Über die Einwirkung der drei isomeren Aminobenzoesäuren auf Benzo-, Tolu- und p-Xylochinon;

von

Otto Suchanek.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Chem. Technologie organ. Stoffe
d. k. k. Techn. Hochschule in Wien.]

Die Reaktion zwischen Chinonen und aromatischen Aminen ist seit den grundlegenden Arbeiten von A. W. v. Hofmann¹⁾ über das Dianilidochinon vielfach Gegenstand des Studiums gewesen. 1895 bezogen Ville und Astre²⁾ Aminosäuren in das Reaktionsgebiet ein und erhielten mit Anthranilsäure und Benzochinon sowie Trichlorchinon wohlcharakterisierte Substanzen. Eine analoge Arbeit von Astre und Stévignon³⁾ behandelt die Einwirkung von o-Aminozimmtsäure auf Trichlorchinon und eine zweite, von H. Imbert und J. Pagès⁴⁾ vom Jahre 1898 hat die Reaktion zwischen Chloranil und Sulfanilsäure zum Gegenstande. Additionsprodukte sind, seit Schultz⁵⁾ 1877 beobachtete, daß eine Lösung von Trichlorchinon und Benzidin rote Krystalle ausscheidet, mehrfach erhalten worden, so von Hebebrand⁶⁾ und Niemayer⁷⁾ mit Nitranilinen, von L. C. Jackson und L. Clarke⁸⁾ mit Dimethylanilin, ferner von Schlenk⁹⁾, Siegmund¹⁰⁾ und Brass¹¹⁾ mit Diaminen.

Aus den oben zitierten Publikationen von Ville, Astre und Stévignon geht folgendes hervor:

1. Die Einwirkung von Chinon auf aromatische Aminosäuren führt in alkoholischer Lösung zu einem Dianilido- und einem Monanilidochinon.
2. In essigsaurer Lösung entsteht neben dem Dianilidochinon ein Dianilidochinonmonanil.

¹⁾ Jahresber. 1863, S. 415.

²⁾ Compt. rend 120, 684, 878; Bull. soc. chim. 13, 746 (1895).

³⁾ Bull. soc. chim. 15, 1029.

⁴⁾ Dasselbst 19, 575.

⁵⁾ Ber. 10, 1793.

⁶⁾ Ber. 15, 1976.

⁷⁾ Ann. Chem. 228, 331.

⁸⁾ Am. Chem. J. 34, 441.

⁹⁾ Ann. Chem. 368, 281.

¹⁰⁾ Dies. Journ. [2] 82, 406.

¹¹⁾ Ber. 46, 2902.

3. Eine Bildung von Additionsprodukten wurde nicht beobachtet.

Es schien interessant, die Untersuchungen von Ville und Astre auch auf die *m*- und *p*-Aminobenzoesäure sowie auf die Homologen des Benzochinons auszudehnen und zu ermitteln, ob auch Aminosäuren mit Chinonen Additionsprodukte zu geben vermögen.

Es gelang nun, Additionsprodukte sowohl mit den Säuren, als auch mit deren Estern zu erhalten; hierbei war das Additionsverhältnis von Chinon und Aminosäure bzw. -ester stets 1:2. Dieses Additionsverhältnis ordnet sich der von Posner¹⁾ aufgestellten Theorie der Chinonadditionsprodukte, welcher die etwas modifizierte Thielesche Partialvalenzenformel²⁾ zugrunde liegt, unter. Nach dieser stellt die Chinonformel zwei getrennte Systeme konjugierter Doppelbindungen vor, an welche sich die Amine unter Verschiebung der Doppelbindungen, wie folgt, addieren:

Diese „Enolform“ lagert sich nun nach Posner sofort in die tautomere „Ketoform“

um, die durch ihre chromophoren CO-gruppen den Charakter der Additionsverbindungen als gefärbten Substanzen Rechnung trägt.

Die Chinonadditionsprodukte sind durchweg leicht lösliche, krystallisierende Substanzen, die sich durch Oxydation leicht in die entsprechenden Substitutionsprodukte, die Anilidochinone,

¹⁾ Ann. Chem. 336, 106.

²⁾ Daselbst 306, 132.

durch Reduktion in die Hydrochinone überführen lassen. Ich bin zu der Ansicht gelangt, daß sie stets die Zwischenprodukte bei der Bildung der Anilidochinone in wäßriger und alkoholischer Lösung sind, so daß sich deren Bildung in zwei Phasen nach folgendem Schema vollzieht:

I. Phase. Anlagerung von 2 Mol. Amin an 1 Mol. Chinon und Übergang der labilen Enolform in die stabile Ketoform:

Die Bildung des Additionsprodukts verrät sich durch eine intensive Rotfärbung der Lösung.

II. Phase. Oxydation des Additionsprodukts durch Chinon a) zu Dianilidochinon:

Die Bildung der Anilidochinone macht sich durch das Auftreten einer immer dichter werdenden Fällung dunkler Flocken bemerkbar.

b) zu Monanilidochinon:

Hier erfolgt intermediär Abspaltung von 1 Mol. Amin, sodann erst Oxydation durch Chinon:

Sowohl in wäßriger wie auch in alkoholischer Lösung gehen die Reaktionen a und b nebeneinander vor sich; arbeitet man in alkoholischer Lösung, so erhält man das Dianilid als Rück-

stand, während das Monanilid im Filtrat enthalten ist. In wäßrigen Lösungen fallen beide Stoffe miteinander aus.

Während für das Benzochinon die Formeln (I) und (II) (s. vorige Seite) miteinander identisch sind, ist es klar, daß den analogen Formeln für Toluchinon

zwei verschiedene Reihen von Additionsprodukten entsprechen müssen. Von diesen sind aber nur jene, welche sich vom Typus *a* ableiten, befähigt, in normaler Weise bei der Oxydation p-Dianilidotoluchinone zu geben. Jene vom Typus *b* sind nur an dem nicht methylierten System der konjugierten Doppelbindungen der Oxydation zugänglich, während das andere System 1 Mol. Amin abspalten muß:

Die Reaktion führt also zu einem p-Monanilidochinon.

