

Benzils, mit concentrirter Salzsäure ein gechlortes Reductionsproduct dieses Körpers zu erhalten. Es ist uns dieses nicht gelungen; das Benzil blieb bei achttägigem Kochen mit rauhender Salzsäure am Rückflusskühler unverändert. Das aus Alkohol umkrystallisirte Product zeigte den Schmelzpunkt 93° und zeigte bei der Analyse die unveränderte Zusammensetzung des Benzils.

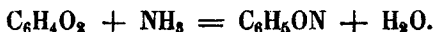
2. Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf gechlorte Chinone;

von *Hermann von Knapp* und *Gustav Schultz*.

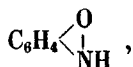
Bei der Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen auf die „eigentlichen“ Chinone, als deren Hauptrepräsentanten Benzochinon, $C_6H_4O_2$, und Naphtochinon, $C_{10}H_6O_2$, anzusehen sind, entstehen eigenthümliche, wohlcharakterisirte Verbindungen. Diese Substanzen bilden sich leicht und schon in der Kälte, häufig unter heftiger Reaction, wenn man Ammoniak oder Amine, welche eine oder mehrere NH_2 -Gruppen enthalten, auf Chinone oder deren Halogenderivate einwirken läßt. Am geeignetsten ist es, beide Componenten in alkoholischer Lösung zusammenzubringen, wobei man die Chinonderivate sofort in guten Krystallen erhält. In diesem Zustand bilden sie meistens glänzende, dunkelgefärbte Blättchen, oder seltener Nadeln von metallischem Glanz, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol und fast allen sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln auszeichnen. Von concentrirter Schwefelsäure werden sie jedoch mit Leichtigkeit, schon in der Kälte, und zwar mit schön violetter oder blauer (seltener rother) Farbe aufgenommen. In den seltensten Fällen besitzen sie einen Schmelz-

punkt, sondern sie sublimiren bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, ohne zu schmelzen, bei höherer Temperatur erleiden sie Zerstörung.

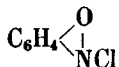
Den einfachsten Körper dieser Art, das *Chinonamid*, versuchte 1845 Woskresensky *), der Entdecker des Benzo-*chinons*, bei der Behandlung des letzteren mit trockenem Ammoniakgas darzustellen. Er gab an, daß bei dieser Reaction unter Wasserabspaltung eine smaragdgrün gefärbte Krystallmasse entsteht, welche sich in Wasser mit schwarzer Farbe löst. Nach den Analysen Woskresensky's (gef. 63,17 und 62,95 pC. C und 4,70 und 4,96 pC. H) war Gerhardt **) geneigt, dem entstandenen Körper die Formel C_6H_5ON , welche 62,1 pC. C und 5,1 pC. H verlangt, zuzuweisen und seine Bildung nach folgender Gleichung anzunehmen :



Es würde demnach dem von Woskresensky dargestellten Körper nach unseren heutigen Anschauungen die Constitutionsformel :



zukommen, und würde er als die Muttersubstanz des von R. Schmitt und P. G. Bennewitz ***) aus Paramidophenol und Chlorkalk 1875 zuerst erhaltenen, dann von R. Hirsch †) 1880 näher untersuchten Chinonchlorimids :



zu betrachten sein.

*) Journal für praktische Chemie **34**, 251.

) Lehrbuch der org. Chemie (übers. von R. Wagner) **3, 168.

***) Journal für praktische Chemie N. F. **3**, 1.

†) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **13**, 1903.

Jedoch bemerkte schon Hesse *) und später Kekulé **), daß die Formel des Chinonamids wegen fehlender Stickstoffbestimmung als nicht festgestellt zu betrachten ist, und daß, falls die Einwirkung des Ammoniaks auf Chinon analog der des Chinonanilids (siehe unten) ohne Wasserbildung, aber mit Bildung von Hydrochinon oder Chinhydron verläuft, Woskresensky wohl ein Gemenge von Chinonamid mit Chinhydron unter Händen hatte.

Eingehender, als das Chinonamid, sind das Chinonanilid und die aus Ammoniak, Anilin und Toluidin auf die Chlor- und Bromderivate des Chinons entstehenden Körper studirt worden.

Schon im Jahre 1841 liefs Erdmann ***) wässriges Ammoniak auf das von ihm entdeckte Chloranil einwirken und erhielt dabei das Ammoniaksalz einer Säure von der Zusammensetzung $C_6Cl_2H_3NO_3$, welche als *Dichlorchinonamin-säure* oder auch als *Chloranilaminsäure* bezeichnet wurde. Mit alkoholischem Ammoniak und Chloranil erhielt dann vier Jahre später Laurent †) einen in Alkalien unlöslichen Körper $C_6H_4Cl_2N_2O_2$, welchen man *Dichlorchinonamid* oder auch *Chloranilamid* nannte.

Hesse ††) erhielt später aus Anilin und Chloranil das *Chloranilanilid*, dessen Zusammensetzung 1863 von A. W. Hofmann †††) ermittelt und der Formel $C_{18}H_{12}Cl_2N_2O_2$ gemäß gefunden wurde.

*) Diese Annalen **114**, 298.

) Lehrb. d. org. Chem. **3, 106.

***) Diese Annalen **37**, 344; **40**, 309, 318.

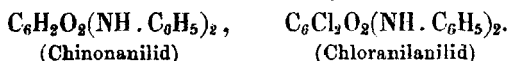
†) Daselbst **53**, 847; Journal für praktische Chemie **36**, 283.

††) Jahresber. für Chem. u. s. w. f. 1860, 283.

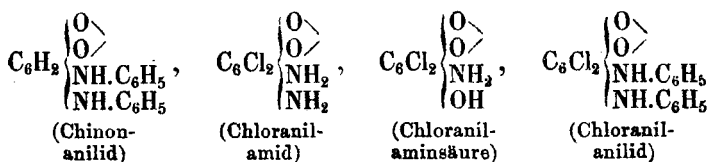
†††) Daselbst f. 1863, 415.

A. W. Hofmann stellte auch das *Chinonanilid*, $C_{18}H_{14}N_2O_2$, aus Anilin und Chinon dar und erhielt aus Chinon und Toluidin eine analoge Verbindung. Aus dem Bromanil wurden endlich von Stenhouse *) mit Ammoniak und Anilin Verbindungen gewonnen, welche der Chloranilaminsäure, dem Chloranilamid und dem Chloranilanilid entsprechen und als *Bromanilaminsäure*, *Bromanilamid* und *Bromanilanilid* bezeichnet wurden.

