwandelt wird, und kocht 5 Minuten lang, so geht das Salz in Lösung, diese färbt sich intensiv dunkel-grünlichbraun und scheidet dann während des Erkalstens concentrisch angeordnete schwarzgrüne Nadeln mit blauem Reflex aus, welche abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und aus siedendem Benzol einmal umkrystallisirt, bei ca. 240^o unter Zersetzung schmelzen, von dem Chlordianilidochinon verschieden und nach dem Befunde der Analyse mit diesem isomer sind.

Die Substanz wurde bei 120^o getrocknet.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₃ ClN ₂ O ₂	Gefunden	
C	66.56	66.32	66.18 pCt.
H	4.01	4.60	4.75 »
Cl	10.94	11.47	— »
N	8.62	—	9.05 »

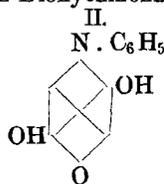
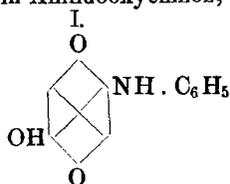
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 228, 336.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1655.

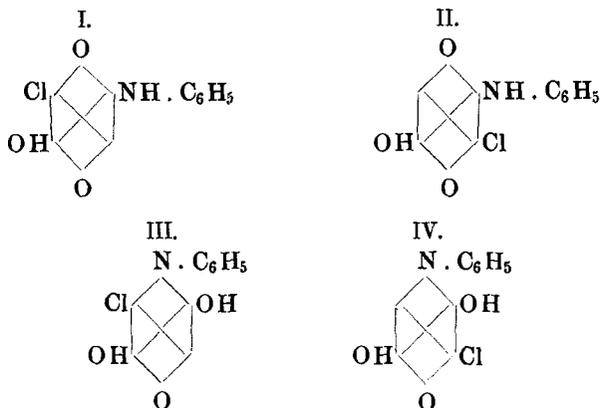
Die im Folgenden angeführten Thatsachen sprechen entschieden dafür, dass der analysirten Substanz die Formel eines Chlorderivates des *p*-Anilidooxychinonanilids zukommt, wobei allerdings unter vier verschiedenen Structurformeln zu entscheiden ist. Die Krystalle lösen sich wenig in Alkohol und Aether, nicht in Wasser, ziemlich leicht in siedendem Eisessig und siedendem Benzol mit dunkel-braungrüner Farbe. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist prachtvoll smaragdgrün und wird beim Verdünnen mit wenig Wasser blau, beim Vermischen mit viel Wasser scheidet sich das Anilid unverändert in Gestalt gelblich-olivengrüner Flocken aus. In wässrigen Alkalien ist die Verbindung fast unlöslich, verbindet sich aber mit dem Alkali zu Salzen, die in reinem Wasser unter theilweiser Abscheidung des Anilids leicht löslich, in verdünntem Alkali dagegen fast unlöslich sind. Alkoholisches Kali löst das Anilid sehr leicht mit dunkelrother Farbe; kocht man den Alkohol weg, so erstarrt die Flüssigkeit plötzlich zu einem Brei braunrother Nadeln eines Kaliumsalmes, welches durch Wasser unter Abscheidung des Anilids zersetzt wird. Kocht man dieses Salz so lange mit ganz verdünnter Kalilauge, bis die Lösung eine rein hellrothe Farbe angenommen hat, so entweicht Anilin und auf Zusatz überschüssiger Säure fällt alsdann in nicht bedeutender Menge ein blauschillerndes, dunkel-grünschwarzes Krystallpulver aus. Dasselbe wird durch Auflösen in verdünntem Aetzammoniak und Filtration von dem zugleich ausgefallenen in Ammoniak unlöslichen unveränderten Anilid getrennt und durch Wiederausfällen des Filtrats mit verdünnter Salzsäure und Umkrystallisiren des Niederschlags aus siedendem Alkohol gereinigt, aus welchem der Körper beim Erkalten in Gestalt kleiner blauflimmernder Nadelchen anschießt. Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab die Zusammensetzung eines Chlorderivates des *p*-Anilidooxychinons oder *p*-Dioxychinonanilids.