Es sind nun tatsächlich Substitutionsprodukte beider Reihen erhalten worden. Ein Dianilidotoluchinon wurde von Zincke und Hagen¹⁾ aus Toluchinon und Anilin in alkoholischer Lösung erhalten, Monanilido- und Monotoluidotoluchinone außerdem noch von Leicester²⁾ mit Toluchinon und o-Nitranilin bzw. m-Nitro-p-Toluidin.

Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit scheint es nun, als ob die Einwirkung von aromatischen Aminosäuren nur im Sinne der Bildung von Monanilidotoluchinoncarbonsäuren erfolgen könne; es war mir trotz mehrfacher Variierung der Versuchsbedingungen nicht möglich, weder durch Einwirkung

¹⁾ Ber. 16, 1556.

²⁾ Ber. 23, 2797 (1890).

der Säuren noch deren Ester auf Toluchinon Dianilidotoluchinone zu erhalten. Hieraus wäre zu schließen, daß das Toluchinon bei der Einwirkung von Aminobenzoessäuren nach dem Typus b reagiert.

Auch beim p-Xylochinon sind mit Rücksicht auf die Verteilung der Partialvalenzen zwei Typen denkbar:

Nur jene Additionsprodukte, die nach dem Typus a konstituiert sind, vermögen durch Oxydation Dianilide zu geben. Bei denen vom Typus b kann sich nur eine Abspaltung von 2 Mol. Amin vollziehen, wobei das p-Xylochinon regeneriert wird:

Es kann also im Falle b keine Oxydation stattfinden. Für Verbindungen der Reihe a finden sich in der Literatur einige Angaben, so von Pflug¹⁾, der das Dianilido-p-Xylochinon herstellte. Die von mir angestellten Versuche der Darstellung einer p-Xylochinondi- oder monanilidocarbonsäure führten in alkoholischer, wie auch in wäßriger Lösung nur bis zum Additionsprodukt. Das p-Xylochinon verhält sich also, ebenso wie das Toluchinon gegenüber Aminosäuren entsprechend dem Typus b.

Eine Bestätigung dieser Ergebnisse scheinen mir die Erfahrungen zu sein, die W. Suida²⁾ mit den Chinonen bezüglich ihrer Fähigkeit, die animalische Faser anzufärben, gemacht hat. Er fand, daß wohl das Benzo- und Toluchinon imstande sind, auf Wolle aufzuziehen und braune Färbungen zu geben, nicht aber das p-Xylochinon. Da nun die Färbung auf die Bildung

¹⁾ Ann. Chem. 225, 171.

²⁾ Z. physiolog. Chem. 85, 308.

von anilidartigen Verbindungen zwischen dem Chinonkern und den freien Aminogruppen des Wolleweißes zurückgeführt werden muß, folgt, daß eben nur beim Benzo- und Toluchinon, nicht aber beim p-Xylochinon eine Anilidbildung stattgefunden haben kann — in vollkommener Übereinstimmung mit der Posnerschen Theorie, sofern man die Chinone als nach dem Typus b konstituiert annimmt. Es zeigt sich also eine völlige Analogie im Verhalten der Chinone gegenüber aromatischen Aminosäuren und dem Wolleweiß, wie es ja die chemische Konstitution der Eiweißkörper auch erwarten läßt.

Experimenteller Teil.

Additionsprodukte.

Vereinigt man die wäßrigen, alkoholischen, ätherischen oder benzolischen Lösungen von Benzochinon mit der Lösung von o-, m- oder p-Aminobenzoensäure in demselben Lösungsmittel, so beobachtet man sofort eine Tieftrotfärbung der Lösung, die um so intensiver ist, je heißer und konzentrierter die Lösungen sind; sie rührt von der Bildung des Additionsprodukts her. Arbeitet man in wäßriger oder alkoholischer Lösung, so trübt sich die Lösung nach kurzer Zeit unter Ausscheidung braunschwarzer Flocken von Di- bzw. Monanilidochinon. In ätherischer oder benzolischer Lösung bleibt die Reaktion bei der Bildung des Additionsprodukts stehen.

Es wurden daher zwei Verfahren zur Darstellung der Additionsprodukte angewendet:

1. aus wäßrigen Lösungen, durch möglichst rasche Ausätherung des roten Stoffes und Abdunsten des Äthers,
2. aus Benzol- bzw. Benzol-Ätherlösungen durch langsames Abkühlen des Gemisches der heißen Lösungen der Komponenten.

Es entstehen prächtig rote Nadeln oder Prismen mit wohl ausgebildeten Flächen. Die Krystalle können durch Waschen mit Petroläther vom anhängenden Chinon befreit werden. Sie sind durchweg in kaltem Wasser unlöslich, in heißem zu einer roten Lösung auflösbar; in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigester und Aceton sind sie leicht, in Chloroform und Benzol schwer,

in Petroläther unlöslich. Die Esteradditionsprodukte sind jedoch in Petroläther leicht löslich.

Ihre Beständigkeit gegenüber reduzierenden und dissoziierenden Agentien ist gering; sie werden ebenso leicht wie die entsprechenden Chinone von gelinden Reduktionsmitteln entfärbt und sind daher jodometrisch und mit Titanchlorür glatt titrierbar. Unter dem Einfluß konz. Säuren und Laugen erfolgt Zersetzung in die Komponenten, von welchen sich das Chinon mit roter bzw. brauner Farbe auflöst. Beim Erwärmen erfolgt gleichfalls Dissoziation: das leicht flüchtige Chinon sublimiert ab und die Aminobenzoesäure bleibt zurück. Diese Spaltung durch Hitze erfolgt bei den Benzochinon-Additionsprodukten leichter als bei denen der homologen Chinone, entsprechend der Sublimationsfähigkeit der Chinone.

Bezüglich der Schmelzpunkte ergeben sich folgende Regelmäßigkeiten:

1. Die Schmelzpunkte der p-Additionsprodukte liegen höher als die der o-Produkte.
2. Der Schmelzpunkt liegt um so höher, je geringer das Molekulargewicht des Additionsprodukts ist.
3. Die Esteradditionsprodukte schmelzen bedeutend niedriger als die entsprechenden Säureadditionsprodukte.

Benzochinon-di-p-aminobenzoesäure.