Nach A. W. Hofmann sind nun die aus Chinon und Chloranil mit Anilin entstehenden Anilidochinone nicht die einzigen Producte, sondern es entsteht dabei gleichzeitig Hydrochinon resp. Tetrachlorhydrochinon und Salzsäure. Er denkt sich das Chinonanilid und das Chloranilanilid so gebildet, daß zwei Gruppen $C_6H_5.NH$ an Stelle von zwei Wasserstoffatomen resp. zwei Chloratomen in das Chinon resp. Chloranil eintreten und kommt demnach zu folgenden Formeln :



Diese Anschauungen legte auch Kekulé **) seinen Betrachtungen über die Constitution der damals (1867) bekannten amidirten Chinone ***) zu Grunde und schrieb unter Berücksichtigung der Graebe'schen †) Ansicht über die Constitution der Chinone :



*) Diese Annalen **91**, 307.

) Chemie der Benzolderivate **1, 348.

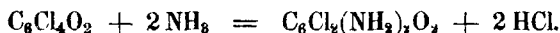
***) Unter *amidirten Chinonen* sollen in vorliegender Arbeit sowohl die Reactionsproducte der Einwirkung von *Ammoniak*, als auch diejenigen der *substituirtten Ammoniake* auf Chinone verstanden sein.

†) Diese Annalen **146**, 1.

Analoge Formeln ergaben sich hiernach für die von Stenhouse *) aus Bromanil erzeugten Producte. Auch eine später von Carstanjen **) aus Dibromthymochinon und Anilin dargestellte Verbindung würde in entsprechender Weise, nämlich als Dianilidothymochinon, $C_6.O-O-CH_3.C_3H_7.(NHC_6H_5)_2$, aufzufassen sein.

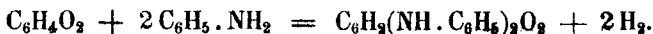
Die Eigenschaften der oben angeführten amidirten Chinone sprachen nicht gegen die Hofmann-Kekulé'sche Auffassung. Es konnte nicht auffallen, daß ein Körper, wie das Chloranilamid, in welchem sich zwei Amidogruppen befinden, durchaus nicht basische Eigenschaften zeigt, sondern sich neutral verhält, seitdem wir wissen, wie sehr der Charakter von basischen Verbindungen durch den Eintritt von Halogenatomen beeinflusst wird, welche überdies hier noch mit der jedenfalls einen sauren Charakter ertheilenden Chinongruppe vereinigt sind. Eine weitere Bestätigung für die Formel des Chloranilamids konnte man in der Bildung von Chloranilsäure beim Kochen derselben mit Kali (Laurent) erblicken, da ja der Chloranilsäure wohl mit Recht die Constitution $C_6Cl_2(OH)_2O_2$ ertheilt wird.

Es war demnach das Chloranilamid als Dichlordiamidochinon anzusehen. Seine Bildung verläuft nach der Gleichung :



In entsprechender Weise wurde die Bildung des Chloranilanilids aufgefaßt :

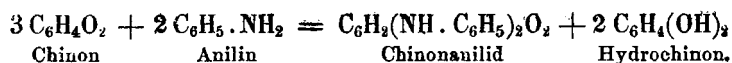
$C_6Cl_4O_2 + 2C_6H_5.NH_2 = C_6Cl_2(NH.C_6H_5)_2O_2 + 2HCl$,
und demgemäß auch die Entstehung des Chinonanilids betrachtet :



*) Diese Annalen **91**, 307.

) Journal für praktische Chemie N. F. **3, 50.

Der bei der Bildung des Chinonanilids freiwerdende Wasserstoff wird, wie A. W. Hofmann zeigte, zu der Bildung von Hydrochinon verwendet, welches letztere unter den Producten der Einwirkung von Chinon auf Anilin nachgewiesen werden konnte. Demnach müßte die Bildung des Chinonanilids eigentlich durch folgende Gleichung ausgedrückt werden :

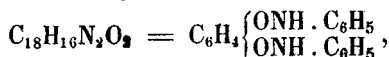


In wie weit dieses den Thatsachen entspricht, wurde nicht festgestellt.

Im höchsten Grade auffällig ist jedoch die beobachtete Bildung von Tetrachlorhydrochinon aus Anilin und Tetrachlorchinon neben Chloranilanilid und salzsaurem Anilin; denn bei dieser Reaction wird nicht Wasserstoff, sondern Salzsäure frei.

Wenngleich nun auch Chloranil beim längeren Kochen mit Salzsäure, wie G. Schultz und S. Levy *) gezeigt haben, in Tetrachlorhydrochinon übergeht, so ist bei der Einwirkung von Chloranil auf Anilin eine solche Reduction unmöglich anzunehmen, weil die auftretende Salzsäure sofort durch das vorhandene freie Anilin gebunden wird.

Gegenüber der Hofmann-Kekulé'schen Ansicht über die Constitution der oben erwähnten Chinonderivate stellte nun Wichelhaus **), gelegentlich seiner Arbeit über Phenochinon u. s. w., eine andere Anschauung über die Bildung und die Constitution einer dieser Verbindungen auf, nämlich des Chinonanilids. Er gab dem letzteren die Zusammensetzung :

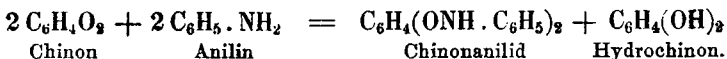


betrachtete es also um zwei Wasserstoffatome reicher, als ihm nach Hofmann's Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ zukommt. Die Bildung

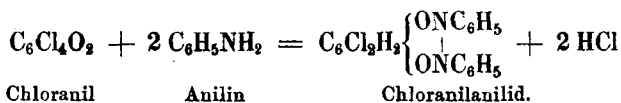
*) Vgl. die vorhergehende Abhandlung.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 851.

des Chinonanilids wäre demnach durch folgende Gleichung auszudrücken :



Die Reaction ist jedoch von Wichelhaus nicht quantitativ verfolgt. Wichelhaus scheint nur das Chinonanilid und nicht etwa das Chloranilanilid als derartige Hydrochinonverbindung, deren Hydroxylwasserstoffatome durch die Reste $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH}$ vertreten sind, betrachtet zu haben. Seine Anschauungsweise ist jedoch auch bei der Bildung von Chloranilanilid und analoger Verbindungen zulässig, wenn man annimmt, daß die Reaction von Chloranil mit Anilin nach folgender Gleichung verläuft :



Die Bildung von Tetrachlorhydrochinon bei dieser Reaction bleibt aber auch nach dieser Auffassung unerklärlich.

Später (1877) haben dann G. Schultz und G. Neuhöffer *) das Studium der amidirten Chinone von einem allgemeinen Gesichtspunkte aufgenommen und durch Verfolgung desselben auch erwartet, Beiträge zur Aufklärung der Constitution der Chinone zu liefern.