Ber. für C ₁₂ H ₈ ClNO ₃	Gefunden			pCt.
	I.	II.	III.	
C 57.71	58.05	—	—	»
H 3.21	3.33	—	—	»
N 5.61	—	5.68	—	»
Cl 14.23	—	—	14.00	»

Es war daher aus dem Chloranilidooxychinonanilid ein Anilinrest abgespalten. Welcher von beiden, ob der das Chinonsauerstoffatom vertretende, oder der eine Hydroxylgruppe ersetzende, lässt sich einstweilen nicht bestimmen; der vorstehend beschriebene Körper ist daher entweder ein Anilidooxychinon, I, oder ein Dioxychinonmonoanilid, II.

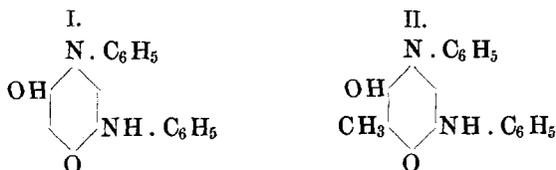


Da von jeder dieser beiden Formen zwei isomere kernsubstituirte Monochlorderivate möglich sind, so kommen für unseren Körper die folgenden 4 Formeln in Betracht:



Kocht man seine alkalische Lösung so lange, bis der Geruch nach Anilin verschwunden ist und die Farbe nicht mehr heller wird, so enthält die Lösung das Kaliumsalz des Monochlor-*p*-dioxychinons, welches leicht durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether, Ueberführung in das schwerlösliche neutrale Ammoniumsalz und Zersetzen desselben mit Salzsäure isolirt werden kann, wie dies früher¹⁾ bereits beschrieben worden ist. Diese Reaction befindet sich mit allen vier in Betracht zu ziehenden Formeln im Einklange.

Sämmtliche im Vorhergehenden beschriebenen Eigenschaften des Productes der Einwirkung von Anilin in essigsaurer Lösung auf das Chlordioxychinon sind nun fast ganz diejenigen, welche Zincke und Hagen (diese Berichte XVI, 1560 und XVIII, 788) bei dem Anilidooxychinonanilid, I, und Anilidoxytoluchinonanilid, II. beobachtet haben.

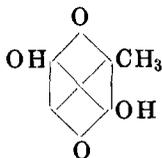


Die grüne Farbe der schwefelsauren Lösung, die Art und Weise der Zersetzung durch verdünnte Alkalien sind von diesen Forschern bei ihren Substanzen ganz entsprechend gefunden worden. Die für die Körper von Zincke und Hagen in dieser Abhandlung gegebenen genauen Structurformeln werde ich später zu begründen haben.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 40, 480.

Um etwaige Zweifel bezüglich der Analogie zu heben, habe ich zum Vergleich das Anilidooxychinonanilid nach Zincke und Hagen aus dem Dianilidochinonanilid durch Vermittlung des Aethyläthers (diese Berichte XVIII, 788) dargestellt und seine Eigenschaften mit denen des Chloranilidooxychinonanilids verglichen. Beide Substanzen unterscheiden sich weder in der Körperfarbe, noch in der Lösungsfarbe von einander in wahrnehmbarem Grade. Das Anilidooxychinonanilid ist in Eisessig schwieriger löslich und bildet kleine Blättchen, während sein Chlorderivat in ziemlich grossen Nadeln krystallisirt, die sehr denen des Anilidooxytoluchinonanilids gleichen.

Da das Anilidooxytoluchinonanilid beim Behandeln mit verdünnten Alkalien das Dioxytoluchinon als Endproduct liefert und das Anilidooxychlorchinonanilid in analoger Weise unter Bildung des Chlor-*p*-dioxychinons gespalten wird, so war anzunehmen, dass das Anilidooxybenzochinonanilid unter denselben Bedingungen in das *p*-Dioxybenzochinon von Nietzki und Schmidt¹⁾ übergehen würde. Dies ist nun thatsächlich der Fall und macht die analoge Structur der drei genannten Substanzen und ihrer Derivate noch wahrscheinlicher. Umgekehrt darf man nunmehr schliessen, dass das Dioxytoluchinon von Zincke und Hagen²⁾ ein Paradioxychinon ist und ihm die Structurformel:



zukommt, weil es nämlich aus seinem Anilid in analoger Art entsteht wie die beiden anderen Dioxychinone, über deren Structur kein Zweifel mehr obwaltet, und weil sowohl die drei Chinone wie ihre Anilide sehr weitgehende Analogien in ihrem Verhalten zeigen. Ich halte daher die für das Dioxytoluchinon gegebene Formel für so gut wie bewiesen.

