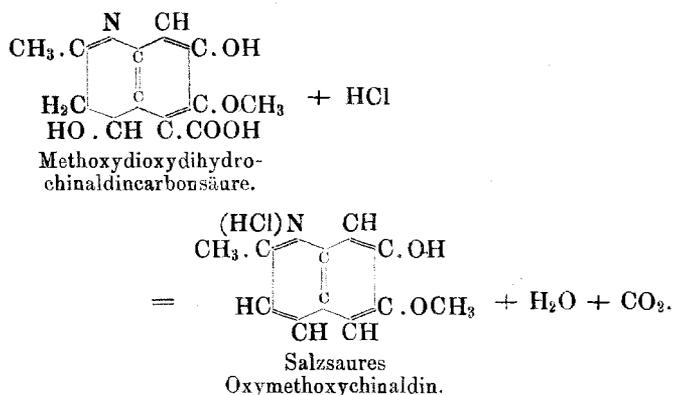


Kohlensäure und 1 Molekül Wasser aus der Methoxydioxydihydrochinaldincarbonsäure nach folgender Gleichung:



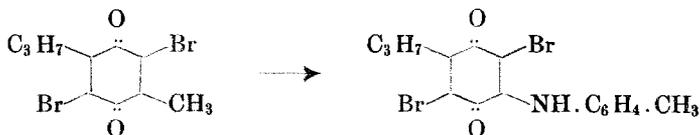
Die Base $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$, welche mit einigen bereits bekannten Chinaldinbasen stellungsisomer ist, werde ich demnächst weiter untersuchen.

Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule Berlin.

242. O. Böters: Ueber Reactionen der Dihalogenthymo- chinone.

(Eingegangen am 16. April 1902.)

Vor Kurzem¹⁾ hat J. Hoffmann im diesseitigen Laboratorium ein höchst eigenartiges Verhalten des Dibromthymoquinons gegen Paratoluidin und Anilin aufgefunden, nämlich, dass dieses Chinon nicht, wie erwartet, seine beiden Bromatome, sondern die Methylgruppe gegen die Aminreste austauscht, wodurch aus



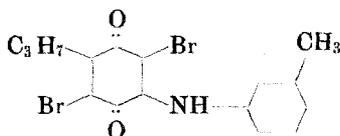
entsteht.

Im Hinblick auf diese ganz unerwartete Reaction veranlasste mich Hr. Prof. C. Liebermann, diesen Gegenstand weiter, namentlich auch unter Heranziehung des Dichlorthymoquinons, zu verfolgen.

¹⁾ Diese Berichte **34**, 1559 [1901].

Zunächst habe ich noch das Metatoluidin und das Anisidin auf Dibromthymochinon wirken lassen und damit den von Hoffmann angegebenen durchaus analoge Resultate erhalten, indem auch hier die Methylgruppe durch den basischen Rest ersetzt wird.

Metatoluido-dibrom-isopropyl-chinon,

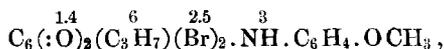


entsteht in guter Ausbeute, wenn man wie bei der Darstellung des *p*-Toluido-dibrom-isopropyl-chinons verfährt. Aus Methylalkohol krystallisirt es in violetten Blättchen vom Schmp. 171°. In kaltem Alkohol und Benzol ist es wenig, leichter in Aceton löslich; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich tiefblau.

0.2097 g Sbst.: 0.3611 g CO₂, 0.0773 g H₂O. — 0.1528 g Sbst.: 0.1381 g AgBr.

C₁₆H₁₅O₂NBr₂. Ber. C 46.49, H 3.63, Br 38.74.
Gef. » 46.97, » 4.13, » 38.46.

Anisido-dibrom-isopropyl-chinon,



bildet sich in gleicher Weise und ebenso leicht wie das Vorgenannte. 4 g Dibromthymochinon wurden mit 3 g Anisidin in 80 ccm Methylalkohol¹⁾ ca. 20 Minuten gekocht und das Ausgeschiedene nach 48-stündigem Stehen abfiltrirt. Es fielen tief dunkelblaue bis violette, feine Blättchen nieder, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 196° besaßen. Löslich mit schön blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure, wenig löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

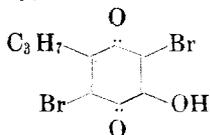
0.2290 g Sbst.: 0.3735 g CO₂, 0.0783 g H₂O. — 0.1743 g Sbst.: 5.2 ccm N (21°, 746 mm). — 0.1667 g Sbst.: 0.1477 g AgBr.

