Polymerisationserscheinungen bei den einfachen Monoanilidobenzochinonen;

von *Hermann Suida*.

[Mitteilung aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.]

Gelegentlich der Darstellung von einfachen Monoanilidochinonen¹⁾ beobachtete ich, daß diese Verbindungen ungemein veränderlich sind und sich nur in reinem und trockenem Zustande dauernd halten. Bei ihrer Titration mit Titanchlorür entstanden noch lange vor der vollständigen Reduktion unlösliche, dunkle Ausflockungen, welche sich vermeiden ließen, wenn in stark verdünnter Lösung gearbeitet wurde. Die verändernde Ursache fand ich in der *Salzsäure*, welche die Titanchlorürlösung enthält, die Veränderung erwies sich bei weiterer Untersuchung als eine *Polymerisation* der *Monoanilidochinone*. Willstätter²⁾ hatte bei der Oxydation des Anilinohydrochinons ein schwarzes, unlösliches Nebenprodukt erhalten, wenn er zur Lösung dieser Verbindung Eisenchlorid zufügte. Es ist dies dieselbe oben genannte Wirkung der freien Mineralsäure, und die schwarzen Produkte sind Polymere des Anilinochinons.

Die Untersuchung habe ich zunächst mit dem mir am leichtesten zugänglichen *5-p-Toluidino-1,4-benzochinon*,

durchgeführt. Die weitere Untersuchung des Gegenstandes wurde durch den Ausbruch des Krieges unterbrochen.

¹⁾ Vgl. die vorstehende Arbeit.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 43, 2592 (1910).

Die Chinone selbst neigen infolge ihrer hohen Ringspannung sehr zur Polymerisation und es sind Beobachtungen hierüber schon von Nietzki¹⁾, Scheid²⁾ und Liebermann³⁾ mitgeteilt worden; in letzter Zeit hat Willstätter⁴⁾ dieselbe Erscheinung an Orthochinonen festgestellt. Die von Liebermann gewonnenen Polyzobenzochinone und Polynaphthochinone lieferten bei der Zinkstaubdestillation Diphenyl und Dinaphthyl, was einen Rücksehluß auf deren Ringskelett erlaubt. Da außerdem zuerst *Merichinone* entstanden, so dürfte diesen Polymeren eine Kernverkettung ähnlicher Art zugrunde liegen, wie die folgende Formel veranschaulicht:

Die Zahl der Kerne ist jedenfalls größer als zwei, sonst aber ganz unbestimmt. Zweikernige Chinone dieser Art wurden von Barth und Schreder⁵⁾, Hale und Robertson⁶⁾, W. Borsche und B. Scholten⁷⁾ beschrieben. Ich erwähne diese Vorgänge aus dem Grunde, weil ja die Möglichkeit einer ähnlichen Verkettung der Kerne bei der Polymerisation der Monoanilidochinone gegeben ist.

Eine zweite Gruppe von Polymerisationserscheinungen ist durch die Arbeiten von R. Willstätter und seinen

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 12, 1983 (1879).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1684 (1883).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 966 (1885); vgl. auch: C. Liebermann und M. Ilinki, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 3193 (1885) und L. Rügheimer und M. Hankel, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2176 (1896).

⁴⁾ R. Willstätter und F. Müller, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 2171 (1911).

⁵⁾ Monatsh. f. Chemie 5, 603 (1884).

⁶⁾ Zentralbl. 1908, II, 393.

⁷⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 50, 598 (1917).

Mitarbeitern über die *Chinonimine*, bzw. über das *Anilinschwarz* bekannt geworden.¹⁾

In diesen Fällen wurden indaminartige Verkettungen, in einem Falle auch Anilidochinonverkettung festgestellt. Über eine neuerliche Polymerisation der Anilidochinone ist aber mit Ausnahme eines weiter unten erwähnten Falles nichts bekannt geworden.

Ich konnte feststellen, daß die Polymerisationsfähigkeit eine spezifische Eigenschaft der *primären Monoanilidochinone*,

ist, während *Dianilidochinone* und *sekundäre Monoanilidochinone*

keine Neigung zur Polymerisation zeigen.

