

Nitrobromcumaron, $C_8H_4OBr \cdot NO_2$.

Diese Verbindung wurde erhalten durch Eintragen von Monobromcumaron in Salpetersäure vom spec. Gew. 1.41 unter schwachem Erwärmen. Nach dem Erkalten erstarrt das am Boden schwimmende Oel zu einer krystallinischen Masse, und auch aus der Salpetersäure scheiden sich feine nadelförmige Krystalle ab. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol resultirten lange, dünne, glänzende Nadeln von röthlich gelber Farbe. Schmp. 132°.

Analyse: Ber. Procente: N 5.78, Br 33.05.

Gef. » » 5.75, » 33.35.

Nitrochlorcumaron, $C_8H_4OCl \cdot NO_2$,

wurde ganz analog der Bromverbindung erhalten in Form von feinen gelben Nadeln vom Schmp. 147°.

Analyse: Ber. Procente: N 7.08, Cl 17.97.

Gef. » » 7.25, » 18.11.

Auch hier wurde aus der alkoholischen Mutterlauge noch ein niedriger schmelzender Körper erhalten, der aber noch nicht untersucht wurde.

Bei der Nitrirung der Halogencumarone scheint eine gleichzeitige Oxydation nicht stattzufinden, wenigstens konnten vorläufig Säuren nicht aufgefunden werden. Wir beabsichtigen weiterhin die Einwirkung von Zinkalkylen auf Bromcumaron sowie auf Nitrobrom- resp. -chlorcumaron zu untersuchen.

Rostock, im August 1897.

384. F. Kehrmann und G. Betsch: Ueber 1.4-Diaminochinon.

(Eingegangen am 5. August.)

Allgemeiner Theil.

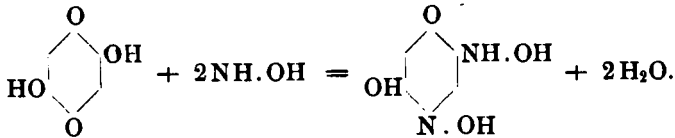
Wie der Eine von uns vor längerer Zeit mitgetheilt hat¹⁾, ist das von Nietzki und F. Schmidt²⁾ durch Reduction des sogen. Dioxims des 1.4-Dioxychinons erhaltene Diaminodioxybenzol kein Diaminohydrochinon, wie die erwähnten Forscher geglaubt hatten, sondern identisch mit demjenigen Diaminoresorcin, welches von Typke³⁾ durch Reduction des symmetrischen Dinitroresorcins dargestellt worden war. Hieraus folgt, dass das von den genannten Chemikern beschriebene Oxydationsproduct des vermeintlichen Di-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 41, 87.

²⁾ Diese Berichte 22, 1656.

³⁾ Diese Berichte 16, 555.

aminohydrochinons nichts anderes ist, als das von Typke bereits erhaltene sogenannte Diiminoresorcin, welchem nach Nietzki und F. Schmidt die Formel des Aminooxychinonimids zukommt. Auffallender Weise wirkt demnach Hydroxylamin bei Gegenwart von Salzsäure auf symmetrisches Dioxychinon entsprechend folgender Gleichung ein:

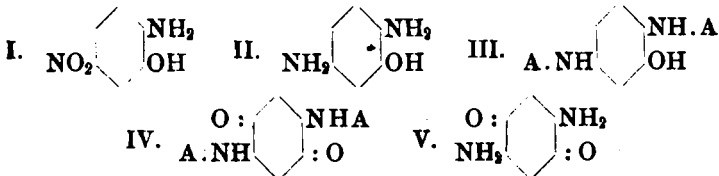


Es werden also nicht, wie man erwarten müsste, und wie es auch Nietzki und Schmidt angenommen haben, beide Chinonsauerstoffatome, sondern merkwürdiger Weise nur eines derselben zugleich mit dem dazu in Metastellung stehenden Hydroxyl angegriffen. Nur so lässt es sich verstehen, warum durch Reduction und Oxydation dieses Oxims nicht Hydrochinon-, sondern Resorcin-Derivate entstehen.

p-Diaminochinon und *p*-Diaminohydrochinon waren daher bisher ebensowenig bekannt, wie das normale Dioxim des Dioxychinons¹⁾.