C₁₅H₁₅O₃NBr₂. Ber. C 44.75, H 3.50, N 3.26, Br 37.30.
Gef. » 44.49, » 3.83, » 3.35, » 37.70.

Beide Verbindungen, sowohl das Metatoluido-dibrom-isopropyl-chinon als auch das Anisido-dibrom-isopropyl-chinon gehen durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure in gleicher Weise und der

¹⁾ Methylalkohol eignet sich als Lösungsmittel besser als Aethylalkohol, weil das Reactionsproduct weniger verschmiert und daher leichter zu reinigen ist.

entsprechenden Ausbeute wie das Paratoluidid Hoffmann's in das gleiche Oxy-dibrom-isopropyl-chinon



über.

Da ich diese sehr charakteristische Verbindung vom vorhergehenden Nacharbeiten der Hoffmann'schen Arbeit genau kannte und sie auch durchanalysirt hatte, habe ich mich hier mit ihrer qualitativen Untersuchung begnügt.

Um mich zu überzeugen, dass es sich bei dem Paratoluididibromisopropyl-chinon etc. nicht etwa um das Paratoluidin-(etc.)Salz des Oxy-dibrom-isopropyl-chinons handelt, stellte ich zunächst fest, dass das in Aether gelöste Paratoluidid durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nicht gespalten wurde. Dann habe ich aber auch die Salze des Oxy-dibrom-isopropyl-chinons direct dargestellt und mich überzeugt, dass sie ein ganz anderes Verhalten zeigen.

p-Toluidinsalz des Oxy-dibrom-isopropyl-chinons, C_6Br_2 ($:O$)₂(C_3H_7).($OH, NH_2.C_6H_4.CH_3$). 1.5 g Oxy-dibrom-isopropyl-chinon wurden mit 2 g *p*-Toluidin (1 Mol. : 4 Mol.) in 10 ccm Methylalkohol 20 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Nach 24-stündigem Stehen waren 1.8 g kleine, ziegelrothe Nadeln ausgefallen, die aus Benzol umkrystallisirt wurden. Schmp. 150°. Leicht löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, weniger in kaltem Benzol.

0.2043g Sbst.: 0.3340 g CO_2 , 0.0515 g H_2O . — 0.1608 g Sbst.: 0.1413 g AgBr. — 0.1732 g Sbst.: 5.3 ccm N (22.8°, 760 mm).

$C_{16}H_{17}O_3NBr_2$. Ber. C 44.55, H 3.94, N 3.25, Br 37.12.

Gef. » 44.59, » 4.47, » 3.47, » 37.39.

Als das Salz mit Alkohol angefeuchtet, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und erwärmt wurde, fiel, namentlich auf Wasserzusatze, das Oxy-dibrom-isopropyl-chinon wieder aus.

p-Xylidinsalz des Oxy-dibrom-isopropyl-chinons, C_6Br_2 ($:O$)₂(C_3H_7).($OH, NH_2.C_6H_3[CH_3]_2$). Als wie vorher 1 Mol.-Gew. Oxy-dibrom-isopropyl-chinon mit 4 Mol.-Gew. *p*-Xylidin in wenig Methylalkohol 20 Minuten am Rückflusskühler gekocht wurde, fiel das Salz beim Stehen in feinen, dunkelvioletten Nadeln aus, welche, aus Ligroin umkrystallisirt, den Schmp. 154° zeigten. Löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether.

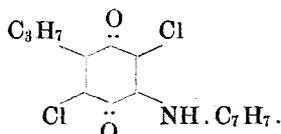
0.1873 g Sbst.: 0.3161 g CO_2 , 0.0792 g H_2O . — 0.1564 g Sbst.: 0.1306 g AgBr. — 0.1951 g Sbst.: 5.45 ccm N (23.7°, 748 mm).

$C_{17}H_{19}O_3NBr_2$. Ber. C 45.84, H 4.27, N 3.15, Br 35.95.

Gef. » 46.03, » 4.73, » 3.11, » 35.54.