Das Verhalten dieser Polymerisationsprodukte macht es wahrscheinlich, daß in diesem Falle die —NH-Gruppe mit der noch freien —CO—CH=CH—CO-Gruppe eines zweiten Moleküls reagiert, nicht aber zwei —CO—CH=CH—CO-Gruppen miteinander:

Denn diese, von mir isolierte, dimere, merichinoide Form reagiert auf Säurezusatz weiter unter Selbstreduktion, was bei einer Formulierung dieser Art:

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2665 (1907); **42**, 2147 (1909); **42**, 4118 (1909); **42** 4135 (1909); **43**, 2976 (1910); **44**, 2162 (1911).

nicht mehr erklärlich wäre. Bei Zugrundelegung der ersten Formel ist eine weitere Polymerisation an der freien —NH— Gruppe und —CO—CH=CH—CO— Gruppe noch möglich. Die abgeschiedenen Merichinoide lassen sich glatt in ihre Holochinoide überführen. Sie bilden eine sehr nahestehende Analogie zu Willstätters¹⁾ Emeraldinen.

Eine vereinzelte Beobachtung über die Polymerisation von Monoanilidochinonen liegt in dem von K. Brass²⁾ aufgefundenen Umwandlungsprodukt des *Chinonbenzidins* vor. Dieses Additionsprodukt geht beim Erwärmen in Alkohol in ein Substitutionsprodukt über, das ein Vielfaches vom *Monobenzidinochinon* zu sein scheint. Der Umstand, daß in diesem eine freie Aminogruppe vorhanden ist, erklärt die völlige Unbeständigkeit des einfachen Körpers, während in den von mir untersuchten Verbindungen eine immerhin schwerer reaktionsfähige —NH— Gruppe den Angriffspunkt für neue Verkettung (Polymerisation) bildet. Die Verbindung von Brass würde demnach eine einfache oder vielfache Verkettung dieser Art vorstellen:

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2665 (1907).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 46, 2902 (1913); vgl. auch die in vorstehender Arbeit beschriebene Verbindung aus *Diamidodiphenylmethan* und *Benzochinon*.

Polymerisation der Monoanilidochinone.

Die hier gemachten Beobachtungen gelten mit jeweilig geringfügigen Änderungen für alle einfachen, primären Monoanilide, in welchen starke Basen die Komponente bilden.

Die Polymerisation erfolgt schon beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt, bei der Berührung mit heißem Wasserdampf, beim Erhitzen mit verdünnter Essigsäure, beim längeren Kochen in reinem Alkohol¹⁾ und beim intensiven Belichten kalter alkoholischer Lösungen.

Einheitliche Produkte, bzw. solche von bestimmter Polymerisationsstufe, entstehen unter den genannten Bedingungen nicht.

Die Polymerisation kennzeichnet sich in dem Farbumschlag der Lösungen von leuchtendem Kirschrot des Monoanilids zu Braun oder Erdfarben. In den meisten Fällen scheidet sich das viel schwerer lösliche Polymere amorph oder undeutlich krystallisiert aus.

Das erste besser aussehende Produkt erhielt ich beim Kochen des *p*-Toluy laminobenzochinons in verdünnter Essigsäure, in welcher es zunächst in Lösung ging, um sich sofort wieder in Form von schwarzen, krystallinischen Massen auszuscheiden.

Die Analyse ergab die Formel $(C_{13}H_{11}O_2N)_x$.

0,1852 g gaben 0,4940 CO_2 und 0,0863 H_2O .

0,2111 g „ 12,4 ccm Stickstoff bei 18° und 739,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{11}O_2N$	Gef.
C	73,25	72,75
H	5,15	5,18
N	6,55	6,75

Die Substanz zeigte jedoch keine einheitliche Löslichkeit und keine bestimmbare Molekulargröße.

Rascher und glatter verläuft die Polymerisation durch starke Säuren. Hierbei gelang es bei kurzer Ein-

¹⁾ Willstätter (a. a. O.) beobachtete eine Zersetzung beim Kochen des Anilinochinons in Alkohol oder Wasser.

wirkung von Schwefelsäure auf die alkoholische Lösung des Monoanilids, dieses zum Hauptteil in sein Dimeres überzuführen, welches sich isolieren ließ und wohlcharakterisierte Eigenschaften zeigt.