1,08 g Benzochinon und 2,74 g p-Aminobenzoesäure (1:2) wurden zur Herstellung $\frac{1}{2}$ prozent. Lösungen in 200 ccm bzw. 550 ccm Wasser bei ca. 60° gelöst und die noch warmen Lösungen partienweise miteinander im Scheidetrichter vereinigt. Die Mischung wurde mit Äther geschüttelt, der sich prachtvoll rot färbt. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Verdunsten des Lösungsmittels neben etwas Chinon sehr schöne, bis 12 mm lange, rubinrote Nadeln, die mit Petroläther gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Sie lassen von etwa 105° an Chinon absublimieren; die Schmelzpunktbestimmung wurde daher im zugeschmolzenen, mit Kohlensäure erfüllten Röhrchen im Paraffinbad vorgenommen: der Schmelzpunkt liegt bei 380°—381°.

Genau dieselben Krystalle wurden durch Vereinigung der warmen Lösungen von Chinon in Benzol und von p-Amino-

benzoesäure in Äther (1:2) bei langsamem Abkühlen erhalten; sie erwiesen sich durch ihren Schmelzpunkt als identisch mit den aus wäßriger Lösung erhaltenen Krystallen.

Daß die Substanz ein Additionsprodukt ist, ergibt sich aus folgendem:

1. Im Verdunstungsrückstand des ätherischen Extrakts ist kein Hydrochinon nachweisbar.

2. Erhitzt man einige Krystalle vorsichtig im Glühröhrchen, so werden sie allmählich heller, schließlich grauweiß, behalten aber ihre Krystallgestalt bei. Zugleich setzen sich an den kälteren Teilen des Röhrchens gelbe Kryställchen an, die sich durch den Schmelzpunkt als Chinon zu erkennen geben; der graue Rückstand schmilzt, aus Wasser umkrystallisiert, bei 185° , erweist sich demnach als identisch mit p-Aminbenzoesäure (Schmp. 186° — 187°).

3. Aus den Ergebnissen der Chinontitration und Elementaranalyse:

- Ia. Jodometrisch nach Willstätter und Majima.¹⁾
0,2002 g verbrauchten 11,20 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ vom Titer 0,01196.
1 g Chinon entspricht 2,352 g J.
- Ib. Reduktometrisch nach Knecht und Hibbert.²⁾
0,1957 g, in Eisessig gelöst, verbrauchten 21,60 ccm TiCl_3 -Lösung vom Titer 0,00257 bezogen auf Chinon. Der Farbumschlag von rot in weingelb läßt das Ende der Reduktion erkennen.
- II. 0,1654 g gaben 0,3802 g CO_2 und 0,0723 g H_2O .
0,2820 g gaben 18,4 ccm Stickstoff bei 18° und 759 mm.

	Gefunden:			Berechnet für
	Ia.	Ib.	II.	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{COOH} \end{Bmatrix}$
C	—	—	62,75	62,82 %
H	—	—	4,85	4,71 „
N	—	—	7,41	7,33 „
Chinon	28,42	28,36	—	28,27 „

Oxydiert man das vom anhängenden Chinon befreite Additionsprodukt mit Wasserstoffsuperoxyd in wäßriger Lösung bei gelindem Erwärmen, so fällt ein dichter brauner Niederschlag, der mit Alkohol und Äther gewaschen werden kann. Er erweist sich als durchaus identisch mit der auf anderem

¹⁾ Ber. 43, 1174.

²⁾ Ber. 43, 3455.

Wege dargestellten Benzochinon - 2,5 - dianilido - p - dicarbonsäure:

0,1005 g gaben 0,2325 g CO_2 und 0,0357 g H_2O .

0,0854 g gaben 5,7 ccm Stickstoff bei 16° und 753 mm.

	Gefunden:	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$:
C	63,09	63,49 %
H	3,94	3,70 „
N	7,67	7,41 „

Es erfolgt also ein glatter Übergang des Additionsprodukts in das Substitutionsprodukt nach der Gleichung:

Benzochinon-di-o-aminobenzoessäure.

Besonders schön ausgebildete Krystalle erhält man aus einem Gemisch warmer Lösungen von 1 Mol. Chinon in Benzol und 2 Mol. o-Aminobenzoessäure in Äther. Auch beim bloßen Eintragen von o-Aminobenzoessäure in eine benzolische Chinonlösung bilden sich nach kurzer Zeit am Boden des Gefäßes Drusen sehr schöner, roter Krystalle, die (im geschlossenen Röhrchen) bei 210° schmelzen.

Sie gehören dem monoklinen System an; die vorherrschende Form bildet das monokline Prisma, dessen Seitenkanten durch zwei Klinopinakoide abgestumpft sind; nach oben und unten ist es durch basische Pinakoide abgeschlossen.

Beobachtete Formen:

$$\begin{aligned} a &= \infty P \\ b &= \infty P \infty \\ c &= \infty P \infty \\ d &= O P \end{aligned}$$

Die Bruchflächen schimmern grün-metallisch; pulverisiert geben die Krystalle ein karminrotes Pulver. Nach längerem Stehen bleichen sie ab, indem sich Chinon verflüchtigt.

I. 0,1260 g gaben 8,2 ccm Stickstoff bei 18° und 754 mm.

IIa. 0,1035 g verbrauchten 10,90 ccm TiCl_3 } vom Titer 0,00267.
IIb. 0,1005 g verbrauchten 10,50 ccm TiCl_3 }

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	IIa.	IIb.	$C_6H_4O_2 \cdot 2C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ COOH \end{array} \right.$
N	7,42	—	—	7,33 %
Chinon	—	28,33	28,37	28,27 „

Toluchinon-di-p-aminobenzoesäure.

Sowohl aus Benzol-Ätherlösung, wie aus wäßriger Lösung durch Extraktion mit Äther erhält man schöne, bis 6 mm lange, dunkelrote Krystallnadeln, die in Büscheln beieinander stehen. Sie erscheinen als zugespitzte, speerartige Gebilde. Sie schmelzen bei 176° (im offenen Röhrchen).

0,1615 g der Krystalle gaben 0,3759 g CO₂ und 0,0772 g H₂O.

