

Theil wurde in dem ursprünglichen Benzoylirungsproducte des Bisphenylmethylpyrazolons nicht aufgefunden. In der Mutterlauge der erhaltenen Krystalle wurde durch Ausfällen mit viel Wasser ein Niederschlag erhalten, der beim Umkrystallisiren aus Weingeist Krystalle vom Schmp.  $194^{\circ}$  lieferte. Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass beim Benzoyliren des Bisphenylmethylpyrazolons nur ein Derivat von den angegebenen Eigenschaften entsteht; die von Nef erhaltene Substanz muss mit der von mir beschriebenen identisch sein.

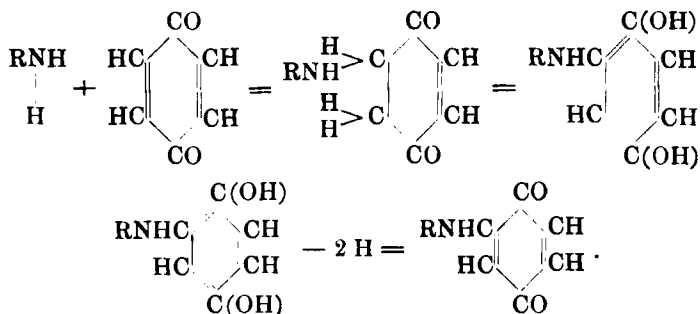
Freiburg i. B. Universitätslaboratorium. (Prof. E. Baumann.)

**406. L. Rügheimer und M. Hankel: Ueber Durochinon und die Einwirkung der Aminbasen auf Chinone.**

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die für die Körperklasse der Chinone ganz besonders charakteristische, zu einem Ersatz von Wasserstoff des Chinonringes durch Aminreste führende Einwirkung der Ammoniakbasen hat der Eine von uns<sup>1)</sup> vor einiger Zeit in der Weise zu erklären versucht, dass zunächst Addition von einem oder zwei Molekülen Amin an das Chinon stattfindet, sodann Uebergang in ein durch den Aminrest substituirtes Hydrochinon, das endlich zu dem entsprechenden Chinon oxydirt wird.

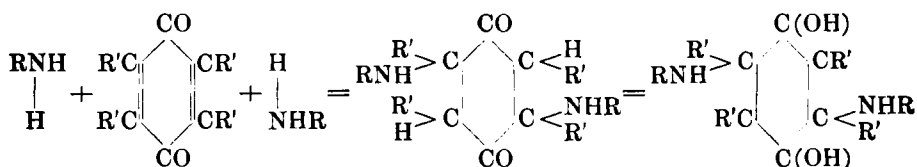


Diese Oxydation wird in zahlreichen Fällen durch einen Theil des ursprünglichen Chinons bewirkt, der in Hydrochinon übergeht. In Betreff der näheren Begründung dieser Auffassung sei auf die citirte Abhandlung verwiesen.

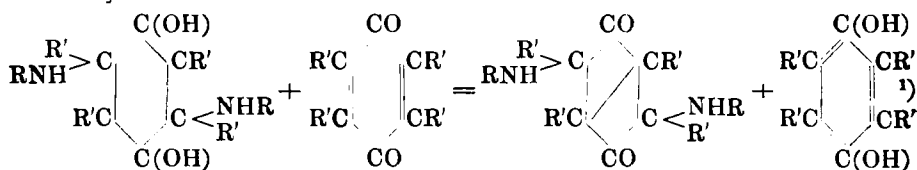
War jene Annahme richtig, dass in erster Linie eine Addition des Amins an das Chinon erfolgt, und wirken Ammoniakbasen auch

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 287, 54.

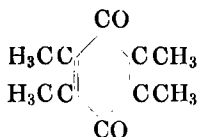
in gleicher Weise auf solche Chinone ein, deren Wasserstoff vollständig durch Alkyle substituiert ist, so war in diesem Falle ein Verlauf wahrscheinlich, wie er durch die nachstehenden Gleichungen veranschaulicht wird:



und wenn auch hier ein weiteres Molekül des ursprünglichen Chinons Oxydation bewirkt:



Da der Nachweis eines solchen Verlaufs für jene Eingangs gegebene Auffassung eine Stütze liefern würde, so haben wir das Studium der Einwirkung des Anilins auf Durolochinon



begonnen.

Das Durolochinon wurde zuerst von Nef<sup>2)</sup> durch Oxydation des Diamidodurols dargestellt. Später wurde es von v. Pechmann<sup>3)</sup> durch Condensation von Acetylpropionyl mit Alkalien und in neuerer Zeit von Faworsky<sup>4)</sup> aus Dichlorpropylmethylketon mit Hülfe von Kaliumcarbonat erhalten.