Zu seiner Gewinnung bedarf es genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen, welche durch viele Versuche ermittelt wurden.

Eine kalte Lösung von 4 g reinem p-Toluylamino-benzochinon in 60 ccm Alkohol (95 Proz.) wird heiß mit 4 ccm Schwefelsäure 1:1 tropfenweise versetzt; unter heftigem Aufkochen erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, worauf nach kurzem Umschütteln rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt wird. Man saugt scharf ab und wäscht mit 60prozentigem Alkohol nach. Das erhaltene violettbraune, in kleinen Nadelchen ausgeschiedene Produkt wiegt trocken 2,75 g. Das entspricht einer Ausbeute von 68,8 Proz. Diese Ausbeute läßt sich bei Wiederholung des Versuches stets erzielen, doch ist das Produkt hin und wieder durch eine grüne, klebrige, in Alkohol schwer lösliche Substanz verunreinigt, welche sich meist, allerdings unter Verlust an Dimerem, durch 95prozentigen Alkohol auswaschen läßt. Die Filtrate sind dunkelbraun gefärbt und enthalten verschiedene Substanzen, über die weiter unten berichtet wird.

Das dimere p-Toluylamino-benzochinon hat das Aussehen und den Glanz von fetter Braunkohle; es ist relativ leicht löslich in heißem Pyridin, Nitrobenzol und Eisessig, wenig löslich in Alkohol, Essigäther, Äther, unlöslich in Chloroform und Kohlenwasserstoffen.

An der Luft zeigt es keinen Schmelzpunkt, weil es autoxydiert, in Kohlensäureatmosphäre schmilzt es glatt bei 265—267°.

0,1976 g gaben 0,5321 CO₂ und 0,0870 H₂O.

0,2128 g „ 12,4 ccm Stickgas bei 21° und 746 mm Druck.

	Ber. für (C ₁₃ H ₁₁ O ₂ N) ₂	Gef.
C	73,25	73,44
H	5,15	4,90
N	6,55	6,70

Das Molekulargewicht läßt sich am Farbkörper nicht direkt ermitteln, weil kein geeignetes Lösungsmittel zu finden ist, in welchem sich die Verbindung nicht verändert. Denn auch in Pyridin scheint eine Veränderung vor sich zu gehen; das so bestimmte Molekulargewicht schwankte zwischen dem des Monomeren und des Trimeren. Doch gab die analoge Bestimmung des Leukokörpers den gewünschten klaren Aufschluß über die Molekulargröße.

Die Titration des Dimeren mit Titanchlorür läßt sich in viel heißem Eisessig oder heißem Alkohol durchführen, doch muß man rasch arbeiten wegen der in heißer Lösung bald einsetzenden Autoxydation. Die Farbe schlägt beim Titrieren von Violettrot über Grünbraun zu Hellrotgelb um.

	Ber. für $C_{26}H_{22}O_4N_2$	Gef.	
Chinon	25,35	24,86 25,92 25,54 25,82	

Daraus folgt, daß das zunächst erhaltene Dimere *halb-chinoid* ist und seine Formel läßt sich wie folgt annehmen:

dimeres p-Tolylamino-meri-1,4-benzochinon.

Für diese Annahme spricht:

1. Das Verhalten von Benzochinon gegen sekundäre Amine, indem das vorliegende p-Tolylaminobenzochinon einerseits als sekundäre Base, anderseits als Chinon mit einer freien $—CO—CH=CH—CO—$ Gruppe auftritt.

2. Die Eigenschaft des dimeren Merichinons, durch Kochen mit Säuren der Selbstreduktion und weiteren Polymerisation zu unterliegen, was nur so erklärt werden kann, daß das Dimere wiederum gleichzeitig sekundäres Amin und Chinon mit einer freien Gruppe $—CO—CH=CH—CO—$ ist. Ein Versuch zeigt das deutlich; löst man das Dimere in heißem Eisessig, teilt dann die Lösung und titriert die eine Hälfte als Standard, so

erhält man den Chinonwert des dimeren Merichinoids; fügt man dann zur zweiten Hälfte etwas konz. Salzsäure und erwärmt, so schlägt die Farbe der Lösung unter Abnahme der Farbintensität in Braungrün um. Eine Probe, nach zwei Minuten titriert, gab nur mehr 8,22 Proz. Chinon gegen 25,35 Proz. des Standards.