Als Beispiel wählten sie, da das Chinon selbst damals noch schwer zugänglich war, ein Halogenderivat desselben, das Trichlorchinon und prüften zunächst dessen Reaktionsfähigkeit gegen Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, p-Bromanilin, m-Nitranilin, Benzidin, Diphenylin, p-Nitro-p-amidodiphenyl und Naphtylamin und erhielten in allen diesen Fällen amidirte Chinone von dem Verhalten des Chloranilanilids. Auch Hydroxylamin, Sulfhydantoin, Morphin, Nicotin, Chinin und

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 10, 1792.

Cinchonin schienen zu reagiren. Mit Harnstoff und Guanidin wurde keine Veränderung wahrgenommen. Von den erhaltenen Reactionsproducten untersuchten sie das aus Anilin und Trichlorchinon näher und fanden es nach der Formel :



zusammengesetzt. Es waren demnach zwei Anilinreste in das Trichlorchinon ein- und zwei Chloratome ausgetreten.

Die Ansicht von G. Schultz *), dafs das Studium der amidirten Chinone für die Aufklärung der Constitution der Chinone von Wichtigkeit sein dürfte, wurde dann später weiter von Th. Zincke **) ausgeführt. Da die Speculationen Zincke's für den Gang der nachfolgenden Arbeit ohne Bedeutung sind, so können dieselben wohl hier übergangen werden.

Im Einverständnifs mit G. Schultz hat dann Th. Zincke im Verein mit mehreren Schülern ***) das Studium der Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf nicht gechlorte Chinone aufgenommen.

Inzwischen haben wir die aus gechlorten Chinonen und verschiedenen Basen entstehenden Chinonderivate einer näheren Untersuchung unterworfen und dabei auch qualitativ das Verhalten des Benzochinons selbst gegen dieselben Basen geprüft. Bei dieser Gelegenheit wurde zunächst die von Wöhler bei dem Benzochinon entdeckte und von G. Schultz und S. Levy †) auch bei den gechlorten Benzochinonen beobachtete Reaction, dafs die Chinone beim Kochen mit Salzsäure in Hydroverbindungen höher gechlorter Chinone übergehen, auf ihre Allgemeingültigkeit geprüft. Hierbei zeigte

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 1792.

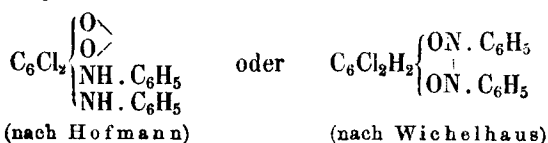
) Daselbst **11, 1998.

***) Daselbst **12**, 1641; **14**, 92.

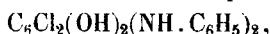
†) Daselbst **13**, 1427.

es sich, daß dieselbe auch zu der Darstellung von Chloranil aus Trichlorchinon in größerem Maßstab sehr geeignet ist. Bei der Untersuchung der aus gechlorten Chinonen und Basen entstehenden Reactionsproducte ließen wir uns von folgender Ueberlegung leiten.

Die Richtigkeit der Hofmann'schen oder Wichelhaus'schen Anschauung über die Constitution der amidirten Chinone, beispielsweise des Chloranilanilids :



mußte sich durch einen Reduktionsversuch entscheiden lassen. Im ersteren Fall durfte ein Reduktionsproduct :



im zweiten Dichlorhydrochinon und Anilin oder Hydrazobenzol resp. Benzidin und β -Diamidodiphenyl entstehen.

Unsere Untersuchungen sprechen nun unzweifelhaft für die Formel von Hofmann, da es gelungen ist, durch Reduction von Chloranilanilid mit Zinnchlorür ein farbloses Hydroproduct zu erhalten, welches mit Oxydationsmitteln leicht wieder in Chloranilanilid verwandelt werden kann. Beim Kochen der Hydroproducte mit Essigsäureanhydrid entsteht jedoch ein Acetylderivat, welches mit Oxydationsmitteln nicht mehr Chloranilanilid liefert.

Hieraus ergibt sich für das Chloranilanilid unzweifelhaft die Formel $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{O}_2)(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, es ist ein Diphenylamido-dichlorchinon oder Dichlorchinoyldiphenyldiamin *).

In analoger Weise gelang es, das aus Trichlorchinon und Anilin gebildete Dianilidochlorchinon, $\text{C}_6\text{ClH}(\text{O}_2)(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, zu reduciren und das erhaltene farblose Reduktionsproduct

*) Die Gruppe O-O ist hier als Chinoyl bezeichnet.

wieder zu dem ursprünglichen Körper zu oxydiren. Ganz entsprechend liefs sich ferner der Beweis für die Constitution des Chloranilamids und des aus Dichlornaphtochinon und Anilin entstehenden Monochloranilidonaphtochinons führen.

Eine weitere Bestätigung unserer Untersuchungen ist in einer von Th. Zincke *) veröffentlichten Arbeit „über Einwirkung von Aminen auf Chinone“ zu erblicken. Zincke giebt an, dafs sich sowohl Thymochinon wie Dibromthymochinon durch Behandlung mit Methylamin in dasselbe Dimethamidothymochinon überführen liefsen und es demnach wohl keinem Zweifel mehr unterläge, dafs der Verbindung die Formel $C_6 \cdot O \cdot O \cdot CH_3 \cdot C_8H_7 \cdot (NHCH_3)_2$ zukomme.

Die bei der Einwirkung von Chinonen auf Ammoniak und Amine entstehenden amidirten Chinone sind, neben den entsprechenden Hydroverbindungen der Chinone, nicht die einzigen Producte, welche bei den Reactionen auftreten. Es entstehen stets, wie im Laufe der Arbeit erwähnt wird, dunkelgefärbte amorphe Nebenproducte, welche sich von den unlöslichen Chinonderivaten durch Alkohol, in welchem sie leicht löslich sind, trennen lassen. Es ist uns nicht gelungen, eines oder das andere dieser Nebenproducte in reinem Zustand zu erhalten; jedoch scheint es nicht zweifelhaft, dafs mit ihrer Bildung — wenigstens bei den gechlorten Chinonen — die Bildung der gechlorten Hydrochinone zusammenhängt.

Bei dieser Gelegenheit sei noch besonders hervorgehoben, dafs die Schwerverbrennlichkeit der amidirten Chinone ihre Analyse in hohem Mafse erschwert. Daher ist es — besonders bei der Anwendung von Kupferoxyd — nicht immer gelungen, gut stimmende Zahlen bei den Analysen zu erhalten; eine Schwierigkeit, mit der auch Zincke **) und seine

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 14, 92.

**) Daselbst 11, 1997.

Schüler bei der Untersuchung dieser Substanzen zu kämpfen hatten.

Ausgangsmaterialien.