Die Hoffmann'schen Beobachtungen ganz bestätigende Resultate erhielt ich auch unter Anwendung von Dichlor-thymochinon bei der Einwirkung von *p*-Toluidin. Auch hier verbleiben die beiden Chloratome in der Verbindung, während die Methylgruppe im Austausch gegen den Toluidinrest eliminirt wird.

p-Toluido-dichlor-isopropylchinon,

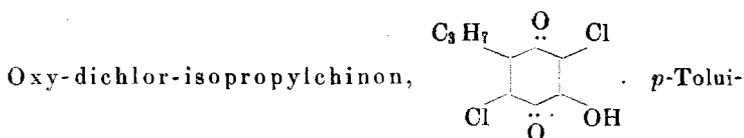


6 g Dichlorthymochinon wurden mit 9 g *p*-Toluidin und 14 ccm Alkohol bis zur Lösung erwärmt. Als nach 48-stündigem Stehen abfiltrirt und aus Benzol-Ligroin (2:1) umkrystallisirt wurde, wurden feine, dunkelviolette Blättchen vom Schmp. 187° erhalten. Leicht löslich in Benzol und mit prächtig blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure, schwer löslich in kaltem Alkohol.

0.1999 g Sbst.: 0.4355 g CO₂, 0.0891 g H₂O. — 0.1935 g Sbst.: 0.4176 g CO₂, 0.0875 g H₂O. — 0.1655 g Sbst.: 0.1469 g AgCl. — 0.1732 g Sbst.: 6.45 ccm N (19.2°, 776.5 mm).

C₁₆H₁₅O₂NCl₂. Ber. C 59.26, H 4.63, N 4.32, Cl 21.91.
Gef. » 59.43, 58.87, » 4.99, 5.06, » 4.39, » 21.95.

Hier habe ich auch das Spaltungsproduct mit Säuren hergestellt und genauer untersucht.



do-dichlor-isopropylchinon wurde mit alkoholischer Salzsäure (1 Theil rauchender Salzsäure und 2 Theile absolutem Alkohol) am Rückflusskühler gekocht. Als alles in Lösung gegangen war und diese eine hellweinrothe Färbung angenommen hatte (nach 3—4 Stunden), wurde abgekühlt und auf Eis gegossen. Die ausfallenden gelben Krystallnadeln wurden zur Reinigung in doppeltkohlensaurem Natrium gelöst und mit verdünnter Säure wieder ausgefällt. Es schieden sich goldbronzefarbige, feine Krystallnadeln vom Schmp. 126° aus; leicht löslich in Alkohol, Alkali, Soda und doppeltkohlensaurem Natrium mit dunkelvioletter Farbe; aus Ligroin umkrystallisirbar.

0.2178 g Sbst.: 0.3694 g CO₂, 0.0694 g H₂O. — 0.1696 g Sbst.: 0.2091 g AgCl.

C₉H₈O₃Cl₂. Ber. C 45.96, H 3.40, Cl 30.21.
Gef. » 46.26, » 3.57, » 30.48.

Silbersalz des Oxy-dichlor-isopropyl-chinons, $C_6Cl_2(:O)_2(C_3H_7)(OAg)$. Aus alkoholischer Lösung des Oxy-dichlor-isopropyl-chinons fällt wässrige Silbernitratlösung direct das Silbersalz in violetten Nadeln. Diese wurden mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen. Das Salz ist leicht löslich in Alkohol, etwas löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

0.2056 g Sbst.: 0.2366 g CO_2 , 0.0456 g H_2O . — 0.1774 g Sbst.: 0.1518 g AgCl. — 0.1147 g Sbst.: 0.0480 g AgCl.

$C_9H_7O_3Cl_2Ag$. Ber. C 31.58, H 2.05, Cl 20.76, Ag 31.58.
Gef. » 31.39, » 2.48, » 21.16, » 31.50.

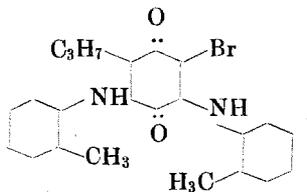
Methoxy-dichlor-isopropyl-chinon, $C_6Cl_2(:O)_2(C_3H_7)(OCH_3)$. 1.5 g feingeriebeses Silbersalz wurde mit einem Ueberschuss von Methyljodid (7 g) im Wasserbade 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, bis das Reactionsproduct gleichmässig gelb aussah. Dann wurde das überschüssige Methyljodid verdampft, der Rückstand mit Methylalkohol aufgenommen und mit Wasser ausgefällt. Es fällt das Methoxyproduct in schönen, goldgelben Blättchen sofort aus. Schmp. 83—84°.

0.1974 g Sbst.: 0.3474 g CO_2 , 0.0740 g H_2O . — 0.1667 g Sbst.: 0.1918 g AgCl.