3. Das Dimere reagiert mit Benzochinon in Eisessig oder Alkohol sofort wieder unter Bildung eines schwarzen krystallisierten Körpers, der sich nicht mehr gut titrieren läßt. Dieser entsteht offenbar durch eine neuerliche Kuppelung des Dimeren mit einem Molekül Benzochinon. In der Mutterlauge findet sich Hydrochinon ($C_6H_6O_2$) vor.

0,5 g dimeres p-Toluyloaminobenzochinon (1 Mol) und 0,3 g Chinon (0,25 g = 2 Mol) gaben 0,58 g neue Verbindung (0,62 g berechnet).

0,2050 g gaben 10,2 ccm Stickgas bei 23° und 746,5 mm Druck.

Ber. für $C_{32}H_{24}O_6N_2$ (obige Formel)		Gef.
N	5,26	5,64

Die Titration mit Titanchlorür ergab 35,73 Proz. Chinon; der gefundene Wert liegt sicher etwas zu tief.

Parallel wurde zur Umschlagbestimmung reines dimeres Merichinon titriert; es ergab 25,00 Proz. Chinon (berechnet 25,35 Proz.). Es berechnet sich für eine Substanz obiger Formel:

für ein $\frac{3}{2}$ -Chinoid	. . .	61,2 Proz. Chinon,
„ „ $\frac{2}{3}$ - „	. . .	40,6 „ „
„ „ $\frac{1}{2}$ - „	. . .	20,2 „ „

Die Verbindung bleibt bis 400° auch in Kohlensäureatmosphäre unverändert. Mit Basen (p-Toluidin) reagiert sie in hochsiedenden Lösungsmitteln (Nitrobenzol, Essigsäure) beim Kochen neuerlich, was sich an der Farbänderung der Lösung zu erkennen gibt und was auf vorhandene, unberührte $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ Gruppen schließen läßt.

Diese vorläufigen Anhaltspunkte machen die oben angeführte Reaktion sehr wahrscheinlich.

4. Das Dimere verhält sich sonst so wie das Monomere, zeigt dieselbe Unbeständigkeit und die gleichen eigentümlichen Zersetzungen beim Behandeln mit Kalilauge, muß also ein dem Monomeren ganz analog gebauter Körper sein.

5. Das Verhalten gegen Aniline beweist das Vorhandensein einer freien $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ Gruppe. Nach dem Kochen des Merichinoids mit p-Toluidin in Essigsäure bleibt eine beständige, tiefrotviolette, klare Lösung, während ohne Zusatz von p-Toluidin dimeres Holochinon unter Farbumschlag zu Olivbraungrün auskristallisiert.

Dimeres p-Toluylamino-hydrochinon,

erhält man durch Reduktion des dimeren Merichinoids, am bequemsten durch Anwendung von krystallisiertem Zinnchlorür. 2 g dimeres Merichinoid wurden in 80 ccm Alkohol suspendiert und in Siedehitze mit 6 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{aq}$ reduziert; die Lösung wird hierbei ganz klar und verblaßt zu einem lichten Weinrotgelb. Nun wurden einige Tropfen konz. Salzsäure zugefügt und mit viel Wasser verdünnt, wobei sich das Hydrochinon in hellgelben Flocken ausschied. Zum Unterschied vom Hydrochinon

des Monomeren bildet das dimere Hydrochinon kein wasserlösliches salzsaures Salz. Der Suspension wurde das dimere Hydrochinon mit Äther entzogen, der Äther im Kohlensäurestrom abdestilliert, der Rückstand schließlich in Kohlensäureatmosphäre getrocknet.

Das so erhaltene dimere Hydrochinon ist löslich in Äther, Alkohol, sehr wenig in heißem Eisessig, unlöslich in Kohlenwasserstoffen und Chloroform. Nitrobenzol löst es unter sofortiger Rückoxydation. Aus Äther erhält man es beim langsamen Verdunsten krystallisiert. Es zeigt in Kohlensäureatmosphäre den Schmelzp. 236—237°.