Da diese Substanzen jedoch wegen ihrer Beziehungen zum Chloranilamid ein gewisses theoretisches Interesse beanspruchen, so haben wir dieselben darzustellen versucht, und zwar ist es uns gelungen, unser Ziel auf folgendem Wege zu erreichen.

p-Nitrodiazobenzolimid wurde nach dem Verfahren von Friedländer und Zeitlin²⁾ in Nitroaminophenol (Formel I) verwandelt und dieses zu Oxy-*p*-phenylendiamin (Formel II) reducirt. Dessen Diacetylderivat (Formel III) geht durch Chromsäure in Eisessiglösung ziemlich glatt in Diacetaminochinon (Formel IV) über, welches dann durch Verseifen mit Schwefelsäure das 1,4-Diaminochinon liefert (Formel V).

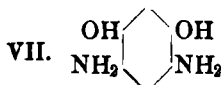
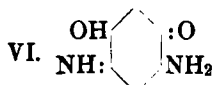


Dieses Letztere zeigte sich als ganz verschieden von dem aus Dioxychinon dargestellten Körper gleicher Zusammensetzung, welcher

¹⁾ Die nur die Arbeit von Nietzki und Schmidt berücksichtigenden Angaben in der III. Auflage von Beilstein's Handbuch sind dementsprechend zu ändern.

²⁾ Diese Berichte 27, 196.

seinerseits nochmals durch eine vergleichende Untersuchung mit voller Sicherheit als Aminooxychinonimid (Formel VI)



und als identisch mit dem Oxydationsproduct des Typke'schen Diaminoresorcins (VII) charakterisirt worden ist.

Experimenteller Theil.

Oxy-*p*-phenylendiamin.

25 g nach dem Verfahren von Friedländer und Zeitlin aus *p*-Nitrodiazobenzolimid dargestelltes Nitroaminophenol werden portionsweise in eine gekühlte Auflösung von $3\frac{1}{2}$ Molekülen SnCl_2 in 100 ccm reiner rauchender Salzsäure eingetragen. Die nach vollendeter Reduction unter Wasserkühlung mit Salzsäuregas gesättigte dunkle Flüssigkeit scheidet innerhalb 12 Stunden ein Zinndoppelsalz aus, welches abgesaugt, in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff entzint wird. Das Filtrat wird zur Vermeidung von Luftoxydation in einem Kolben schnell auf ein kleines Volumen eingekocht, wobei in einem bestimmten Moment die Lösung plötzlich zu einer aus langen, farblosen Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrt. Dieselbe wird abgesaugt und mit 20-procentiger Salzsäure gewaschen. Filtrat und Waschflüssigkeit liefern nach erneutem Eindampfen noch eine zweite und dritte Krystallisation. Die Gesamtausbeute an fast reinem Chlorhydrat betrug 20—25 g. Dasselbe ist in Wasser leicht, weniger in starker Salzsäure löslich; die anfangs farblose wässrige Lösung färbt sich an der Luft in Folge von Oxydation schnell violett. Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab, dass das Dichlorhydrat vorlag.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OCl}_2$.

Procente: C 36.54, H 5.07, N 14.21.

Gef. » » 36.67, » 5.20, » 14.31.

Triacetylderivat.

Ein Molekül Dichlorhydrat und zwei Moleküle entwässertes gepulvertes Natriumacetat werden mit soviel Essigsäureanhydrid übergossen, dass beim Umschütteln ein dünner Brei entsteht. Dann wird bis zum Sieden erhitzt, abgekühlt und mit der 5-fachen Menge Wasser vermischt. Ein Theil des Acetylderivates scheidet sich sofort aus, und den Rest gewinnt man durch Neutralisiren der abgesaugten Mutterlauge mit Natriumcarbonat.

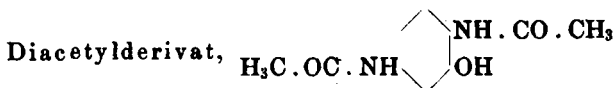
Farblose, glänzende Blättchen aus heissem Wasser vom Schmelzpunkt 234° ; fast unlöslich in kaltem, gut löslich in heissem Wasser,

in Alkohol und Eisessig; langsam, unter Abspaltung eines Acetyls, löslich in kalter verdünnter Natronlauge. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}N_2O_4$.