Als Ausgangsmaterialien für die nachfolgenden Untersuchungen wurden verwandt von Chinonen :

- 1) *Benzochinon*,
- 2) *Trichlorchinon*,
- 3) *Tetrachlorchinon* (*Chloranil*),
- 4) *Trichlortoluchinon*,
- 5) *Dichlornaphtochinon*.

Als Basen *) dienten besonders *Ammoniak*, *Anilin*, *o*- und *p*-*Toluidin*.

Das Benzochinon war nach der Methode von Nietzki aus Anilin erhalten worden. Ueber die Darstellung der anderen zur Anwendung gekommenen Chinone soll nachstehend berichtet werden.

Darstellung des Tri- und Tetrachlorchinons.

Die Darstellung geschah im Wesentlichen nach dem von C. Graebe **) angegebenen Verfahren mit einigen Modificationen, die für die Gewinnung dieser Präparate im Großen von Nutzen sein dürften.

In einen im Hofraum stehenden Steinguttopf wurde eine heisse Lösung von chlorsaurem Kali (4 Th.) in Wasser ein-

*) Obwohl mir schon seit einer Reihe von Jahren bekannt ist, daß das Chloranil und andere Halogenderivate des Chinons mit einigen secundären und tertiären Aminen (Dimethylanilin u. s. w.) Farbstoffe liefert, so habe ich doch nach den Mittheilungen von Greiff und den Patentaumeldungen der Höchster Farbenfabrik meine Publicationen zurückgehalten, um die Interessen der Genannten in keiner Weise zu schädigen. *G. Schultz.*

) Diese Annalen **146, 1.

getragen, etwa die Hälfte des Gewichts des Salzes Phenolsulfosäure (2 Th.) — durch Erwärmen von Phenol (1 Th.) und englischer Schwefelsäure (1 Th.) auf dem Wasserbad erhalten — zugegeben und dann mit einem Ueberschuß roher Salzsäure unter Umrühren versetzt. Nach Verlauf einiger Minuten trat äußerst stürmische Reaction unter Freiwerden von Chlor und Oxydationsstufen desselben ein, während sich eine Schicht röthlichgelber Krystallblättchen an die Oberfläche der Flüssigkeit erhob. Nachdem das Gemenge etwa 24 Stunden sich selbst überlassen war, führten wir die Reaction durch Einleiten von Wasserdampf zu Ende. Die abgeschiedenen gelben Krystallblättchen wurden auf einem Tuchfilter gesammelt, mit heißem Wasser ausgewaschen und mit kaltem Alkohol behufs Entfernung öligter Beimengungen ausgezogen. Die so gewonnenen hellgelben Krystalle von Tri- und Tetrachlorchinon wurden nach Graebe's Angabe durch schweflige Säure in die Hydroverbindungen übergeführt und letztere durch Wasser getrennt. Hierbei ging das Trichlorhydrochinon in Lösung, während das in Wasser unlösliche Tetrachlorhydrochinon zurückblieb. Die wässrige Lösung des Trichlorhydrochinons wurde alsdann soweit eingedampft, bis sich lange weisse Nadeln abschieden. Die Oxydation der so erhaltenen Hydrochinone wurde durch rauchende Salpetersäure vorgenommen. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte das Trichlorchinon den richtigen Schmelzpunkt (165 bis 166°). Das Tetrachlorchinon wurde, um etwa noch beigemengtes Trichlorchinon zu entfernen, mehrmals mit heißem Alkohol ausgezogen und aus Benzol umkrystallisirt. Wir erhielten wohlausgebildete, dicke Krystalle. Die Ausbeute bei diesem Verfahren war eine befriedigende (50 pC. und mehr von dem angewandten Phenol). Ueberdies gelang es, noch beliebige Mengen Trichlorchinon nach dem von G. Schultz

und S. Levy *) angegebenen Verfahren direct in Tetrachlorchinon überzuführen. Zu dem Ende wurde Trichlorchinon während einiger Tage mit concentrirter Salzsäure gekocht und das so entstandene Tetrachlorhydrochinon mit rauchender Salpetersäure oxydirt. Auf diese Weise haben wir auch aus einem von Th. Schuchardt in Görlitz bezogenen sogenannten technischen Chloranil leicht reines Tetrachlorchinon darstellen können.

Darstellung des Trichlortoluchinons.

Dieser Körper wurde nach einer von Bergmann **) gegebenen Vorschrift aus hochsiedenden Producten des Steinkohlentheeröls erhalten. Wir verwandten das bei 200 bis 205° übergehende Destillat, das im Wesentlichen aus Ortho- und Parakresol besteht. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad mit gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure führten wir das Kresol in die entsprechende Sulfosäure über und behandelten dieselbe alsdann mit chlorsaurem Kali und Salzsäure unter denselben Bedingungen, nach denen wir aus Phenolsulfosäure die beste Ausbeute an Chloranil erzielten. Nach häufigem Umkristallisiren aus Alkohol zeigte das Reactionproduct die von Borgmann angegebenen Eigenschaften. Hierbei verdient erwähnt zu werden, daß Trichlortoluchinon nur aus Ortho- und Metakresol, aber nicht aus Parakresol entstehen kann.

Zur Charakterisirung des Chinons wurde die schon von Borgmann ***) erhaltene, aber nicht näher untersuchte, der Chloranilsäure analoge Chinonsäure dargestellt.

*) Vgl. die vorhergehende Abhandlung.

) Diese Annalen **153, 248.

***) Daselbst **152**, 248.

Methylchlorchinonsäure, $C_6Cl(OH)_2O_2CH_3$.

Trichlortoluchinon wurde mit wenig Alkohol angerührt und in concentrirte Kalilauge eingetragen. Es entstand eine braune Lösung, aus der nach einiger Zeit das Kalisalz der Säure auskrystallisirte. Die Krystalle wurden abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt. Es scheiden sich dann rothe, metallisch glänzende Nadeln aus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurden. Einen Schmelzpunkt zeigt die Säure nicht. Bei vorsichtigem Erhitzen läßt sie sich sublimiren, während starke Erhitzung Zersetzung der Substanz unter Abscheidung von Kohle veranlaßt.

Obwohl die Analyse keine genauen Zahlen lieferte, so kann doch wohl kaum ein Zweifel darüber herrschen, daß der Körper zum größten Theil aus der erwarteten Verbindung bestand. Aller Wahrscheinlichkeit nach aber enthielt das angewandte Kresol noch geringe Mengen von Xylenol *).

0,1676 g Substanz lieferten 0,2668 CO_2 und 0,0369 H_2O .

	Berechnet für		Gefunden
	Chloranilsäure $C_6Cl_2(OH)_2O_2$	Methylchlorchinonsäure $C_6Cl(OH)_2O_2CH_3$	
C	34,45	44,56	43,41
H	0,95	2,65	2,44.