Die Haltbarkeit der Verbindung ist beschränkt; auch trocken autoxydiert es schon nach 24 Stunden. Die Molekulargewichtsbestimmung in Alkohol ergab:

	Ber. für $C_{26}H_{24}O_4N_2$	Gef.
M	428	411 428

Hier ist zu bemerken, daß das dimere p-Toluidinohydrochinon auch entsteht, wenn man monomeres p-Toluidinochinon in stark saurer Lösung reduziert.

Dimeres p-Toluylamino-1,4-holobenzochinon,

Diese Verbindung entsteht aus dem dimeren p-Toluylamino-meri-benzochinon schon durch Autoxydation.

Kocht man das Merichinoid mit wenig Eisessig längere Zeit, so verfärben sich die ungelöst gebliebenen Krystalle und erhalten grünen Metallglanz. Noch deutlicher wirkt Nitrobenzol. Die heiße Lösung des Merichinons in Nitrobenzol ist anfangs schön rotviolett; nach einiger Zeit schlägt die Farbe in Braunviolett um und beim Abkühlen krystallisiert das Holochinon in schwarz-violetten, grün schillernden, kleinen Säulchen aus. Auch in anderen Lösungsmitteln, in denen das Merichinon sehr wenig löslich ist, tritt dieselbe Erscheinung ein.

Glatt und sofort erfolgt der Oxydationsvorgang beim Zufügen von Eisenchlorid zur verdünnten alkoholischen Lösung des Merichinons (0,5 g in 100 ccm heißem Alkohol). Das Holochinon fällt dunkelviolett aus und wird durch Umlösen aus heißem Nitrobenzol in seinen charakteristischen Krystallen erhalten.

Das Holochinon ist im allgemeinen noch schwerer löslich als das Merichinon; in Phenol löst es sich mit tiefblauvioletter Farbe.

Es zeigt keinen Schmelzpunkt und bleibt bis 400° unverändert.

Gegen Kalilauge ist es ebenso unbeständig wie die anderen verwandten Verbindungen.

Aus dem Hydrochinon erhält man es durch Eisenchlorid als schwarzvioletten Niederschlag.

Umgekehrt erhält man durch Reduktion des Holochinons glatt das Hydrochinon.

0,1955 g gaben 11,6 ccm Stickgas bei 20,5° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{20}O_4N_2$	Gef.
N	6,6	6,78

Auf direktem Wege konnte das Holochinon nicht titriert werden. Die Bestimmung des Chinongehaltes erfolgte auf 2 Arten:

1. Merichinon wurde in heißem Alkohol vollkommen gelöst, dann mit Titanchlorür eben reduziert; dann wurde eine gemessene, überschüssige Fe^{+++} -Lösung zugefügt, wodurch Oxydation und Ausfällung des Holochinons eintrat, mit Wasser verdünnt und das überschüssige Fe^{+++} mit Titanchlorür und Rhodanindikator zurücktitriert. Aus dem verbrauchten Fe^{+++} ergibt sich der Chinonwert des Holochinons.

	Ber. für $C_{16}H_{20}O_4N_2$	Gef.
Chinon	50,95	52,52 52,05

2. Merichinon wurde so wie bei 1. in heißem Alkohol gelöst und mit überschüssigem gemessenen Fe^{+++} oxydiert, mit Wasser verdünnt und das überschüssige Fe^{+++} mit Titanchlorür zurücktitriert. Aus dem Fe^{+++} -Verbrauch

ergibt sich der Unterschied der Chinonwerte des Meri- und Holochinons.

	Ber. Differenz	Gef. Differenz
Chinon	25,60	23,6 25,6 23,6 25,41

Trotz der großen Umständlichkeit der Methoden ergaben sie doch Werte, welche die Oxydationsstufe der Verbindung feststellen.

An dieser Stelle ist zu erwähnen, daß die Fortsetzung der Kuppelungen vom dimeren p-Toluidinochinon, wie sie beispielsweise mit Benzochinon durchgeführt wurde, eine große Reihe mehrkerniger Verbindungen von verschiedener Oxydationsstufe liefern muß; infolge des Krieges mußte die Fortsetzung dieser interessanten Untersuchungen vorläufig unterbrochen werden und ich kann nur noch einige Beobachtungen mitteilen, welche für die Auffassung dieser Verbindungen von Wert sein dürften.