Wir gingen für die Gewinnung des Durolochinons wie Nef vom Durolo aus; indessen haben wir uns bemüht, die Darstellungsweise, welche bei Befolgung seiner Vorschriften für die Herstellung grösserer Mengen des Chinons sehr zeitraubend ist, zweckentsprechend abzuändern.

Zur Gewinnung des Ausgangsmaterials wird durch Pseudocumol (300 g), welches man mit  $\frac{1}{3}$  seines Gewichts Aluminiumchlorid versetzt hat, unter Erwärmen auf dem kochenden Wasserbade 10 Stunden lang ein sehr kräftiger Strom von trockenem Chlor-

<sup>1)</sup> Vergl. Ann. d. Chem. 287, 58 und 64.

<sup>2)</sup> Nef, Ann. d. Chem. 237, 5.

<sup>3)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 21, 1420.

<sup>4)</sup> Faworsky, Journ. f. prakt. Chem. N. F. 51, 538.

methyl geleitet. Das entweichende Gas lässt man durch eine 5 cm hohe Schicht Quecksilber streichen. Das nach dem Versetzen mit Wasser in Aether aufgenommene, mit Salzsäure mehrfach gewaschene und hierauf mit Chlorcalcium getrocknete Product wird der gebrochenen Destillation unterworfen. Der nach dreimaligem Fractioniren bei 180—220° siedende Antheil der Kohlenwasserstoffe (etwa 250 g) kann zur Weiterverarbeitung benutzt werden<sup>1)</sup>.

Zur Nitrirung werden je 50 g dieses Products in 600 g rothe rauchende Salpetersäure von mindestens 1.52 spec. Gew. nach und nach eingetragen, wobei nur dann gekühlt wird, wenn die Reaction allzu heftig wird<sup>2)</sup>. Die nach dem Eintragen des Kohlenwasserstoffs braun gefärbte Flüssigkeit hellt sich bei mehrstündigem Stehen auf. Sie wird zur Abscheidung des Nitrokörpers in Wasser eingetragen. Für die Erzielung eines guten Productes ist weniger das Einhalten einer sehr niedrigen Temperatur wichtig, als namentlich der Umstand, dass die Säure eine genügende Concentration besitzt<sup>3)</sup>. Ausbeute 350 g Nitroproduct aus 250 g Kohlenwasserstoff.

Die Reduction von Dinitrodurol zu Diamidodurol wurde von Nef mit Zinkstaub und Eisessig, von Cain mit alkoholischem Schwefelammonium bewirkt. Sehr bequem konnte sie mit Hilfe von Zinnchlorür in Gegenwart von Alkohol herbeigeführt werden.

Das Nitroproduct kann für den vorliegenden Zweck ohne weitere Reinigung benutzt werden.

Man löst 450 g krystallisirtes Zinnchlorür in 500 ccm concentrirter Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 auf, fügt 200 ccm Alkohol hinzu und trägt 50 g des Nitrokörpers ein. Die Reaction geht unter spontaner Erwärmung vor sich und ist im Verlauf einer Stunde ziemlich vollendet. Um allerdings auch die letzten obenauf schwimmenden Antheile zu reduciren, bedarf es längeren Erwärmsens auf dem Wasserbade. Man erhält das Reductionsproduct in Form eines schweren, zu Boden sinkenden Zinndoppelsalzes. Nachdem sich dasselbe nach dem Erkalten der dunkelrothbraunen Lösung vollständig abgesetzt hat, trennt man die Mutterlauge ab, die nur wenig enthält und vernachlässigt werden kann. Das Zinndoppelsalz liefert beim Zersetzen mit überschüssiger Natronlauge eine gelbliche oder grünliche Ausscheidung. Man schüttelt wiederholt mit Aether durch und entzieht dem abgetrennten Aether die Base alsbald wieder durch Ausschütteln mit Salzsäure. Die so erhaltenen salzsauren Lösungen der Base werden, nachdem sie durch Erwärmen vom aufgenommenen

<sup>1)</sup> Vergl. O. Jacobsen, diese Berichte 14, 2629.

<sup>2)</sup> Vergl. Jannasch und Fittig, Zeitschr. f. Chem. 1870, 161; Nef, Ann. d. Chem. 237, 3.

<sup>3)</sup> S. Cain, diese Berichte 28, 967.

Aether befreit und event. durch Filtration geklärt sind, durch Eisenchlorid bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt.

Es setzt sich allmählich ein hellbrauner Niederschlag ab, den man nach einiger Zeit sammelt und an der Luft trocknen lässt. Aether entzieht demselben das Durolochinon und hinterlässt es nach dem Verdunsten in reinem Zustand. Ausbeute etwa 30 g Durolochinon aus 300 g Pseudocumol. Durch Ausschütteln der eisenchloridhaltigen Lösungen mit Aether kann noch eine kleine Menge unreineren Materials gewonnen werden.