$C_{10}H_{10}O_3Cl_2$. Ber. C 48.19, H 4.02, Cl 28.51.
Gef. » 48.01, » 4.20, » 28.45.

Bei der Reaction des Dibromthymochinons gegen die homologen Aniline ist es aber nun keineswegs gleichgültig, welche relativen Stellungen die Substituenten im Anilinrest einnehmen. Diese Erfahrung habe ich am *o*-Toluidin und am *p*-Xylidin gemacht, welches Letztere ja ein methylirtes *o*-Toluidin ist. Ausser der Methylgruppe wurde hier jedesmal noch ein Bromatom durch einen Basenrest ausgetauscht. So erhielt ich:

Di-*o*-toluidin-monobrom-isopropyl-chinon,



welches in derselben Weise wie das *p*-Toluidin-dibrom-isopropyl-chinon dargestellt wurde, aber nur sehr langsam und in geringer Menge ausfiel. Aus Alkohol schieden sich dunkelviolette Blättchen vom Schmp. 131° ab.

0.1407 g Sbst.: 0.0612 g AgBr.

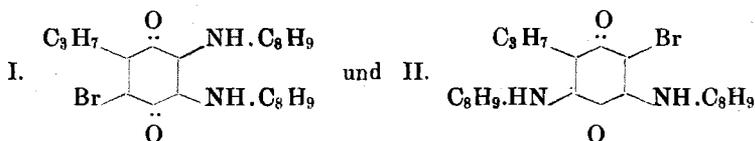
$C_{23}H_{23}O_2N_2Br$. Ber. Br 18.22. Gef. Br 18.51.

Di-*p*-xylylido-monobrom-isopropyl-chinon, $C_8(Br)(:O)_2^{1.4}$. $(C_3H_7)^6[NH.C_6H_3(CH_3)_2]^{2.5}2^{3.5}$. 6 g Dibromthymochinon wurden mit 6 g käuflichem *p*-Xylidin [3 Mol.-Gew.: 8 Mol.-Gew.] und 15 ccm Methylalkohol 25 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsproduct fällt beim Stehen in feinen, rothbraunen, kupferglänzenden Nadeln aus und wurde nach 24 Stunden abfiltrirt. Umkrystallisirt aus Alkohol, besass es den Schmp. 166°. Alkoholisches Silbernitrat gab keinen Niederschlag. Es ist leicht löslich in Aether, Benzol und heissem Ligroin, löslich mit prächtig braunvioletter Farbe in concentrirter Schwefelsäure.

0.2118 g Sbst.: 0.5006 g CO_2 , 0.1148 g H_2O . — 0.1889 g Sbst.: 10.2 ccm N (22.8°, 759 mm). — 0.1704 g Sbst.: 0.0674 g AgBr.

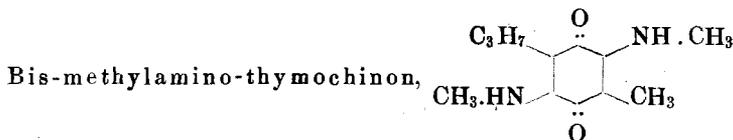
$C_{25}H_{27}O_2N_2Br$. Ber. C 64.24, H 5.78, N 6.00, Br 17.13.
Gef. » 64.46, » 6.07, » 6.11, » 16.83.

Hiernach sind zwei Formeln für das Di-*p*-xylylido-monobrom-isopropylchinon möglich:



von denen aber durch die weiter unten angegebene Umwandlung der Verbindung die Formel II sich als die richtige ergibt.

Hier möchte ich noch einfügen, dass die aliphatischen Basen sich gegen Dibromthymochinon von den aromatischen ganz verschieden verhalten. Jene ersetzen, wie schon Wülfing¹⁾ gezeigt hat, ganz regulär die Bromatome durch den Aminrest. Da Wülfing die aus Dibromthymochinon gewonnene Substanz nicht analysirt hat, habe ich dies nachgeholt.



Zur Darstellung wurde Dibromthymochinon so lange mit überschüssigem Methylamin in methylalkoholischer Lösung gekocht, bis die nach dem Erkalten reichlich ausfallenden Krystalle bromfrei waren. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet das Reactionsproduct feine, rothviolette Krystalle von Nadel- und Blättchen-Form und dem Schmp. 203°, wobei es von ca. 170° ab z. Th. unter Zersetzung sublimirt. Es ist mit gelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure löslich.