Es war naheliegend, zu untersuchen, ob die sekundären Aminogruppen (*) der bekannten stabilen primären Dianilidochinone,

ebenfalls zu weiteren Kuppelungen mit Chinonen Anlaß geben können. Tatsächlich tritt in Gegenwart 50prozentiger Mineralsäure, welche sich bei den Polymerisationen als so wirksam erwiesen hatte, auch hier Reaktion ein. Wie in der vorstehenden Mitteilung erwähnt wurde, zeigen die primären Dianilidochinone das Verhalten sehr schwacher Basen, indem sie in Eisessig mit Schwefelsäure eine salzartige Verbindung einzugehen scheinen. Wird nun ein solches Dianilid in Eisessig unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure 1:1 in Lösung gebracht und in diese Lösung Benzochinon eingetragen, so tritt Reaktion ein und aus der Lösung scheidet sich

beim Abkühlen kein Dianilid mehr aus, beim Verdünnen mit Wasser fällt ein neuer Körper nieder. In der überstehenden Lösung findet sich reichlich Hydrochinon vor, das Benzochinon dürfte also in das Dianilid eingetreten sein. Vergleicht man den so erhaltenen Körper mit dem Ausgangsprodukt und mit der oben beschriebenen Verbindung, welche aus dimerem meri-p-Toluidinochinon mit Benzochinon entsteht, so zeigt sich folgendes:

	Di-p-toluidinochinon	Körper	Neue Verbindung
	$\text{C}_7\text{H}_7\cdot\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{O})_2-\text{NH}\cdot\text{C}_7\text{H}_7$		
Verhalten gegen KOH	verändert sich nicht	verharzt allmählich unter Schäumen und schwachem Isonitrilgeruch	löst sich glatt auf unter Schäumen und sehr schwachem Geruch; fällt durch Säuren wieder aus
Löslichkeit	Alkohol: heiß sehr wenig Eisessig: heiß schwer Nitrobenzol: heiß leicht	Alkohol: nicht l. Eisessig: heiß sehr wenig Nitrobenzol: heiß leicht, violettbraun	Alkohol: heiß leicht Eisessig: heiß leicht Nitrobenzol: heiß leicht, gelbbraun
Färbung in konz. H ₂ SO ₄	blau (rotstichig)	reinblau	violett
Kuppelung mit p-Toluidin	reagiert nicht	geht in Eisessig bei Gegenwart von p-Toluidin rotviolett in Lösung, ohne wieder auszufallen	reagiert nicht
Kuppelung mit Chinon	reagiert ohne Zusatz starker Mineralsäure in Eisessig auch beim Kochen nicht	reagiert nicht	reagiert nicht

Dieser angestellte Vergleich der Eigenschaften deutet darauf hin, daß auch das neue Produkt aus Ditoluidinochinon und Chinon bezüglich der Base gesättigt ist, also keine freie $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ Gruppe mehr enthält, während die Verbindung aus dimerem p-Toluidinochinon mit Chinon noch mit Basen reagiert. Andererseits zeigt das Verhalten gegen Lauge, daß die schwach basische Natur einer schwach sauren Platz gemacht hat und gleichzeitig, daß die stabile Dianilidnatur verschwunden ist. Da ferner alle bezüglich der Base gesättigten Polychinone leicht löslich, die bezüglich Chinon gesättigten, bezüglich der Base aber ungesättigten Polychinone schwer löslich erscheinen, so könnte die neue Verbindung einem Körper mit der folgenden Typenformel entsprechen:

Jedenfalls scheint auch von den Dianiliden ein Weg zu den Polychinonaniliden zu führen, was für die Erkenntnis der Vorgänge bei der Anilinschwartzbildung von Interesse sein dürfte.

Auch die Monoanilide reagieren in Gegenwart von Schwefelsäure mit Chinon zu Triphenylaminderivaten der vorgenannten Art, doch mußte ich von der Verfolgung dieser Reaktion vorderhand Abstand nehmen.

Polymerisationsprodukte anderer Art.