0,1505 g derselben gaben 10,0 ccm Stickstoff bei 24° und 745 mm.

0,1351 g derselben verbrauchten 7,3 ccm Na₂S₂O₃ vom Titer 0,01182.

1 g Toluchinon entspricht 2,083 g J.

	Gefunden:		Ber. für $C_6H_3(CH_3)O_2 \cdot 2C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ COOH \end{array} \right.$
C	63,47		63,64 %
H	5,31		5,05 „
N	7,26		7,07 „
Toluchinon	30,66		30,81 „

Toluchinon-di-o-aminobenzoesäure.

Eine Lösung von 0,61 g Toluchinon in heißem Benzol wurde mit 1,37 g o-Aminobenzoesäure, in Äther gelöst, vereinigt. Nachdem der größte Teil des Lösungsmittels verdunstet war, wurden die ausgeschiedenen Krystalle filtriert, mit Petroläther gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Auswage betrug 1,085 g.

Ausbeuteberechnung: Die am Rande des Gefäßes festsitzenden Toluchinonkrystalle wurden in Petroläther gelöst, die Lösung mit der abfiltrierten Mutterlauge vereinigt, der Petroläther verdunstet gelassen, der Rückstand mit Eisessig aufgenommen, auf 50 ccm aufgefüllt und 20 ccm davon mit Titanchlorürlösung titriert; verbraucht wurden 30,0 ccm TiCl₃ vom Titer 0,003026. Hieraus berechnet sich ein Toluchinonüberschuß von 0,2723 g; somit beträgt der Toluchinonverbrauch 55,36 % des eingewogenen Toluchinons, während dem Toluchinon des Additionsproduktes für das Additionsverhältnis 1 : 2 54,77 % der Toluchinoneinwage entsprachen.

Die Toluchinon-di-o-aminobenzoesäure wurde aus Benzol-Ätherlösung in Form sehr schön ausgebildeter, pfirsichblüten-

roter Krystalle erhalten, die dem rhombischen System angehören. Die Hauptform bildet eine Kombination des rhombischen Deutoprismas mit je vier Pyramidenflächen oben und unten.

Auftretende Formen:

$$a = \infty P \infty$$

$$b = \infty P \infty$$

$$c = m P n$$

Die Untersuchung des optischen Verhaltens der Krystalle im Polarisationsmikroskop in parallelem Licht zwischen gekreuzten Nicols ergab bei voller Umdrehung des Objektes in der Richtung der Haupt- und Nebenachsen viermalige Auslöschung parallel zu den Krystallkanten; hierdurch ist das rhombische System charakterisiert.

Die Krystalle schmelzen, ohne vorher Chinon absublimieren zu lassen, bei 129°.

0,1422 g gaben 0,3306 g CO₂ und 0,0671 g H₂O.

0,1057 g gaben 6,9 ccm Stickstoff bei 25° und 745 mm.

0,0925 g, gelöst in Eisessig, verbrauchten 9,50 ccm TiCl₃ vom Titer 0,003026, bezogen auf Toluchinon; da der Farbumschlag undeutlich ist, wurde die Lösung mit einem Tropfen Methylenblaulösung versetzt und der TiCl₃-Verbrauch des Indikators in einem Blindversuch ermittelt. Titriert wurde von blau auf blaßgelb.

	Gefunden:	Ber. für C ₆ H ₃ (CH ₃)O ₂ · 2 C ₆ H ₄ { NH ₂ COOH :
C	63,40	63,64 %
H	5,24	5,05 „
N	7,10	7,07 „
Toluchinon	31,08	30,81 „

p-Xylochinon-di-o-aminobenzoessäure.

Das Additionsprodukt wird aus Benzol-Ätherlösung in Form großer, rubinroter, monokliner Krystalle erhalten, die bei 107°—108° schmelzen.

Beobachtete

Formen:

$$a = \infty P \infty$$

$$b = \infty P$$

$$c = m P \infty$$

$$d = m P \infty$$

Die häufigste Krystallform bildet eine Kombination des monoklinen Prismas mit zwei Klinopinakoiden und vier Klinodomen, die durch vier Orthodomen abgeschrägt sind.

478 Suchanek: Einw. d. drei isom. Aminobenzoensäuren etc.

Die optische Untersuchung zwischen gekreuzten Nicols in parallelem Licht ergab bei Drehung um 360° viermalige Auslöschung; in der Richtung der Nebenachsen waren die Auslöschungsrichtungen parallel, in der Richtung der Hauptachse aber geneigt zu den Krystallkanten. Dieses Verhalten entspricht dem der Krystalle des monoklinen Systems.

0,1225 g gaben 0,2879 g CO_2 und 0,0601 g H_2O .

0,1570 g gaben 9,9 ccm Stickstoff bei 22° und 743 mm.

1. 0,1023 g verbrauchten 10,15 ccm TiCl_3 vom Titer 0,00337 bezogen auf Xylochinon.
2. 0,0920 g verbrauchten 9,15 ccm TiCl_3 vom Titer 0,00337 bezogen auf Xylochinon.

Titriert wurde in Eisessiglösung mit Methylenblau als Indikator.

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{O}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{COOH} \end{array} \right.$
C	— 64,08	—		64,39 %
H	— 5,44	—		5,36 „
N	— 6,94	—		6,83 „
p-Xylochinon	33,43	— 33,51		33,17 „ .

Toluchinon-di-p-aminobenzoensäuremethylester.

Toluchinon und p-Aminobenzoensäuremethylester wurden im Verhältnis 1:2 zusammen in Benzol heiß gelöst. Beim Erkalten schieden sich an den Rändern der Schale Gruppen zinnoberroter Krystalle aus, die mit kaltem Wasser gewaschen wurden. Sie schmelzen bei 46° zu einer gelben Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen sich unter Chinonentwicklung zersetzt.

0,1566 g gaben 0,3750 g CO_2 und 0,0823 g H_2O .

0,1775 g gaben 10,4 ccm Stickstoff bei 20° und 758 mm.

0,0863 g verbrauchten 8,25 ccm TiCl_3 vom Titer 0,003062.

	Gefunden:	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{O}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right.$
C	65,26		65,09 %
H	5,84		5,66 „
N	6,64		6,60 „
Toluchinon	28,92		28,77 „ .