¹⁾ Dessen Dissertation (Marburg 1881), und diese Berichte 14, 94 [1881].

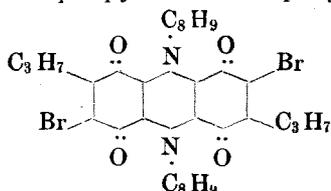
0.1818 g Sbst.: 0.4336 g CO₂, 0.1384 g H₂O. — 0.2001 g Sbst.: 22.3 ccm N (23.4°, 751 mm).

C₂₉H₁₈O₂N₂. Ber. C 64.86, H 8.11, N 12.61.

Gef. » 65.06, » 8.52, » 12.44.

Das oben angeführte Di-*p*-xylido-monobrom-isopropylchinon zeigte ein unerwartetes Verhalten beim Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure. Es entsteht hierbei eine Verbindung, deren weitere Untersuchung zeigte, dass sie als das

Bis-monobrom-isopropylchinon-di-*p*-xylido-phenazin,



aufzufassen ist.

1 Th. Di-*p*-xylido-monobrom-isopropylchinon wurde mit 3 Th. Schwefelsäure und 15 Th. Alkohol am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt. Beim Aufkochen tritt sofort Reaction ein; das Ganze löst sich, um unmittelbar darauf zu einem dicken Krystallbrei zu gestehen. Aus absolutem Alkohol schieden sich feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 215° ab; löslich in Aether, Alkohol und Aceton. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelbbraun.

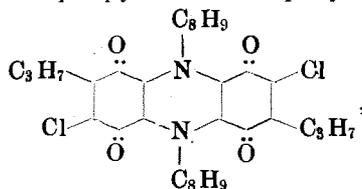
0.1948 g Sbst.: 0.4177 g CO₂, 0.0949 g H₂O. — 0.1788 g Sbst.: 5.6 ccm N (24.3°, 759 mm). — 0.2031 g Sbst.: 0.4393 g CO₂, 0.0909 g H₂O. — 0.1536 g Sbst.: 0.0823 g Ag Br.

C₃₄H₃₂O₄N₂Br₂. Ber. C 58.96, H 4.62, N 4.05, Br 23.12.

Gef. » 58.49, 59.00, » 5.45, 5.01, » 3.52, » 22.80.

Zu scheinbar sehr merkwürdigen Resultaten gelangte ich aber, als ich statt der Schwefelsäure Salzsäure auf das Di-*p*-xylido-monobromisopropylchinon einwirken liess. Ich erhielt hierbei eine der eben beschriebenen ganz ähnliche Verbindung, welche aber kein Brom mehr, sondern nur noch Chlor enthielt, sodass ein Austausch von Chlor gegen Brom stattgefunden haben musste, der zuerst ziemlich unerklärlich schien. Diese Verbindung, das

Bis-monochlorisopropylchinon-di-*p*-xylido-phenazin,



entsteht, wenn man Di-*p*-xylido-monobrom-isopropylchinon in mit Alkohol verdünnter, rauchender Salzsäure (2 Th. Alkohol, 1 Th.

rauchende Salzsäure) am Rückflusskühler im Wasserbade mehrere Stunden kocht. Die hierbei ausgeschiedenen feinen Krystalle werden abfiltrirt, zur Befreiung von phenolartigen Nebenproducten mit Alkali gewaschen und aus Alkohol, bezw. Benzol-Ligroin umkrystallisirt. So wird die Verbindung in feinen, nadelförmigen, grüngelben Krystallen erhalten, welche bei 236° schmelzen.

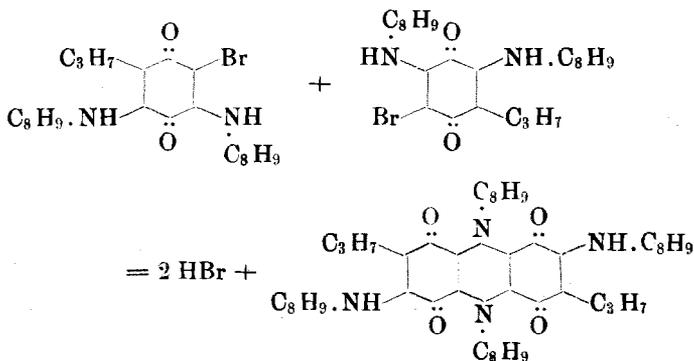
0.1929 g Sbst.: 0.4806 g CO_2 , 0.0900 g H_2O . — 0.1821 g Sbst.: 7.0 ccm N (22° , 761 mm). — 0.1997 g Sbst.: 0.4968 g CO_2 , 0.0951 g H_2O . — 0.1515 g Sbst.: 0.0726 g AgCl. — 0.1581 g Sbst.: 0.0772 g AgCl. — 0.2055 g Sbst.: 0.0996 g AgCl. — 0.1254 g Sbst.: 0.3126 g CO_2 , 0.0609 g H_2O . — 0.1426 g Sbst.: 0.0683 g AgCl.