Aus den Filtraten von der Darstellung des dimeren p-Toluyloaminomeribenzochinons schied sich hin und wieder ein laubgrüner Körper ab, der in kaltem Alkohol sehr wenig löslich und noch zum Teil chinoid ist; sein Schmelzpunkt war nur in Kohlensäure zu beobachten und lag bei $156-158^{\circ}$; er löst sich in Pyridin mit dunkelgrüner Farbe und gibt bei der Oxydation mit Fe^{+++} -Salz ein schwarzes Chinon. In Alkohol löst er sich auf Zusatz

von Schwefelsäure oder Salzsäure allmählich auf, gleichzeitig entfärbt sich die Lösung jedoch unter Selbstreduktion. Gegen Kalilauge zeigt er das Verhalten der übrigen Verbindungen. Sein Chinongehalt ließ sich nicht sicher feststellen, weil er in Lösung sofort der Selbstreduktion unterliegt. Das beweist der folgende Versuch: Eine gewogene Menge Substanz wurde in kochendem Alkohol gelöst, die erste Hälfte sofort mit Titanchlorür titriert, die zweite Hälfte nach 2 Minuten langem Kochen:

I. Hälfte ergab: Chinon 11,39 Proz.

II. Hälfte ergab: Chinon 5,92 Proz.

Titriert man in Eisessig, so scheidet sich das Reduktionsprodukt in weißen Flocken aus.

Nitrobenzol oxydiert den grünen Körper zu einem violettbraunen Chinon.

Der Anfangswert an Chinon läßt sich bei dem grünen Körper mit 10—11 Proz. Chinon ungefähr ermitteln. Er scheint ein höher polymeres p-Toluylaminomeribenzochinon zu sein.

Die Filtrate des dimeren Merichinons lassen sich, soweit kein grüner Körper ausgeschieden wird, mit Äther so ausschütteln, daß im entfärbten, wäßrigen Teil keine organische Substanz zurückbleibt. Die Ätherlösungen sind in Durchsicht braun, in Aufsicht grünblau mit herrlicher Fluoreszenz. Ihr Rückstand ist nicht einheitlich. Beim Schütteln mit $\text{Fe}^{\cdots}$ -Lösung fällt sofort schwarzes, amorphes Chinon aus, während der Äther völlig entfärbt wird. Dieselben schwarzen Chinone erhält man beim Zufügen von Eisenchlorid zu den alkoholischen Filtraten des dimeren Merichinons.

Diese schwarzen Chinone haben noch Neigung zu Selbstreduktion, was gleichzeitige Weiterverkettung bedingt; denn sie lösen sich in keinem Lösungsmittel glatt auf, gehen aber auf Zusatz von starker Mineralsäure beim Kochen mit Alkohol unter Farbkraftabnahme in Lösung.

Ich versuchte bei diesen Verbindungen annähernd

die Molekulargröße festzustellen, was nur in der Form ihrer Leukokörper (Hydrochinone) möglich war.

1. Die braunen Mutterlaugen von der Darstellung des dimeren Merichinons wurden mit überschüssigem Fe^{+++} oxydiert, das schwarze, amorphe Chinon mit kaltem Alkohol und Wasser gut gewaschen, hierauf mit Eisessig angerieben und mit Zinkstaub reduziert, wobei alles in Lösung ging. Die kaffeebraune, mit Wasser verdünnte Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther im Vakuum verdampft. Der hellbraungrüne, pulverige Rückstand, der in Alkohol spielend mit starker Fluoreszenz löslich ist, wurde direkt der Molekulargewichtsbestimmung in Alkohol unterzogen.

	Ber. für $\text{C}_{39}\text{H}_{35}\text{O}_6\text{N}_3$	Gef.
M	641	673,642

Dies macht es wahrscheinlich, daß in den Mutterlaugen trimere Verbindungen auf tiefer Oxydationsstufe vorhanden waren.