C. Ueberführung der durch Einwirkung von Anilin und anderen Aminen auf hydroxylfreie Chinone entstehenden Chinonimidderivate und Amidochinone in Derivate des Paradioxychinons.

Wird Anilidooxychinonanilid oder Anilidooxychinon mit ganz verdünnter wässriger Kalilauge bis zum Aufhören der Anilin-Entwicklung auf dem Wasserbad erwärmt, wozu mehrere Stunden erforderlich sind,

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2374.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1562.

so bildet sich in allerdings recht geringer Menge das Kaliumsalz des Paradioxychinons von Nietzki. Zur Isolirung desselben wird die mit Salzsäure angesäuerte filtrirte Lösung wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und die vereinigten Aetherrückstände mit ganz wenig verdünnter Kalilauge aufgenommen, filtrirt und durch Zusatz von festem gepulvertem Chlorammonium das neutrale Ammonsalz des Chinons in Gestalt kleiner rother Nadelchen abgeschieden. Die Lösung desselben in wenig siedendem Wasser scheidet beim Ansäuern das Dioxychinon in Gestalt kleiner gelber körniger Krystalle ab, welche einmal aus Essigester umkrystallisirt in den charakteristischen gezackten Prismen erhalten wurden und sich in jeder Beziehung mit dem Nietzki'schen Präparat identisch zeigten. Die Analyse bestätigte die Identität.

Ber. für $C_6H_2(OH)_2O_2$	Gefunden
C 51.42	51.52 pCt.
H 2.86	3.14 »

Die sehr geringe Ausbeute erklärt sich dadurch, dass das Dioxychinon durch längeres Kochen selbst mit stark verdünnter Kalilauge allmählich zerstört wird.

Weitere Bildungsweisen des Paradioxychinons.

Da das Paradioxychinon durch Kochen mit Anilin und Alkohol in das Dianilidochinon von Hofmann übergeht, so lag es nahe zu versuchen, es aus diesem Anilid wieder zurückzubilden. Dies ist, wenn auch schwierig und mit geringer Ausbeute, durch Behandeln des Hofmann'schen Anilids mit alkoholischer Schwefelsäure, aber nicht mit Kalilauge gelungen. Erhitzt man dasselbe in kleinen Mengen mit der zur Lösung hinreichenden Quantität eines Gemisches von 3 Theilen englischer Schwefelsäure und 2 Theilen Aethylalkohol über der freien Flamme, so entfärbt sich plötzlich die zuerst tief dunkelrothbraune Flüssigkeit. Man kühlt dann ab, verdünnt mit viel Wasser, filtrirt von den ausgeschiedenen kohligen Massen und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. Der Aetherrückstand liefert alsdann das reine Chinon, wenn er in der eben beschriebenen Weise weiter behandelt wird. Der Grund der auch hier sehr geringen Ausbeute ist die Zersetzlichkeit des Dioxychinons beim Erhitzen mit starken Mineralsäuren. Weit besser gelingt die analoge Darstellung des Monochlordioxychinons aus dem Chlordianilidochinon von Niemeyer, welches schon durch kurzes Erhitzen mit der 10fachen Gewichtsmenge eines Gemisches aus 1 Theil englischer Schwefelsäure und 3 Theilen Alkohol auf dem Wasserbade glatt ohne jegliche Bildung verkohlter Massen in Anilinsulfat und Dioxychinon gespalten wird. Durch Uebersättigen der mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten klaren Lösung mit con-

centrirter Ammonflüssigkeit erhält man eine gute Ausbeute des schwerlöslichen Ammonsalzes des Chlordioxychinons.