Procente: C 57.60, H 5.60, N 11.20.

Gef. » » 57.81, » 5.61, » 11.30.

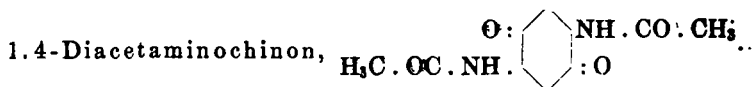


Das Triacetylderivat wird mit kalter verdünnter Natronlauge bis zu erfolgter Auflösung digerirt. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fällt das Diacetylderivat als schweres glitzerndes Krystallpulver, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann. Glänzende, farblose, sich leicht bräunende Nadeln vom Schmp. 265°; fast unlöslich in kaltem, etwas löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und kalter verdünnter Lauge. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_3$.

Procente: C 57.69, H 5.77, N 13.46.

Gef. » » 57.80, » 5.85, » 13.70:



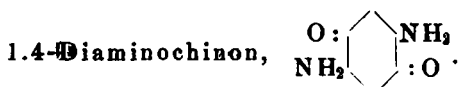
5 g Diacetylderivat werden mit wenig Essigsäure zum Brei angerührt und die concentrirte wässrige Lösung der 1½-fachen theoretischen Menge Natriumbichromat unter Eiskühlung langsam hinzugefügt. Das Gemisch bleibt hierauf unter zeitweiligem Schütteln, einige Stunden im Eis stehen, worauf man mit Wasser fällt. Das als hellgelbes krystallinisches Pulver ausgeschiedene Chinon wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und einmal aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Centimeterlange strohgelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und kaltem Eisessig, ziemlich leicht dagegen in siedendem Eisessig. Färbt sich gegen 300° dunkel und sublimirt zum Theil, ohne zu schmelzen. Löst sich in englischer Schwefelsäure mit braungelber Farbe. Auf Zusatz von etwas Wasser tritt langsam Verseifung ein, indem die Lösung eine viel intensivere, gelblich blutrothe Farbe annimmt.

Wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_4$.

Procents: C 54.05, H 4.50, N 12.61.

Gef. » » 53.95, » 4.50, » 12.50.



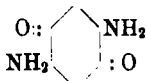
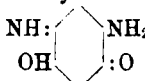
Das Diacetaminochinon wird in möglichst wenig englischer Schwefelsäure kalt gelöst, tropfenweise unter Kühlung mit Wasser versetzt, bis sich der entstehende Niederschlag nur noch langsam löst und sodann vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Flüssigkeit eine sich nicht weiter ändernde, gelblich blutrothe Farbe angenommen hat. Dann wird abgekühlt und durch Zusatz von viel Wasser von 0° das Chinon als violett-schimmerndes Krystallpulver abgeschieden. Der zunächst entstehende Niederschlag ist ein Sulfat, welches jedoch schon auf dem Saugfilter durch fortgesetztes Waschen mit Wasser vollkommen dissociirt. Violett schimmerndes, in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln kaum lösliches, krystallinisches Pulver, welches zur Analyse bei 120° getrocknet wurde.

Analyse: Ber. für $C_6H_6N_2O_2$.

Procente: C 52.17, H 4.34, N 20.28.

Gef. » » 52.30, » 4.46, » 20.55.

Der Körper besitzt im Aussehen sehr viel Aehnlichkeit mit dem von A. W. Hofmann¹⁾ durch Einwirkung von Anilin auf Chinon erhaltenen Dianilinochinon. Von seinem Isomeren, dem aus Resorcin erhaltenen Aminooxychinonimid²⁾, unterscheidet er sich scharf durch die in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellten Reactionen. In viel kochendem Eisessig ist er etwas mit kirschrother Farbe löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in dunkelbraunen Schuppen, welche einen starken blauvioletten Metallglanz zeigen.

	Diaminochinon, 	Aminooxychinonimid, 
Farbe:	hellviolett	dunkelviolett
Zersetzungspunkt:	325—330°	310—315°
kalte verd. Natronlauge:	unlöslich	leicht löslich, Lösung bräunlichroth
englische H_2SO_4 :	gelblich roth, wird beim Verdünnen mit Wasser hellviolett, beim Erhitzen zum Sieden fast momentan hellgelb.	intensiv rothviolett, wird beim Verdünnen mit Wasser fuchsinroth, welche Farbe auch beim Aufkochen sich nicht ändert.