Darstellung von Dichlornaphtochinon.

Bei der Darstellung dieses Präparates bedienten wir uns der von C. Graebe **) und der von Darmstätter und Wichelhaus ***) angegebenen Methoden.

Käufliches Naphtalingelb bezw. α -Naphtol wurde mit chlorsaurem Kali in heifser wässriger Lösung und Salzsäure

*) Vgl. Carstanjen, Journal für praktische Chemie N. F. **23**, 425.

) Diese Annalen **149, 1.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2**, 114.

behandelt und das abgeschiedene Reactionsproduct durch Alkohol und Kochen mit Thierkohle in entsprechender Weise gereinigt.

Da eine Untersuchung über die Einwirkung von Ammoniak resp. Aminen auf ein noch nicht bekanntes *Monochlor-naphtochinon* von Interesse erscheint, so wurde versucht, ein derartiges Chinon darzustellen und zwar nach der zuerst von Wöhler bei dem Benzochinon beobachteten und jüngst von G. Schultz und S. Levy*) auch bei gechlorten Benzochinonen angewendeten Methode.

Nach Groves**) dargestelltes Naphtochinon schied mit rauchender Salzsäure behandelt beim Kochen ein graues amorphes Pulver ab. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. Von Eisessig wird es theilweise mit schön blauer Farbe aufgenommen, während der gröfsere Theil als röthlichgrauer Rückstand verbleibt. Der von Eisessig aufgenommene Körper wird mit Wasser in grünlichen Flocken ausgefällt. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit blauvioletter Farbe. Es nicht nicht gelungen, ein Monochlorhydrochinon, welches Groves***) unter Händen gehabt haben will, zu isoliren.

I. Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Benzochinon.

Die aus Benzochinon mit Ammoniak und Aminen entstehenden amidirten Chinone wurden von uns nur qualitativ untersucht. Beim Uebergiessen von Chinon mit einer alkoholischen Lösung von *Ammoniak* tritt nach kurzer Zeit eine

*) Vgl. die vorhergehende Abhandlung.

) Chem. Soc. J. [2] **11, 209.

***) Diese Annalen **167**, 357.

äußerst heftige Reaction ein; hierbei geht ein Theil des Chinons in Lösung, welche eine schwarze Farbe besitzt, während ein braunes Pulver abgeschieden wird.

Chinon und *Anilin* in siedendem Alkohol zäsammengebracht liefern das von A. W. Hofmann entdeckte Chinonanilid, welches sich in braunrothen, metallisch glänzenden Blättchen abscheidet. Die Lösung enthält Hydrochinon und einen braunen, in Wasser unlöslichen, in Ammoniak und verdünnter Natronlauge theilweise löslichen und aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder ausfällbaren braunrothen Körper. Derselbe wird von Alkohol mit dunkelbrauner, von concentrirter Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe aufgenommen. Das Chinonanilid löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe, beim Kochen mit Zinnchlorür wird es reducirt und geht dabei in einen in Alkohol löslichen Körper über, der sich am Sonnenlicht roth färbt.

o-Toluidin wird durch Chinon in alkoholischer Lösung in eine Verbindung überführt, welche sich von fast allen in diese Körperklasse gehörigen Substanzen dadurch unterscheidet, daß sie aus kochendem Alkohol leicht umkrystallisirt werden kann und so braungelbe Krystalle bildet. In concentrirter Schwefelsäure ist sie mit rothvioletter Farbe löslich.

Chinolin (nach der Methode von Skraup erhalten) lieferte mit Chinon nur kleine Mengen von Chinonanilid, aus einer Beimengung von Anilin im Chinolin herrührend.

Monoacetylbenzidin (aus Benzidin und Eisessig neben Diacetylbenzidin erhalten) gab mit Chinon einen schwarzen pulverförmigen Niederschlag, der sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe löste.

Tribromanilin, *Harnstoff*, *Carbazol*, *Benzamid* wirkten nicht auf Chinon ein.

II. Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Trichlorchinen.

Trichlorchinin und Ammoniak.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Trichlorchinin wurde bis jetzt noch nicht untersucht.

Trägt man Trichlorchinin (Schmelzpunkt 165 bis 166°) in alkoholisches Ammoniak ein, so entsteht unter lebhafter Wärmeentwicklung eine dunkel gefärbte Lösung, aus der sich geringe Mengen einer braun gefärbten Substanz ausscheiden. Wenn man diese genau in der gleichen Weise behandelt, die zu der Gewinnung des Chloranilamids (siehe unten) führt, so lassen sich karminroth gefärbte Nadeln erhalten. Wie es scheint, liegt hier ein Körper vor, der mit dem Laurentschen Chloranilamid identisch ist, und dessen Entstehungsweise ein Analogon zu der, sowohl aus Tetrachlorchinin wie Trichlorchinin mit Alkalien darstellbaren Chloranilsäure darbietet.

Eine Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom lieferte folgende Zahlen :

0,2353 g Substanz gaben 0,3095 CO₂ und 0,0458 H₂O.

	Berechnet für		Gefunden
	Monochlordiamidochinin C ₆ ClHO ₂ (NH ₂) ₂	Dichlordiamidochinin C ₆ Cl ₂ O ₂ (NH ₂) ₂	
C	41,73	34,78	35,86
H	2,90	1,93	2,16

Die alkoholische Mutterlauge des beschriebenen Amidokörpers hinterläßt nach dem Abdampfen des Alkohols einen schwarzen harzigen Rückstand, der beim Behandeln mit Wasser zum Theil in Lösung geht. Auf dem Filter verbleibt ein braunes, in Alkalien lösliches Pulver, das beim längeren Kochen mit Kalilauge Ammoniak entwickelt. Da die Ausbeute des Chinonamids sehr gering war (3 bis 4 pC. des verarbeiteten Trichlorchinins), so wurde von weiteren Untersuchungen desselben abgesehen.

Trichlorchinon und Anilin.

Bringt man gleiche Theile Trichlorchinon und Anilin in alkoholischer Lösung zusammen, so scheidet sich das Reactionsproduct in glänzenden Blättchen aus, die ihrem Aeufsern nach mit dem unten beschriebenen Chloranilanilid genau übereinstimmen. Der Körper löst sich mit schön blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure und liefert bei der Sublimation einen rothen, in Alkohol löslichen Körper, welcher Seide rosa färbt.

10 g Anilin mit 10 g Trichlorchinon gaben 9 g der Anilinverbindung, neben salzsaurem Anilin und Trichlorhydrochinon. Letzteres wurde zum Nachweis, nach dem Abtreiben des freien Anilins durch Wasserdampf, mit Aether ausgezogen und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels, durch Behandeln mit Salpetersäure, in Trichlorchinon verwandelt. In der wässrigen Lösung wurde nach dem Ausschütteln mit Aether Anilin und Salzsäure qualitativ nachgewiesen.