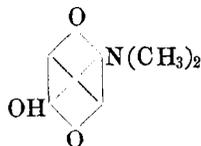
Da im allgemeinen die fetten Aminreste und die Ammoniakreste viel leichter aus den Amidochinonen und Chinonimiden abgespalten werden und durch Chinonsauerstoff oder Hydroxyl ersetzt werden, als die Reste der aromatischen Amine (um nur ein Beispiel anzuführen, soll der glatt und leicht schon durch verdünnte wässrige Alkalien erfolgende Uebergang des Chloranilamids in Chloranilsäure betont werden, während das ganz entsprechend constituirte Chloranilanilid nicht in derselben Weise in Chloranilsäure übergeführt werden kann), so habe ich mich nach einem geeigneten aus Benzochinon durch Einwirkung eines fetten Amins gebildeten Derivat umgesehen, welches durch glatte Ueberführbarkeit in das Paradioxychinon einen vollgültigen Beweis für die Structur derartiger Körper liefern könnte. Als ein solches Derivat hat sich das Tetramethyldiamidochinon von Mylius¹⁾ erwiesen, welches leicht durch Vermischen einer alkoholischen Benzochinonlösung mit einem geringen Ueberschuss von alkoholischem Dimethylamin zweckmässig unter Kühlung dargestellt werden kann. Beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt es alsdann in dicken dunkelrothen Prismen und Tafeln. Ich habe übrigens die Erfahrung gemacht, dass derselbe Körper auch aus dem Monochlorchinon gebildet wird, jedoch in bedeutend grösserer Menge und in weit glatterer Reaction, da nach der Gleichung: $3 \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2 \text{NH}(\text{CH}_3)_2 = 2 \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2(\text{N}[\text{CH}_3]_2)_2$ nur ein Drittel des Chinons in den Amidokörper übergeht, während nach der Gleichung $2 \text{C}_6\text{H}_3\text{ClO}_2 + 2 \text{NH}(\text{CH}_3)_2 = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{OH})_2 + \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2(\text{N}[\text{CH}_3]_2)_2 + \text{HCl}$ die Hälfte des angewandten Monochlorchinons in dieser Weise umgewandelt wird. Die bei letzterer Reaction entstehende Salzsäure verbindet sich natürlich mit überschüssigem Dimethylamin zum Chlorhydrat, welches durch seine aussalzende Wirkung die Abscheidung des Amids noch vollständiger macht, so dass fast theoretische Ausbeuten erzielt werden.

Die Umwandlung des Tetramethyldiamidochinons in Dioxychinon geschieht nun so ausserordentlich leicht und glatt, besonders durch Alkalien, weniger durch Säuren, dass es mich fast wundert, dass Mylius nicht damals bereits das Dioxychinon entdeckt hat. Man hat den Körper nur eben mit der hinreichenden Menge verdünnter Kalilauge zum Sieden zu erhitzen, um die unter kräftiger Entwicklung von Dimethylamin vor sich gehende Reaction zu Ende zu führen. Beim Ansäuern scheidet sich dann reines Dioxychinon als gelbes Krystallpulver aus. Die Ausbeute ist die theoretische. In kalter verdünnter Salzsäure löst sich das Tetramethyldiamidochinon zunächst

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 467.

mit violetter Farbe; dieselbe schlägt jedoch fast momentan in Carminroth um, und beim Schütteln erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei rother Krystalle, die sich in Ammoniak mit violetter Farbe auflösen. Die Analyse der abgeseugten, mit Wasser gewaschenen und bei 50—60° im Exsiccator getrockneten Krystalle ergab die Zusammensetzung des

Dimethylamidooxychinons,
welchem die Formel

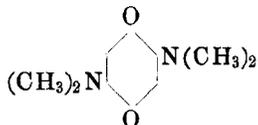


zuzutheilen ist.