Erwärmt man die wäßrige Lösung des Esters mit Toluchinon oder Wasserstoffsuperoxyd, so fallen rotbraune Flocken des Oxydationsprodukts aus. Setzt man zu diesen einige Tropfen Lauge hinzu, so lösen sie sich vollkommen auf und geben eine rotbraune Lösung, indem der Ester verseift und das Salz der Säure gebildet wird, das in heißem Wasser löslich ist.

Oxydationsprodukte (Anilidochinone).

A. Benzochinon + p- und m-Aminobenzoesäure.

Die Einwirkung in alkoholischer Lösung führt, wie es die Posner-Thielesche Theorie erwarten läßt, zu einem Dianilidochinon und einem Monanilidochinon. Jenes scheidet sich, als in Alkohol unlöslich, aus, dieses ist im alkoholischen Filtrat enthalten.

Darstellung und Eigenschaften der Benzochinon-dianilido-dicarbonensäuren.

6,5 g Benzochinon und 5,5 g p- bzw. m-Aminobenzoesäure (3:2) wurden in je 60 ccm 96 prozent. Alkohol bei ca. 60° gelöst und die Lösungen vereinigt. Die Mischung ist intensiv rot gefärbt und scheidet allmählich einen dunklen, krystallinischen Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Fällung wurde die Lösung im Wasserbad am Rückflußkühler mehrere Stunden lang im Sieden erhalten. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Alkohol und Wasser so lange gewaschen, bis beide Waschflüssigkeiten farblos durchgehen, sodann mit Äther gedeckt und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug im Mittel 5,26 g = 69,5% der Theorie.

Da sich die Produkte acetylieren lassen, so folgt, daß sie eine Imidgruppe enthalten müssen; ihre Fähigkeit, Salze und Ester zu bilden, läßt auf freie Carboxylgruppen schließen. Da nach der Posnerschen Theorie die 2,5-Stellung der Substituenten im Chinonmolekül als sehr wahrscheinlich anzunehmen ist, sind sie folgendermaßen zu formulieren:

Ihre Bildung vollzieht sich nach dem Schema:

In der Tat lassen sich im Filtrat erhebliche Mengen Hydrochinon nachweisen.

Die Säuren lösen sich in heißem Alkohol, Eisessig, Essigester und Aceton schwer, in Nitrobenzol etwas leichter mit roter Farbe und sind in Wasser, Benzol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroläther vollkommen unlöslich. Konz. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen leicht unter Bildung blutroter Lösungen, aus welchen die Säuren durch Wasser wieder in Form amorpher Niederschläge ausgefällt werden können. In verdünntem Ammoniak und in Alkalicarbonatlösungen sind sie leicht löslich unter Bildung sehr stark gefärbter, roter Lösungen der entsprechenden Salze, aus welchen sie durch verdünnte Säuren wieder ausgefällt werden; doch ist die Fällung stets unvollständig und die darüber stehende Lösung noch stark gefärbt. Sie schmelzen nicht, sondern verkohlen beim Glühen und verglimmen.

Reduktion: Die Chinon-dianilido-dicarbonsäuren verhalten sich gegen gelinde Reduktionsmittel, wie Titanchlorür, Zinnchlorür und schweflige Säure, selbst in der Hitze vollkommen indifferent. Auch ein Gemisch von Zinn und Eisessig oder verdünnter Salzsäure wirken nicht entfärbend, sondern nur wenig aufhellend. Dagegen führte die Reduktion mit Zinnspänen und konz. Salzsäure in der Hitze zum Ziele. Die Säuren wurden in Eisessig suspendiert und mit dem Reduktionsmittel erwärmt: die braune Farbe schlägt in ein helles Gelb um. Die Lösungen wurden in die mehrfache Menge Wasser filtriert: es fielen weiße Flocken von Hydrochinon-dianilido-dicarbonsäure aus. Nach kurzem Stehen färbten sie sich rötlich, schließlich braun, indem die Dianilidochinone restituiert wurden. Setzt man einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd hinzu, so erfolgt die Reoxydation momentan. Eine Isolierung des Hydrokörpers war daher wegen seiner Unbeständigkeit nicht möglich.

Benzochinon-2,5-dianilido-di-p-carbonsäure.

Sie wird in Form feiner, violettstichig brauner Nadeln

erhalten. Aus Nitrobenzol umkrystallisiert entstehen dünne Lamellen.

- I. 0,1290 g gaben 0,2995 g CO_2 und 0,0452 g H_2O .
 II. 0,1644 g gaben 0,3815 g CO_2 und 0,0558 g H_2O .
 0,1284 g gaben 8,8 ccm Stickstoff bei 23° und 745 mm.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$:
C	63,33	63,29	63,49 %
H	3,88	3,77	3,70 „
N	7,53	—	7,41 „

Benzochinon-2,5-dianilido-di-m-carbonsäure.

Sie stellt, getrocknet, ein braunes bis olivgrünes Pulver dar; sie krystallisiert aus Nitrobenzol in langgestreckten, spießartigen Prismen.

- 0,1422 g gaben 0,3305 g CO_2 und 0,0488 g H_2O .
 0,1635 g gaben 10,6 ccm Stickstoff bei 20° und 749 mm.

	Gefunden:	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$:
C	63,38	63,49 %
H	3,81	3,70 „
N	7,27	7,41 „

Derivate der Dicarbonsäuren:

Benzochinon-2,5-dianilido-di-p-carbonsaures Silber,
 $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOAg})_2 \cdot 2\text{aq}$.

2 g der Säure wurden in etwas mehr als der berechneten Menge verdünnten Ammoniaks gelöst, die Lösung filtriert, ausgekocht und mit Silbernitratlösung in der Wärme, in möglichst geringem Überschuß gefällt.

Das Silbersalz bildet braunschwarze Blättchen, die, ohne zu schmelzen, verkohlen. Es löst sich in kaltem Wasser nicht, wohl aber in heißem und ist in Alkohol schwer löslich.

- 0,4696 g Substanz gaben 0,0260 g Gewichtsverlust bei 110° .
 0,1722 g der entwässerten Substanz gaben 0,2540 g CO_2 , 0,0322 g H_2O und 0,0635 g Silber.