2. Andere Versuche gingen von der Beobachtung aus, daß starke Salzsäure¹⁾ auf das monomere p-Toluyloaminobenzochinon stärker polymerisierend einwirkt als Schwefelsäure 1:1, welche vorwiegend (70 Proz.) dimere Verbindung liefert. In der Hoffnung, auf diese Weise nur trimere oder höhere polymere Verbindungen zu bekommen, wurde monomeres Monoanilid in Eisessig heiß gelöst und zur Lösung das gleiche Volumen konz. Salzsäure zugefügt, wobei die Lösung über Tiefblau und unter vorübergehender Ausscheidung blauer Krystalle allmählich verblaßte und schließlich ganz lichtbraungrün wurde. Beim Eingießen in Wasser schied sich das Produkt in hellgrüngelben Flocken aus. Es wurde mit Äther der Lösung entzogen, der Äther mit Bariumcarbonat entsäuert, dann getrocknet und im Vakuum ab-

¹⁾ Eine reduzierende Wirkung der Salzsäure unter Eintritt von Halogen in das Chinon kommt hier nicht in Frage, weil die Endprodukte halogenfrei waren und weil auch Schwefelsäure dieselbe, wenn auch nicht so starke Wirkung zeigte.

destilliert. Der trockne Rückstand, der mit Oxydationsmitteln sofort schwarze Chinone liefert, also ein Leukokörper ist, wurde der Molekulargewichtsbestimmung in Alkohol unterworfen.

Bei wiederholten Versuchen schwankten die Molekulargewichte zwischen 450 und 550. Auch wenn die Salzsäure bei der Polymerisation weggelassen wurde und das aus Eisessig gewonnene, noch stark chinoide, polymere Produkt mit Zink reduziert und die so erhaltene Leukoverbindung untersucht wurde, erhielt ich stets dieselben, zwischen zwei Substanzeinwürfen stark schwankenden Zahlen.

Daraus darf geschlossen werden, daß zum Teil dimere Verbindungen entstehen, die wieder ihren Sauerstoff für höhere Polymerisation abgeben, so daß schließlich in der Lösung fast vollständig reduzierte dimere, trimere und wohl auch höher polymere p-Toluy laminomeribenzo chinone enthalten sind.

Jedenfalls hat man hier einen der Anilinschwarzbildung analogen Vorgang, und es wäre bei weiterer Verfolgung der Verkettung möglich, beliebig hoch polymerisierte Anilin-, Toluidin-, usw. -schwarze von folgendem Typus herzustellen:

Wie schon eingangs erwähnt wurde, zeigen alle einfachen Monoanilidochinone, die ich unter den Händen hatte, die gleiche Eigenschaft der Polymerisation. Diese ist nicht etwa auf die p-Verbindungen beschränkt. *Anilinochinon*, *o-Anisylaminochinon* verhalten sich wie das beschriebene p-Toluidinochinon. *Pseudocumylaminochinon* polymerisiert besonders leicht. Dieses grellrote Mono-

anilid¹⁾ wandelt sich schon im trocknen, reinen Zustand beim Erhitzen im Vakuum auf 60° um. Erwärmt man seine konzentrierte, leuchtend rote alkoholische Lösung, so polymerisiert es oft schon nach einigen Sekunden. Unter den gleichen Bedingungen wie beim p-Toluidinochinon liefert es ein braunschwarzes, krystallisiertes dimeres Merichinon.

Wien, im August 1917.

Über Anilidochinone aus Benzochinon und den Nitranilinen; von Guido Meyer und Hermann Suida.

Die Nitraniline geben mit Benzochinon je nach den eingehaltenen Reaktionsbedingungen entweder *Monoanilide* oder *Dianilide*. Die Kuppelung dieser Komponenten erfolgt nicht so leicht wie bei den einfachsten Anilinbasen. Während für diese im allgemeinen die Regel gilt, daß die Monoanilide nur in kalter wäßriger Lösung entstehen, in Alkohol sich aber sofort Dianilide bilden²⁾, reagieren die Nitraniline erst in heißer wäßriger Lösung (ohne daß hier Polymerisation eintreten würde) oder bei wochenlanger Einwirkung der salzsauren Salze unter Bildung von *Monoanilidochinonen*. Die *Dianilidochinone* entstehen in alkoholischer Lösung in der Kälte nur sehr langsam, in der Hitze rascher, in Eisessiglösung am schnellsten.

Die Untersuchung dieser Reaktion wurde ursprünglich in der Absicht unternommen, aus den erwarteten

¹⁾ Vgl. die Beschreibung dieses Körpers in vorstehender Arbeit.

²⁾ Vgl. vorstehende Mitteilung über Anilidochinone von Hermann Suida und Wilhelm Suida.