Ber. für $C_6H_2O_2N(CH_3)_2OH$	Gefunden	
C 57.48	57.75	— pCt.
H 5.38	5.20	— »
N 8.38	—	8.72 »

Während also durch Salzsäure in der Kälte zunächst nur ein Aminrest abgespalten und durch Hydroxyl ersetzt wird, gelingt es ganz leicht durch Erwärmen auf dem Wasserbade damit auch den zweiten Aminrest abzuspalten und so ebenfalls zum *p*-Dioxychinon zu gelangen. Die anfangs rothe Lösung des Mylius'schen Körpers in Salzsäure wird beim Erwärmen schnell goldgelb und lässt dann beim Erkalten Dioxychinon auskrystallisiren. Hierbei ist jedoch zu langes und zu starkes Erhitzen wegen der Zersetzlichkeit des Dioxychinons in saurer Lösung zu vermeiden.

Das Tetramethyldiamidochinon muss nach Vorstehendem als *p*-Derivat der Formel:



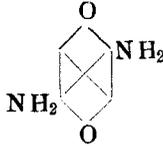
gelten.

D. Constitution der Chinonimide und Amidochinone.

Wie wir aus den soeben mitgetheilten Thatsachen ersehen können, gehen alle bisher darauf hin untersuchten Derivate des Benzochinons, welche durch Einwirkung von Ammoniaksubstituten entstehen, durch Austausch der Aminreste gegen Hydroxyl in ein und dasselbe *p*-Dioxychinon über.

Wir können hieraus den Schluss ziehen, dass diese Aminreste ebenfalls die *p*-Stellung in den Dialkylamidochinonen einnehmen. Es lässt sich nunmehr leicht an der Hand des bisherigen Beobachtungs-

materials nachweisen, dass ganz allgemein bei der Einwirkung von Aminen auf Chinone vom Typus des Benzochinons im Maximum nur zwei Kernwasserstoffatome durch Aminreste ersetzt werden können, und dass die beiden eintretenden Gruppen stets die *p*-Stellung zu einander einnehmen, so dass sie sich in Folge dessen gleichzeitig in beiderseitiger Orthostellung zu den Chinonsauerstoffatomen befinden. Alle diese Substanzen sind demnach Derivate des *p*-Diamidochinons:



Im folgenden sollen die wichtigsten hierhin gehörigen Thatsachen zusammengestellt werden.

1. Sämmtliche aus Benzochinon und Anilin dargestellten Anilide, nämlich Dianilidochinon (Hofmann, Jahresberichte 1863, 415); Dianilidochinonmonoanilid (Zincke, Hagen, diese Berichte XVIII, 787); Dianilidochinondianilid (O. Fischer, Hepp, diese Berichte XXI, 677); Anilidoxychinonanilid (Zincke, Hagen, diese Berichte XVIII, 788); sind Derivate des *p*-Dioxychinons, aus diesem darstellbar und in dasselbe zurückführbar.

2. Entsprechendes gilt für die Anilide aus Toluchinon, sie liefern alle *p*-Dioxytoluchinon.

3. Sämmtliche Anilide und Amide aus Halogenchinonen, wie Chlordianilidochinon (Niemeyer, Ann. Chem. Pharm. 228, 336); Chloranilanilid (Hofmann, Jahresberichte 1863, 415); Chlordiamidochinon (Kehrmann und Tiesler, Journ. für prakt. Chem. 40, 480); Dichlordiamidochinon (Laurent, Berzelius, Jahresber. 25, 850); Chloranilidoxychinonanilid (s. vorstehende Mittheilung) liefern Mono- oder Dihalogen-*p*-dioxychinone.

4. Die Amide und Anilide des Thymochinons und Paraxylochinons verhalten sich den übrigen Chinonaniliden ganz entsprechend. Für dieselben ist die *p*-Stellung der Amidreste selbstverständlich, weil im Thymochinon u. s. w überhaupt nur 2 in *p*-Stellung stehende Kernwasserstoffatome vorhanden sind. Dioxythymochinon und Dioxy-*p*-xylochinon müssen demnach *p*-Derivate sein, und sie besitzen in der That auch die Eigenschaften dieser Körperklasse bis ins Einzelne.

Die Einwirkung der Amine auf hydroxylfreie Chinone und die Zersetzung der entstandenen Producte durch Säuren oder Alkalien ist nach dem Gesagten eine allgemeine Bildungsweise der *p*-Dioxyderivate des Chinons und seiner Homologen.

Coblenz, den 13. März 1890.