Anilin wirkt erst bei höherer Temperatur auf Durolochinon ein. Erhitzt man dasselbe mit überschüssigem Anilin im Rohr 6 Stunden auf  $220^{\circ}$ , so findet man nach dem Erkalten eine dunkelbraune, mit bräunlich gefärbten Nadeln durchsetzte Flüssigkeit. Das krystallinische Product lässt sich wegen seiner grossen Schwerlöslichkeit leicht abtrennen. Man hat nur nöthig, mit Aether zu versetzen, zu filtriren und die rückständigen Krystalle mit etwas Aether abzuwaschen. Eigenschaften und Analyse zeigten, dass in dem Körper Durohydrochinon vorliegt, dessen schwach bräunliche Färbung offenbar durch die Anwesenheit geringer Mengen Chinon veranlasst ist. Der Körper wurde ohne weitere Reinigung analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}O_2$ .

Procente: C 72.29, H 8.43.

Gef. » » 72.35, » 8.59.

Während es demnach sehr leicht ist, den einen der bei der Einwirkung von Anilin auf Durolochinon entstehenden Körper zu gewinnen, hat es uns nicht gelingen wollen, ein stickstoffhaltiges Product mit den Kriterien der Reinheit zu isoliren. Wir wollen auf die vielen zu diesem Zwecke angestellten Versuche, bei denen wir einerseits die angewandten Mengenverhältnisse zwischen Base und Chinon variirten, andererseits mit und ohne Lösungsmittel (als Lösungsmittel wurde Alkohol oder Benzol angewandt) arbeiteten, hier nicht näher eingehen; wir erhielten immer stickstoffhaltige Producte, die wenig Neigung zur Krystallisation zeigten und deren Natur der Isolirung eines einheitlichen Körpers unüberwindliche Schwierigkeiten in den Weg stellte.

Trotzdem machen es unsere Versuche wahrscheinlich, dass die ersten Phasen der Einwirkung von Anilin auf Durolochinon in der durch die obigen Gleichungen gegebenen Weise statthaben. Wir haben bei 6stündigem Erhitzen von 2 g Chinon mit überschüssigem Anilin auf  $220^{\circ}$  0.9—0.95 g Durohydrochinon erhalten, das sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in Aether so gut wie vollständig aus der Reactionsmasse abtrennen lässt. Trotz Anwendung eines grossen Ueberschusses an Anilin (20 g Anilin auf 2 g Chinon), trotz mannigfach vorgenommener Aenderungen in der Höhe der Temperatur

und der Zeit des Erhitzens konnte eine grössere Ausbeute an Durohydrochinon nicht erzielt werden. Diese Thatsache, dass bei der Einwirkung von Anilin auf Durochinon gerade die Hälfte des Chinons und nicht mehr in Hydrochinon übergeführt werden kann, bleibt gänzlich unverständlich, wenn man annimmt, dass das Anilin direct reducirend auf das Chinon einwirkt.

Da wir im Laufe unserer Untersuchungen mehrfach in die Lage versetzt wurden, das Durohydrochinon mit Sicherheit nachzuweisen, so haben wir die bei den obigen Versuchen erhaltene Menge des noch wenig untersuchten Körpers benutzt, um ihn durch einige Ester zu charakterisiren, zumal wir den Schmelzpunkt stets sehr unscharf fanden und derselbe daher für obigen Zweck ungeeignet ist. Nef giebt denselben zu  $210^{\circ}$ , von Pechmann zu  $220^{\circ}$  an. Das, wie oben erwähnt, noch bräunlich gefärbte Durohydrochinon, dessen Analyse gegeben ist, schmolz um  $200^{\circ}$ . Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol schwand die Färbung mehr und mehr und der Schmelzpunkt stieg auf  $210-224^{\circ}$ .

Der Diacetat des Durohydrochinons,  $C_6(CH_3)_4(OCOCH_3)_2$ , entsteht, wenn man diesen Körper längere Zeit mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluss erhitzt. Es krystallisirt beim Erkalten zum grossen Theil in Form farbloser, feiner Nadeln aus. Der Körper wird nach Entfernung des Anhydrids durch Destillation aus dem Oelbade durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Schmelzpunkt  $202-203^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{18}O_4$ .

Procente: C 67.20, H 7.20.

Gef. » » 66.99, » 7.67.

Das Dipropionat des Durohydrochinons,



wurde ebenso durch Erhitzen von Durohydrochinon mit Propionsäureanhydrid bereitet. Nach der Reinigung durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle schmolz dasselbe bei  $138.5-139.5^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{22}O_4$ .

Procente: C 69.07, H 7.91.

Gef. » » 68.87, » 8.15.