482 Suchanek: Einw. d. drei isom. Aminbenzoesäuren etc.

0,1880 g der entwässerten Substanz gaben 8,1 ccm Stickstoff bei 19° und 751 mm.

	Gefunden:	Ber. für $R.Ag_2 \cdot 2H_2O$:	RAg_2 :
H_2O	5,54	5,73	— %
C	40,23	—	40,54 „
H	2,08	—	2,02 „
N	4,87	—	4,73 „
Ag	36,87	—	36,49 „

Benzochinon-2,5-dianilido-di-p-carbonsaures Baryum, $C_6H_2O_2(NHC_6H_4COO)_2Ba$.

Das Salz wurde aus der Lösung des Ammonsalzes durch Umsetzung mit der berechneten Menge einer 22prozent. Baryumchloridlösung in der Wärme erhalten. Es stellt ein braunschwarzes Pulver dar; kein Krystallwasser.

0,2275 g Salz gaben 0,1045 g $BaSO_4$.

	Gefunden:	Berechnet für RBa :
Ba	27,02	26,70 %

Benzochinon-2,5-dianilido-di-p-carbonsäuredi- äthylester, $C_6H_2O_2(NHC_6H_4COOC_2H_5)_2$.

2,0 g feingepulverte Benzochinon-2,5-dianilido-di-p-carbonsäure wurden in 200 ccm absolutem Alkohol suspendiert, die Mischung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, sodann am Rückflußkühler unter fortgesetztem Einleiten des Gases mehrere Stunden lang im Sieden erhalten. Sodann wurde die braun gefärbte Lösung des Esters im Vakuum eingedampft: der Ester fiel in Form brauner Krystallblättchen aus, die aus heißem Nitrobenzol umkrystallisiert und mit Äther gewaschen wurden. Die Krystalle erscheinen als feine, langgestreckte Nadeln von braungelber Farbe.

Derselbe Ester wurde auch durch Einwirkung von überschüssigem Äthyljodid auf die benzolische Suspension der Säure unter längerem Erhitzen als dunkelrot gefärbte Lösung erhalten, die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine braune Krystallmasse zurückließ.

0,1158 g Substanz, aus Nitrobenzol umkrystallisiert, gaben 0,2812 g CO_2 und 0,0553 g H_2O .

0,1006 g Ester verbrauchten, in Eisessig gelöst, 9,4 ccm $TiCl_3$ vom Titer 0,00267 bez. auf Chinon.

Titriert wurde bis zum Farbumschlag rot in gelbgrün.

	Gefunden:	Ber. für $C_6H_2O_2(NHC_6H_4COOC_2H_5)_2$:
C	66,24	66,36 %
H	5,30	5,07 „
Chinon	24,95	24,88 „

Der Ester ist in Wasser unlöslich, löst sich in Nitrobenzol, Eisessig, Essigester und in warmem Benzol zu einer roten Flüssigkeit auf; in Chloroform ist er schwerer, in Alkohol und Äther kaum, in Petroläther nicht löslich. Konz. Schwefelsäure löst ihn mit tiefroter Farbe; versetzt man die Lösung mit Wasser, so fällt Benzochinon-dianilido-di-p-carbonsäure in rot-braunen Flocken aus. — Der Schmelzpunkt liegt bei 280° (bestimmt im offenen Röhrchen).

Benzochinon-2,5-dianilido-di-m-carbonsaures Silber,
 $C_6H_2O_2(NHC_6H_4COOAg)_2 \cdot 2aq.$

Das Silbersalz wurde aus dem Ammonsalz durch Umsetzung mit Silbernitrat in Form brauner, schmaler Blättchen erhalten, die in heißem Wasser mit roter Farbe löslich, in heißem Alkohol wenig, in Äther nicht löslich sind. Es ist bei 350° noch nicht geschmolzen. 2 Mol. Krystallwasser.

0,5020 g Salz gaben, im Vakuum getrocknet, bei 120° 0,0292 g Gewichtsverlust.

0,2483 g der entwässerten Substanz gaben 0,3716 g CO_2 u. 0,0483 g H_2O .

0,1840 g derselben gaben 0,0678 g Silber.

	Gefunden:	Ber. für $RAg_2 \cdot 2H_2O$:	RAg_2 :
H_2O	5,82	5,73	— %
C	40,81	—	40,54 „
H	2,16	—	2,02 „
Ag	36,90	—	36,49 „

Benzochinon-2,5-diacetanilido-di-m-carbonsäure,
 $C_6H_2O_2(N[OCCH_3]C_6H_4COOH)_2.$

Die gewöhnliche Methode der Acetylierung von phenolischen Hydroxylgruppen mittels Essigsäureanhydrid läßt sich nach Hauschka¹⁾ auch zur Einführung der Acetylgruppe in die Imidogruppe der Anilidonaphtochinone mit Erfolg verwenden. Ebenso glatt gelingt die Acetylierung der Anilide des Benzochinons.

¹⁾ Privatmitteilung.

4 g Benzochinon-dianilido-di-m-carbonsäure wurden in überschüssigem Essigsäureanhydrid suspendiert und mit einigen ccm konz. Schwefelsäure bis zur klaren Lösung versetzt. Aus der tiefroten Lösung wurde nun unter Kühlung durch Zusatz von Wasser die Acetylverbindung in Form rotbrauner Flocken gefällt, mit Wasser, Alkohol und Äther bis zur Schwefelsäurefreiheit gewaschen und getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol wird sie in Form mikroskopischer Nadeln erhalten.

0,1250 g gaben 0,2846 g CO_2 und 0,0448 g H_2O .

0,0967 g gaben 5,2 ccm Stickstoff bei 22° und 753 mm.

	Gefunden:	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2(\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$:
C	62,09	62,34 %
H	3,97	3,90 „
N	6,00	6,06 „

Die Acetylverbindung löst sich in heißem Wasser ziemlich leicht, sehr leicht in Alkohol, Eisessig, Essigester; in Äther, Chloroform und Benzol ist sie jedoch nur wenig löslich, ebenso in kaltem Nitrobenzol. Sie verkohlt, ohne zu schmelzen.