$\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 67.66, H 5.31, N 4.64,
Gef. » 67.96¹⁾, 67.86, 68.00, » 5.22¹⁾, 5.33, 5.44, » 4.38,
Ber. Cl 11.77.
Gef. » 11.85, 12.07, 11.98, 11.84.

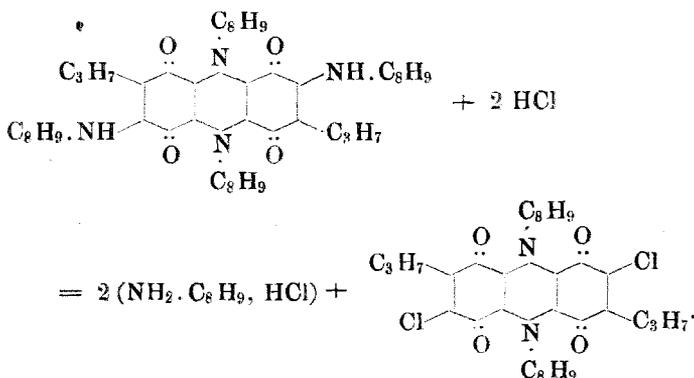
Das Halogensilber der beiden letzten Bestimmungen wurde im Chlorstrom geglüht zur Prüfung auf Brom:

0.0923 g Sbst.: nach 35 Min. Glühen = 0.0920 g Diff. — 0.0003 g.
0.0561 g Sbst.: nach 10 Min. Glühen = 0.0562 g
nach ferner 10 Min. = 0.0562 g Diff. + 0.0001 g.

Diese Verbindung ist offenbar in der Weise entstanden, dass sich zunächst zwei Moleküle Di-*p*-xylido-monobrom-isopropylchinon unter Austritt zweier Moleküle Bromwasserstoffsäure zum Phenazinderivat condensiren, und dass dann die beiden, in Letzterem noch vorhandenen *p*-Xylidinreste durch Chlor ersetzt werden.



¹⁾ Aus Alkohol umkrystallisirt, alles Uebrige aus Benzol-Ligroin.



Dass dies die richtige Deutung der Sachlage ist, geht daraus hervor, dass, wenn man statt der Salzsäure Bromwasserstoffsäure anwendet, man wieder zu derselben Bromverbindung, dem Bismonobromisopropylchinondiparaxylyldiphenazin gelangt, welche auch durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure entsteht. Die so mittels Bromwasserstoffsäure dargestellte Verbindung ergab bei der Analyse:

0.1223 g Sbst.: 0.2669 g CO₂, 0.0571 g H₂O. — 0.1076 g Sbst.: 0.0583 g AgBr. — 0.1998 g Sbst.: 7.35 ccm N (23°, 743 mm).

C₃₄H₃₂O₄N₂Br₂. Ber. C 58.96, H 4.62, N 4.05, Br 23.12.
 Gef. » 59.53, » 5.23, » 4.07, » 23.06.

Die Bildung der Bromverbindung aus dem Di-*p*-xylyldo-monobromisopropylchinon bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure ist demnach eine Folge davon, dass in der ersten Reactionsphase Bromwasserstoff frei wird, der dann weiter in obigem Sinne reagirt.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

243. Julius Tafel und Ephraim Pfeffermann: Elektrolytische Reduction von Oximen und Phenylhydrazonen in schwefelsaurer Lösung.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 14. April 1902.)

Für das Unternehmen, die Elektrolyse zur Gewinnung von Aminen aus Oximen und Phenylhydrazonen zu verwerthen¹⁾, bot die Anwendung saurer Lösungen vor der von alkalischen in Folge der basischen Natur der Producte principielle Vortheile. Andererseits

¹⁾ Ueber die anderen, hierzu verwendbaren Reductionsverfahren vergl. diese Berichte 27, 2307 (Anm.) [1894].