Die Elementaranalyse und eine Chlorbestimmung führten zu Zahlen, nach welchen dem Körper die Constitution eines Monochlordianilidochinons $C_6ClHO_2(NH.C_6H_5)_2$ zukommt.

- I. 0,2012 g lieferten 0,4930 CO_2 und 0,0976 H_2O .
 II. 0,1288 " " 0,3141 " " 0,0656 "
 III. 0,1046 " " 0,2540 " " 0,0424 "
 IV. 0,2380 " " 0,1090 AgCl.

	Berechnet für $C_6ClHO_2(NH.C_6H_5)_2$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	66,56	66,86	66,50	66,22	—
H	4,00	5,38	5,65	4,50	—
Cl	10,93	—	—	—	11,57

Reduction von Chlordianilidochinon mit Zinnchlorür.

Die Reduction mit concentrirter Zinnchlorürlösung wurde in einem kleinen Kölbchen mit aufsteigendem Kühler vorgenommen. Nach mehrstündigem Kochen beginnt sich das

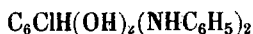
Chlordianilidochinon zu entfärben, indem es sich in weisse feine Nadelchen umwandelt. Durch Zusatz von Alkohol läßt sich die Reduction beschleunigen. Das Reductionsproduct ist in feuchtem Zustande äusserst unbeständig, indem es sich oxydirt und wieder in Chlordianilidochinon übergeht. Es zersetzt sich zwischen 220 und 225°; ein Schmelzpunkt ist daher nicht zu bestimmen. Aus der alkoholischen Lösung des Hydrokörpers krystallisirt das Oxydationsproduct desselben aus, was durch eine Verbrennung bestätigt wird.

0,2629 g lieferten 0,6398 CO₂ und 0,1040 H₂O.

	Berechnet für C ₆ ClH(OH) ₂ (NHC ₆ H ₅) ₂	Gefunden
C	66,56	66,37
H	4,00	4,39.

Die Verbrennung wurde mit chromsaurem Blei ausgeführt.

Um das Reductionsproduct in luftbeständigem Zustande zu erhalten, ist es nöthig, dasselbe möglichst schnell abzusaugen und unter dem Exsiccator zu trocknen. Die Verbindung bleibt dann weiss und nimmt nur oberflächlich eine gelbliche Färbung an. Sie enthält jedoch in diesem Zustande noch beträchtliche Mengen Zinn und gelang es daher nicht, für die Formel eines Monochlordianilidohydrochinons :



entsprechende analytische Werthe zu finden. Verschiedene Verbrennungen gaben stets zu wenig Kohlenstoff.

I. 0,2869 g Substanz gaben 0,6460 CO₂ und 0,0913 H₂O.

II. 0,2212 " " " 0,4673 " " 0,0935 "

	Berechnet für C ₆ ClH(OH) ₂ (NHC ₆ H ₅) ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	66,15	61,40	57,61
H	4,59	3,53	4,71

I. Wurde mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom,

II. mit chromsaurem Blei ausgeführt.

Wird das aus Chlordianilidochinon mit Zinnchlorür erhaltene Reductionsproduct mit Essigsäureanhydrid gekocht, so entsteht ein gegen Oxydationsmittel beständiges Acetylderivat. Dasselbe stellt ein weißes, in Alkohol lösliches, in Wasser unlösliches Pulver dar.

o- und *p* Toluidin bilden mit Trichlorchinon in alkoholischer Lösung krystallisirte Verbindungen.

Das *Orthotoluidid* bildet schwarze, metallisch glänzende Blättchen, die in concentrirter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe löslich sind.

Monoacetylbenzidin giebt mit Trichlorchinon einen in Alkohol unlöslichen Niederschlag, der in concentrirter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe löslich ist.

Chinolin gab nur zur Bildung von Monochlordianilidochinon Anlaß. Durch Einwirkung von *Amidoazobenzol* auf Trichlorchinon entstanden gelbe glänzende Blättchen, die gegen Zinnchlorür beständig sind. *Tribromanilin*, *Harnstoff*, *Carbazol*, *Benzamid* reagirten nicht mit Trichlorchinon.

III. Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Tetrachlorchinon.

Chloranilamid (*Dichlordiamidochinon*), $C_6Cl_2(NH_2)_2O_2$.

Die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Chloranil wurde zuerst von Laurent *) studirt.

Die Darstellung des bei dieser Reaction entstehenden amidirten Chinons verursachte insofern einige Schwierigkeiten, als es unter anscheinend den gleichen Bedingungen nicht gelang, dasselbe in gleicher Menge und Reinheit zu erhalten. Gewöhnlich bedienten wir uns folgenden Verfahrens.

20 g krystallisirtes Tetrachlorchinon werden mit wenig

*) Diese Annalen 52, 347.

Alkohol verrieben und dann nach und nach in kochenden ammoniakalischen Alkohol eingetragen. Es löst sich alsdann das Chloranil vollständig und erst allmählig scheidet sich das Chloranilamid in braunen Nadelchen, die noch durch Nebenproducte verunreinigt sind, aus. Um das Chloranilamid rein zu erhalten, wurde das abgeschiedene Reactionsproduct abfiltrirt und so lange mit Alkohol und Ammoniak ausgewaschen, bis das Filtrat farblos durchlief. Eine geringe Menge Kalilauge genügt jetzt, das in möglichst viel kochend heißem Alkohol suspendirte Chloranilamid mit schön violetter Farbe in Lösung zu bringen. Wird die Lösung bis zur Neutralisation mit verdünnter Salzsäure versetzt, so scheiden sich lange schwere Nadeln ab, die auf den Boden des Gefäßes niedersinken. Nach diesem Verfahren gelang es, bei einigen Operationen etwa 25 pC. Chloranilamid von dem angewandten Chloranil zu erhalten.

Nach den Angaben Laurent's, die bestätigt gefunden wurden, bildet das Chloranilamid dunkel gefärbte Krystalle mit fast metallischem Reflex. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es. Wässrige und alkoholische Salzsäure wirken nicht darauf ein. Schwefelsäure löst es mit violettrother Farbe; durch einen mäßigen Wasserzusatz färbt sich die Auflösung blau, durch mehr Wasser wird die Farbe wieder weinroth und giebt einen Niederschlag von Chloranilamid. Ammoniak löst es nicht. Kali und Weingeist lösen es mit violettrother Farbe, Säuren schlagen das unveränderte Amid daraus nieder. Mit kochender Kalilauge entwickelt es Ammoniak, unter Bildung von chloranilsaurem Kali.