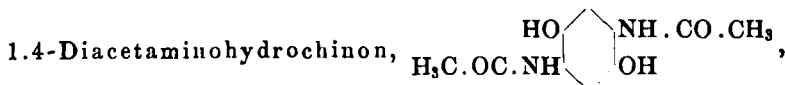
¹⁾ Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1863, 415.

²⁾ Typke, diese Berichte 16, 555.



Dessen Dichlorhydrat entsteht glatt durch Erwärmen des Chinons mit einem kleinen Ueberschuss von salzsaurem Zinnchlorür und krystallisirt bei geeigneter Concentration aus der farblosen Lösung in farblosen Nadeln, welche zur Reinigung nach dem Absaugen und Waschen mit wenig 20-procentiger Salzsäure nochmals in ganz wenig Wasser gelöst und mittels concentrirter Salzsäure abgeschieden wurden.

In kaltem Wasser löst sich das Salz anfangs farblos auf; die Lösung wird indessen an der Luft bald violett und setzt langsam Krystalle des Chinons ab. Die freie Base fällt auf Zusatz von Natriumcarbonat zu einer concentrirten Lösung des Chlorhydrats als anfangs weisser, krystallinischer, sich jedoch in Berührung mit Luft sofort oxydirender Niederschlag aus. Bei Gegenwart von viel freier Salzsäure sind dagegen die Lösungen des Diaminohydrochinons ziemlich haltbar.



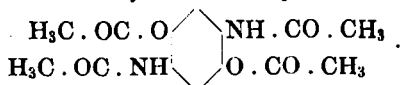
entsteht durch kurzes Kochen von fein gepulvertem Diacetaminochinon mit Alkohol, wenig Salzsäure und etwas mehr, als der theoretischen Menge Zinnchlorür, als weisses, krystallinisches, in den meisten organischen Lösungsmitteln fast unlösliches, in verdünnten Laugen leicht lösliches Pulver, welches zwischen 285—290° zu sublimiren beginnt, und bei circa 310° verkohlt. Wurde zur Stickstoffbestimmung bei 110—120° getrocknet.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$.

Procente: N 12.50.

Gef. » » 12.59.

1.4-Tetracetyldiaminohydrochinon,



Bildet sich leicht beim Kochen des Diacetylderivates mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat, bis alles in Lösung gegangen ist. Als Zwischenproduct entsteht ein in Essigsäureanhydrid schwerlösliches Triacetylderivat. Man fällt nun mit Wasser, wobei der Körper langsam in langen, weissen, glänzenden, bei 190° scharf schmelzenden Nadeln auskrystallisirt. Wurde bei 120° getrocknet analysirt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_8$.

Procente: C 54.54, H 5.19, N 9.09.

Gef. » » 54.99, » 5.18, » 8.86.

Diaminoresorcin, $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \diagdown \quad \diagup \quad \text{NH}_2 \\ \text{HO} \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$, aus Dioxychinondioxim.

Nach den Angaben von Nietzki und F. Schmidt¹⁾ aus Dioxychinon mittels salzsaurem Hydroxylamin in guter Ausbeute erhaltenes, sogenanntes Dioxim wurde nach dem Verfahren der genannten Forscher²⁾ mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt. Das sich in farblosen Nadeln ausscheidende Chlorhydrat wurde zur Reinigung nochmals aus concentrirter wässriger Lösung mit starker Salzsäure gefällt. Das Salz gleicht ausserordentlich dem Dichlorhydrat des 1.4-Diaminohydrochinons; dass es jedoch nichts Anderes als das Dichlorhydrat des symmetrischen Diaminoresorcins ist, geht aus seinen Umwandlungen mit Sicherheit hervor. Versetzt man seine farblose wässrige Lösung mit etwas Ammoniak und leitet Luft hindurch, so scheidet sich genau, wie beim Diaminohydrochinon, ein Oxydationsproduct in violettbraunen, glänzenden Blättchen aus, welches jedoch, wie ein genauer Vergleich der Eigenschaften bewies, kein Diaminochinon, sondern identisch mit dem von Typke erhaltenen Aminoxychinonimid ist. Es zeigt die in der weiter vorn mitgetheilten Tabelle angeführten, für das aus Dinitroresorcin erhaltene Product charakteristischen Reactionen.