Darstellung und Eigenschaften der Benzochinon-monanilidocarbonsäuren.

Die nach dem Abfiltrieren der Chinondianilidodicarbonsäuren erhaltenen alkoholischen Filtrate sind noch stark dunkelrot gefärbt und hinterlassen beim Eindampfen am Wasserbad schwarze Rückstände, die mit glänzenden Hydrochinonkryställchen besetzt sind. Ferner finden sich noch geringe Mengen Chinon, Aminbenzoessäure und etwas Dianilidochinon, das in Alkohol schwer löslich ist.

Zur Isolierung der Monanilide wurden die Eindampfrückstände der alkoholischen Filtrate behufs Befreiung von Hydrochinon und Aminbenzoessäure mehrmals mit kochendem Wasser gewaschen, die Rückstände in 10 prozent. Sodalösung gelöst und hieraus die Säuren durch Ansäuern mit Essigsäure wieder ausgefällt. Um geringe Mengen der Dianilide aus den getrockneten Rückständen zu entfernen, wurden dieselben mit Essigester extrahiert. Nach dem Verdunsten des Essigesters hinterblieben schwarze Massen von blättriger Struktur, die der Analyse unterworfen wurden.

Sie lösen sich in Alkohol, Essigester, Eisessig und Aceton sehr leicht mit brauner Farbe und sind in heißem Nitrobenzol ziemlich löslich. Heißes Wasser, Chloroform, Äther und Benzol lassen sie ungelöst. Basen lösen leicht und geben starkgefärbte Lösungen. Konz. Schwefelsäure gibt braune Lösungen, die auf Wasserzusatz die Säure wieder ausfallen lassen. Sie sind bei 400° noch nicht geschmolzen. Gegen Reduktionsmittel, wie schweflige Säure, Titanchlorür, verhalten sie sich sehr resistent, mit Zinn und Salzsäure entstehen die Hydrokörper, die sich leicht wieder oxydieren.

Benzochinon-monanilido-p-carbonsäure,

und Benzochinon-monanilido-m-carbonsäure,

- Ia. 0,1252 g p-Säure gaben 0,2922 g CO₂ und 0,0441 g H₂O.
 0,1570 g p-Säure gaben 8,2 ccm Stickstoff bei 19° und 751 mm.
 Ib. 0,1544 g p-Säure gaben 0,3607 g CO₂ und 0,0583 g H₂O.
 II. 0,1635 g m-Säure gaben 0,3823 g CO₂ und 0,0605 g H₂O.
 0,1772 g m-Säure gaben 9,3 ccm Stickstoff bei 22° und 748 mm.

	Gefunden:			Berechnet für
	Ia.	Ib.	II.	C ₆ H ₃ O ₂ NHC ₆ H ₄ COOH:
C	63,66	63,74	63,77	64,20 %
H	3,91	4,20	4,11	3,70 „
N	5,90	—	5,82	5,76 „

Die Konstitution der Benzochinon-dianilido-di-o-carbonsäure,

legt die Vermutung nahe, daß beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure zweimalige, intramolekuläre Wasserabspaltung unter Ringschluß erfolgen könne, so daß ein Komplex von fünf Sechsringen entsteht. Es ist mir aber nicht gelungen, einen doppelten Ringschluß zu erzielen; die Kondensation bleibt bei einmaligem Wasseraustritt stehen und es resultiert die Verbindung

1,4-Chinonakridon-2-anilido-o-carbonsäure,

Die Benzochinon-dianilido-di-o-carbonsäure wurde nach der Vorschrift von Ville und Astre¹⁾ hergestellt. Sie wurde in Form rotbrauner Nadeln erhalten.

3 g der Säure wurden mit 50 ccm konz. Schwefelsäure auf 150° erwärmt. Die Substanz löst sich auf und die Lösung wird dünnflüssig. Sie wurde nach dem Erkalten tropfenweise in kaltes Wasser einfließen gelassen: es entstand sofort Ausscheidung eines feinen, ockergelben Niederschlages, der mit heißem Wasser bis zur Schwefelsäurefreiheit gewaschen und getrocknet wurde.

- I. 0,1560 g gaben 0,3795 g CO₂ und 0,0445 g H₂O.
 0,1702 g gaben 11,3 ccm Stickstoff bei 18° und 742 mm.
 II. 0,1506 g gaben 10,1 ccm Stickstoff bei 20° und 749 mm.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	C ₂₀ H ₁₂ N ₂ O ₅ :
C	66,30	—	66,67 %
H	3,16	—	3,33 „
N	7,52	7,45	7,78 „

Das Kondensationsprodukt erscheint unter dem Mikroskop als fein krystallinisches, gelbes Pulver. Es ist in Wasser und in den übrigen Lösungsmitteln nahezu vollkommen unlöslich, löst sich jedoch, entsprechend seinem Säurecharakter, in verdünnten Alkalicarbonatlösungen und in Ammoniak mit roter Farbe. Auch in Pyridin ist es etwas löslich. Kein Schmelzpunkt.

¹⁾ Bull. soc. chim. 13, 746.

In konz. Schwefelsäure löst es sich zu einer rotbraunen Flüssigkeit auf; erhitzt man dieselbe auf 250° und verdünnt mit Wasser, so fällt das gelbe Kondensationsprodukt unverändert aus.

B. Toluchinon + o- und p-Aminobenzoesäure.

Die Einwirkung der Komponenten in alkoholischer Lösung führt, in vollkommener Übereinstimmung mit der Posnerschen Theorie, nur zu einem Monanilidochinon, das im Lösungsalkohol gelöst ist. Bei der Einwirkung des Äthylesters der p-Aminobenzoesäure entsteht gleichfalls nur der Ester des Monanilidochinons.

Die Einwirkung in wäßriger Lösung liefert dieselben Ergebnisse wie die in alkoholischer Lösung.

2-Toluchinon-5-anilido-o-carbonsäure,

7,32 g Toluchinon und 5,48 g o-Aminobenzoesäure (3:2) wurden in Alkohol heiß gelöst und die Lösung am Rückflußkühler erhitzt. Es trat keine Fällung ein; dieser Umstand ließ darauf schließen, daß sich kein Dianilidotoluchinon gebildet habe. Die Lösung ist intensiv rubinrot gefärbt und scheidet beim Abkühlen braunviolette Nadeln aus, die mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden.