Dampft man die ammoniakalische Lauge, von der das Chloranilamid abfiltrirt wurde, ein, so erhält man einen braunen Rückstand, der nicht weiter untersucht wurde.

Reduction des Chloranilamids mit Zinnchlorür.

Etwa 3 bis 4 g Chloranilamid wurden in einem kleinen Kölbchen mit aufsteigendem Kühler so lange, circa 3 bis 4 Stunden, mit concentrirter Zinnchlorürlösung gekocht, bis sich alle Substanz völlig gelöst hatte. Sehr concentrirte Zinnchlorürlösung, oder eventuell erneuter Zusatz von concentrirter Salzsäure, scheint zum Gelingen der Reaction wesentlich zu sein, da sonst die Flüssigkeit allmählig eine intensiv violette Färbung annimmt und einen blauen gelatinösen Farbstoff absetzt. Derselbe ist in Wasser unlöslich und wird von Alkohol in geringer Menge mit prachtvoll violetter Farbe gelöst.

Hat die Zinnchlorürlösung die erforderliche Concentration, so wird die Bildung des Farbstoffs vermieden und man erhält eine tief dunkel gefärbte Lösung, aus der sich feine weisse Nadeln nach einigen Tagen absetzen. Durch Abdampfen der Mutterlauge wird noch mehr von dem Reductionsproduct erhalten. Dasselbe ist sehr löslich in Wasser. Da es in wässriger Lösung sich in kurzer Zeit wieder in Chloranilamid verwandelt, so konnte es bisher noch nicht in reinem Zustande erhalten und analysirt werden. Es unterliegt aber wohl keinem Zweifel, daß es Dichlordiamidohydrochinon, $C_6Cl_2(NH_2)_2(OH)_2$, ist. Wird dieses Reductionsproduct mit Essigsäureanhydrid gekocht, so entsteht unter anderen Producten ein in Alkohol sehr schwer löslicher und in langen weissen Nadeln krystallisirender Körper, der bei 255° schmilzt. Er ist merkwürdigerweise chlorfrei. Leider stand uns nur sehr wenig Substanz zur Verfügung, so daß seine Zusammensetzung nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Vielleicht kommt ihm die Formel $C_{18}H_{20}N_2O_8$ zu.

0,0906 g Substanz gaben 0,1835 CO_2 und 0,0488 H_2O .

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_8$	Gefunden
C	55,13	55,23
H	5,13	5,98.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Chloranilamid.

Da nach den Angaben Laurent's *) Chloranilamid mit kochender Kalilauge unter Entwicklung von Ammoniak in chloranilsaures Kali übergeführt wird, so war es von großem Interesse, zu versuchen, das Chloranilamid durch Diazotirung in ein Dichlorchinon überzuführen. Durch die Kenntniss der Constitution dieses Chinons wäre dann auch Gewissheit über die Constitution der Chloranilsäure erbracht gewesen. Die Diazotirung wurde nach dem von Liebermann und Scheiding **) angegebenen Verfahren auszuführen versucht, indem ein Gasstrom von salpetriger Säure in eine Lösung von Chloranilamid in concentrirter Schwefelsäure eingeleitet wurde. Es zeigte sich hierbei, daß das Chloranilamid ganz außerordentlich unbeständig gegen die Einwirkung von salpetriger Säure ist. Kaum waren einige Gasblasen eingeleitet, als lebhafte Gasentwicklung, unter Entfärbung der blauvioletten Flüssigkeit, eintrat und gleichzeitig penetranter Geruch nach Chlorpikrin bemerkbar wurde. Offenbar hatte eine tiefgreifende Zersetzung des Körpers stattgefunden. Nachdem mit Alkohol die Flüssigkeit gekocht worden war, liefs sich keine Spur Dichlorchinon nachweisen. Versuche mit Kaliumnitrit und Salzsäure sowie mit Aethylnitrit führten ebenfalls zu keinen Resultaten, da stürmische Gasentwicklung und stärker Geruch nach Chlorpikrin auf totale Zerstörung des Körpers hindeuteten.

Oxydation von Chloranilamid.

Wird Chloranilamid mit rauchender Salpetersäure übergossen, so tritt unter starkem Aufschäumen sofort stürmische

*) Diese Annalen 52, 347.

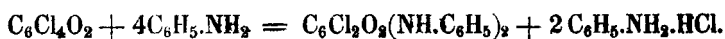
**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 9, 1108.

Gasentwicklung und stechender Chlorpikringeruch auf. Es ließen sich reichliche Mengen von Oxalsäure nachweisen.

Chloranilanilid (Dichlordianilidochinon), $C_6Cl_2O_2(NH.C_6H_5)_2$.

Dieser schöne Körper entsteht reichlich in kleinen, braunschwarzen Nadelchen, wenn man Anilin auf Chloranil in siedendem Alkohol einwirken läßt.

Die Reaction scheint nach folgender Gleichung zu verlaufen :



In den Mutterlaugen findet sich aufer salzsaurem Anilin noch Tetrachlorhydrochinon und ein brauner, in Alkohol löslicher Körper.

Das Chloranilanilid ist in Wasser unlöslich, fast unlöslich in siedendem Alkohol, etwas leichter löslich in siedendem Benzol und siedendem Eisessig. Aus letzterem Lösungsmittel erhält man braunschwarze rectanguläre Blättchen, welche im durchfallenden Licht gelb, im auffallenden braun bis schwarz sind. Die Auslöschungsrichtungen bilden einen sehr kleinen Winkel (ungefähr 4 bis 6°) mit den Kanten der Blättchen.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich dieser Körper mit blauvioletter Farbe. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht eine in Wasser unlösliche Sulfosäure, deren Alkalisalze in Wasser löslich sind. Wird Chloranilanilid mit rauchender Schwefelsäure auf circa 160° erhitzt, so entsteht eine Sulfosäure, welche Seide schön und ächt braun färbt.

Von concentrirter Salpetersäure wird das Chloranilanilid zu einer braunrothen Flüssigkeit gelöst, aus welcher mit Wasser ein in Alkohol und Alkalien löslicher Körper ausgefällt werden konnte.

Wird das Chloranilanilid mit concentrirter Kalilauge ge-

koht, so wird es unter Abspaltung von Anilin gelöst; hierbei entsteht das Kalisalz einer in Wasser unlöslichen Säure.

Die Verbrennung des Chloranilanilids führt zu Zahlen, welche für diesen Körper die Zusammensetzung eines Dichlor-dianilidochinons $C_6Cl_2O_2(NHC_6H_5)_2$ bestätigen.

I. 0,2815 g Substanz lieferten 0,6242 CO_2 und 0,0917 H_2O .

II. 0,2654 " " " 0,5865 " " 0,0876 "

	Berechnet für $C_6Cl_2O_2(NH.C_6H_5)_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	60,16	60,47	60,21
H	3,34	3,58	3,66.