Tetracetyl-diaminoresorcin, $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}.\text{OC}.\text{NH} \quad \diagdown \quad \diagup \quad \text{NH}.\text{CO}.\text{CH}_3 \\ \text{H}_3\text{C}.\text{OC}.\text{O} \quad \quad \quad \text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3 \end{array}$

I. Aus Dioxychinondioxim erhaltenes salzsaures Diaminoresorcin wurde mit Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid gekocht, bis alles in Lösung gegangen war. Als Zwischenproducte entstehen hierbei zunächst ein Di- und dann ein Tri-Acetylderivat, welches sich nur durch fortgesetztes Kochen mit einer genügenden Menge Essigsäureanhydrid in Tetracetylkörper umwandelt. Letzterer krystallisirt aus der mit Wasser verdünnten Reactionsmasse langsam in farblosen, bei 180° scharf schmelzenden Nadeln.

II. Aus Typke'schem Dinitroresorcin dargestelltes Diaminoresorcinchlorhydrat wurde in der vorstehend beschriebenen Art und Weise acetylirt. Das erhaltene Tetracetylderivat schmolz scharf bei 180° und war in jeder Beziehung mit dem soeben beschriebenen Körper identisch.

Nietzki und Schmidt³⁾ geben für ihr aus dem Reductionsproduct des Dioxychinondioxims erhaltenes Tetracetylderivat den Schmp. 225° an. Diese Forscher haben offenbar das bei dieser Temperatur schmelzende Triacetylderivat in Händen gehabt, welches vor-

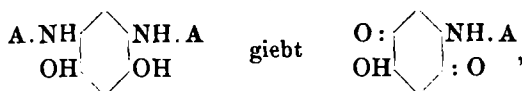
¹⁾ Diese Berichte 21, 2375.

²⁾ Diese Berichte 22, 1656.

³⁾ Diese Berichte 22, 1657.

zugsweise entsteht, falls man nicht genügend lange und mit einem ausreichenden Ueberschuss von Essigsäureanhydrid erhitzt. Die für Tri- und Tetra-Acetylderivat verlangten analytischen Daten liegen so nahe bei einander, dass eine bestimmte Entscheidung dadurch kaum zu treffen ist, falls man nicht eine directe Bestimmung der Acetylgruppen ausführt.

Es ist nunmehr auch erklärt, warum Nietzki und Schmidt durch theilweises Verseifen ihres Acetylderivates und darauf folgende Oxydation mit Eisenchlorid kein Diacetaminochinon erhalten haben. Ein solches kann sich in der That aus Diacetaminoresorcin nicht bilden, während hingegen die von den genannten Forschern beobachtete Entstehung von Acetaminooxychinon¹⁾ sich ungezwungen erklärt.



Genf, Universitätslaboratorium. 2. August 1897.

385. Curtis C. Howard: Ueber Derivate der *p*-Amidophenoxylessigsäure.

(Eingegangen am 9. August.)

Im März d. J. beschrieb ich die *p*-Amidophenoxylessigsäure und einige Abkömmlinge derselben²⁾, nachdem kurz zuvor Hr. C. Kym³⁾ eine den gleichen Gegenstand behandelnde Untersuchung veröffentlicht hatte. Da Hr. Kym mir die weitere Bearbeitung des Gebietes überlassen hat, so habe ich meine Untersuchung fortgesetzt, und gebe im Folgenden neuerdings die Resultate derselben wieder.

Ich beschrieb zuletzt das *p*-Phenoxylessigsäurehydrazin, zu dessen näherer Charakterisirung ich einige seiner Abkömmlinge dargestellt habe.

Benzyliden-*p*-Phenoxylessigsäurehydrazon.

Fein gepulvertes Hydrazin wurde in Alkohol suspendirt und etwas mehr, als die 1 Mol. entsprechende Menge frisch destillirten Benzaldehyds zugefügt. Beim Umrühren der Mischung trat vorübergehend Lösung ein, aus der bald grünlichgelbe Blättchen der Benzylidenverbindung auskrystallisirten. Sie wurden aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 158°.

¹⁾ l. c.

²⁾ Diese Berichte 30, 545 ff.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. (neue Folge) 55, 113 ff.