0,1245 g gaben 0,3006 g CO₂ und 0,0456 g H₂O.

0,1494 g gaben 7,2 ccm Stickstoff bei 18° und 748 mm.

	Gefunden:	Ber. für C ₉ H ₂ (CH ₃) ₂ O ₂ NHC ₆ H ₄ COOH:
C	65,84	65,37 %
H	4,07	4,28 „
N	5,44	5,45 „

Die Säure löst sich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig und Essigester, ist in Petroläther unlöslich, in Chloroform, Äther und Benzol aber löslich. Gegen Reduktionsmittel ist sie sehr widerstandsfähig; sie schmilzt bei 283° (unscharf; bestimmt im geschlossenen Röhrchen, im Paraffinbad).

Mit wäßrigen Lösungen der Komponenten erhält man eine tiefrot gefärbte Flüssigkeit, aus welcher bald braunviolette Flocken ausfallen. Sie erweisen sich als vollkommen identisch mit dem aus alkoholischer Lösung erhaltenen Produkt.

	Gefunden:	Ber. für $C_6H_5(CH_3)_2O_2NHC_6H_4COOH$:
N	5,68	5,45 %

Die Reaktion führt also auch in wäßriger Lösung über das Additionsprodukt nur zum Monanilidotoluchinon.

2-Toluchinon-5-anilido-p-carbonsäureäthylester,

3,6 g Toluchinon wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit einer heißen Lösung von 3,3 g p-Aminobenzoesäureäthylester in absolutem Alkohol versetzt und am Rückflußkühler gekocht. Aus der tiefroten Lösung wurde der größte Teil des Alkohols abdestilliert, der Rest abdunsten gelassen: es hinterblieb eine rotbraune Krystallmasse. Aus dieser kann der reine Ester durch Umkrystallisieren aus heißem Aceton in Form schöner, violetter Tafeln erhalten werden.

0,1032 g gaben 0,2545 g CO_2 und 0,0502 g H_2O .

0,0693 g gaben 3,2 ccm Stickstoff bei 20° und 751 mm.

0,0236 g, in Eisessig gelöst, verbrauchten 3,5 ccm $TiCl_3$ vom Titer 0,00287. Farbenumschlag: rot in gelb.

	Gefunden:	Ber. für $C_{20}H_{21}(CH_3)_2NHC_6H_4COOC_2H_5$:
C	67,25	67,37 %
H	5,40	5,27 „
N	5,12	4,91 „
Toluchinon	42,57	42,80 „

Der Ester ist in Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich, in Petroläther unlöslich. Er schmilzt bei 175° — 176° . Mit alkoholischer Kalilauge wird er verseift und liefert die

2-Toluchinon-5-anilido-p-carbonsäure,
 $C_6H_3(CH_3)O_2NHC_6H_4COOH$.

Die Verseifung wurde am Rückflußkühler 2 Stunden lang unterhalten. Sodann wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure versetzt; es fiel ein brauner, krystallinischer Niederschlag aus, der aus Nitrobenzol umkrystallisiert wurde.

0,0825 g gaben 0,1969 g CO_2 und 0,0365 g H_2O .

0,0751 g gaben 3,5 ccm Stickstoff bei 22° und 754 mm.

	Gefunden:	Ber. für $C_6H_3(CH_3)NHC_6H_4COOH$:
C	65,10	65,37 %
H	4,42	4,28 „
N	5,25	5,45 „

Die Säure löst sich in heißem Wasser schwer, in Alkohol, Eisessig usw. leicht. Sie ist bei 350° noch nicht geschmolzen.

C. p-Xylochinon + o-, m- und p-Aminbenzoesäure.

Eine alkoholische Lösung von p-Xylochinon wirkt auf eine ebensolche Lösung von einer der drei Aminbenzoesäuren nur bis zur Bildung des Additionsprodukts ein; eine Oxydation findet nicht statt. Auch dies steht im Einklang mit der Posner'schen Theorie der Chinonadditionsprodukte.

Die alkoholischen Lösungen von 4,08 g p-Xylochinon und 2,74 g o-Aminbenzoesäure wurden vereinigt. Die Lösung ist intensiv rubinrot gefärbt. Nach mehrstündigem Kochen war keine Fällung wahrzunehmen, nach 12 stündigem Stehen zeigte die Lösung eine starke Ausscheidung (1,4814 g) von gelben Nadeln, die sich durch den Schmelzpunkt als unverändertes p-Xylochinon erwiesen. Die filtrierte Lösung hinterließ nach dem Verdunsten des Alkohols neben etwas Chinon (0,66 g) 3,630 g rubinrote Krystalle (Prismen), die sich durch ihren Schmelzpunkt als identisch mit dem aus Benzol-Ätherlösung erhaltenen Additionsprodukt

erwiesen. Dieser Zusammensetzung entspricht eine Xylochinonmenge von 1,80 g p-Xylochinon. Aus der p-Xylochinon-Ein-

wage und dem ausgeschiedenen Xylochinon berechnen sich hiefür 1,94 g p-Xylochinon. Hieraus folgt, daß nur so viel p-Xylochinon in Reaktion getreten ist, als der verwendeten Menge o-Aminobenzoesäure für das Additionsprodukt entspricht, da keine Oxydation stattfand, mußte das übrige p-Xylochinon sich als solches abscheiden.

In ganz analoger Weise verläuft die Einwirkung von m- und p-Aminobenzoesäure auf p-Xylochinon; auch sie führt zum Additionsprodukte.

Auch in wäßriger Lösung gestaltet sich die Reaktion vollkommen analog. Das Gemisch der Komponenten ist tiefrot gefärbt; es wurde ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieben rote Krystalle, die sich gleichfalls als p-Xylochinon-di-o-aminobenzoesäure identifizieren ließen. Eine Oxydation unter Bildung von Anilido-p-Xylochinon findet nicht statt.

Zum Schlusse gestatte ich mir, Herrn Prof. Dr. Wilhelm Suida für das freundliche Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat, sowie für die zahlreichen Ratschläge, durch die er sie unterstützt hat, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.