Beide Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom ausgeführt.

Reduction des Chloranilanilids mit Zinnchlorür.

Erhitzt man Chloranilanilid einige Stunden in einem Kölbchen mit aufsteigendem Kühler mit Zinnchlorürlösung, so verwandelt sich die dunkel gefärbte Krystallmasse allmähig in weisse Nadelchen. Die Zinnchlorürlösung muß möglichst concentrirt sein, da man sonst ähnliche blaugefärbte Producte erhält, wie bei der Reduction des Chloranilamids. Auch ist es hier zweckmäfsig, der Zinnchlorürlösung etwa die Hälfte ihres Volumens Alkohol zuzusetzen. Obwohl das Reductionsproduct sowohl in Wasser als auch in Alkohol sehr beständig ist, so hält es doch schwer, dasselbe durch Umkrystallisiren frei von beigemengtem Zinnsalz zu erhalten. Am vollständigsten läßt sich das Zinnsalz durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol entfernen. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt der Hydrokörper in prachtvollen weissen seideglänzenden Nadelchen. Einige Tropfen Eisenchlorid genügen, sofortige Oxydation derselben herbeizuführen. Die Flüssigkeit beginnt sich dunkel zu färben und alsbald ist die ganze Menge des Hydrokörpers oxydirt. Das so erhaltene Product charakterisirt sich durch alle seine Eigenschaften als Chloranilanilid.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, daß ein Körper von der Constitution eines reducirten Dichlordianilidochinons, d. h. ein Dichlorhydrochinonanilid, $(C_6Cl_2(OH)_2(NH.C_6H_5))_2$, vorliegt. Erhitzt man das letztere längere Zeit mit Essigsäureanhydrid, so erhält man eine Lösung, aus der sich nach Zersetzung des Essigsäureanhydrids durch Kochen mit Alkohol ein weißes Pulver abscheidet, das sich nicht mehr oxydiren läßt.

Chloranil in alkoholischer Lösung verbindet sich mit *o*- und *p*-Toluidin. Die *o*-Toluidinverbindung bildet schwarze, metallisch glänzende Blättchen, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe lösen. Mit *Chinolin* entstand nur Chloranilanilid und scheint diese Reaction geeignet, Anilin in Chinolin nachzuweisen. *Monoacetylbenzidin* bildet mit Chloranil einen braunen Niederschlag, der sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe löst. *Tri-bromanilin*, *Harnstoff*, *Carbazol*, *Benzamid* wirken nicht auf Chloranil ein.

IV. Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Trichlortoluchinon.

Trichlortoluchinon bildet mit Ammoniak und Aminen Verbindungen, die ihrem Gesamtverhalten nach Homologe der gechlorten amidirten Benzochinone zu sein scheinen.

V. Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Dichlornaphtochinon.

Monochlornaphtochinonanilid, $C_{10}H_4ClO_2(NH.C_6H_5)$.

Läßt man Anilin auf Dichlornaphtochinon (Schmelzpunkt 189°) in alkoholischer heifser Lösung einwirken, so erhält man prachtvolle lange kupferrothe Nadeln. Dieselben sind in Wasser unlöslich, leichter löslich in siedendem Alkohol. Ben-

zol löst die Verbindung in der Wärme in reichlicher Menge. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit fuchsinrother Farbe aufgenommen. Der Schmelzpunkt liegt bei 202°.

Die Elementaranalyse lieferte Werthe, nach denen dem Körper die Formel eines Monochlormonoanilidonaphtochinons zukommt.

0,2142 g Substanz lieferten 0,5284 CO₂ und 0,0764 H₂O.

0,2334 „ „ ergaben bei 765 mm Bar. und 10° C. 10 ccm an feuchtem N.

Die Verbrennung geschah mit chromsaurem Blei, die Stickstoffbestimmung nach Dumas.

	Berechnet für C ₁₀ H ₄ ClO ₂ (NH.C ₆ H ₅)	Gefunden
C	67,72	67,28
H	3,52	3,96
N	4,94	5,16.

Reduction von Monochlornaphtochinonanilid mit Zinnchlorür.

Schon nachdem man nur wenige Minuten das Naphtochinonderivat mit concentrirter Zinnchlorürlösung gekocht hat, ist es in eine weiße amorphe Masse umgewandelt, die abgesaugt und unter dem Exsiccator getrocknet sich nicht wieder oxydirt. Löst man aber die reducirte Verbindung in Alkohol, so setzen sich nach einigen Stunden rothe Nadeln ab, die den Schmelzpunkt (202°) des Monochlornaphtochinonanilids haben. Also auch hier liegt, wie bei den gechlorten Benzochinonen, ein Hydrochinonkörper vor.

Die Hydrochinonverbindung läßt sich aus Benzol krystallisirt erhalten. Sie bildet dann kleine rundliche Krystalle, die schwach röthlich gefärbt sind, bei 170 bis 171° schmelzen und sich dabei zersetzen. In verdünnter Kalilauge ist die Hydroverbindung mit rother Farbe löslich und kann dann durch Neutralisiren mit verdünnter Salzsäure in Gestalt kleiner weißer Nadelchen wieder ausgeschieden werden, die allmähig

gelblich werden. Die Acetylierung des *Monochlorhydronaphtochinonanilids* wurde durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid ausgeführt. Nach 24 Stunden hatten sich dicke wasserhelle Kryställchen abgesetzt, die in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, in kochendem Alkohol aber löslich sind. Schmelzpunkt 168 bis 169°.

Die *o-Toluidin*verbindung des Dichlornaphtochinons, in gleicher Weise erhalten wie das entsprechende Anilid, krystallisirt ebenfalls in langen Nadeln, die jedoch dunkler, fast broncefarbig aussehen.

3. Ueber eine neue Bildungsweise des Diphenylins und ein neues Isomeres des letzteren;

von Hermann Straßer und Gustav Schultz.

Vor einiger Zeit *) haben wir den Beweis geliefert, daß die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf *p*-Bromdiphenyl oder auf *p*-Nitrodiphenyl neben den Diparaderivaten entstehenden isomeren Disubstitutionsproducte des Diphenyls der Paraorthoreihe angehören. Es war nun zu erwarten, daß bei der Einführung von zwei Nitrogruppen in die von dem Einen von uns entdeckte *p*-Diphenylcarbonsäure eine *p*-Nitro-*o*-nitro-*p*-diphenylcarbonsäure gebildet werden würde, aus welcher durch Reduction und Destillation der entstehenden Amidosäure mit Kalk Diphenylin (*p*-*o*-Diamidodiphenyl) erhalten werden könnte. Dieses ist in der That der Fall.

*) Diese Annalen **207**, 348.