

Die Substanz ist ziemlich löslich in Aether und Alkohol, bedeutend weniger in heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem.

Sie reducirt in wässriger Lösung in der Hitze Silbernitrat unter Spiegelbildung, schmilzt bei 123° und zersetzt sich über 210°.

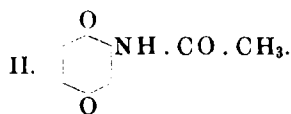
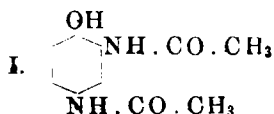
Universitätslaboratorium (Prof. A. Werner) in Zürich.

405. F. Kehrmann und Gabriel Bahatryan: Zur Kenntniss des Aminochinons¹⁾.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Das Acetylderivat des noch unbekannten Aminochinons haben wir in guter Ausbeute auf dem folgenden Wege erhalten.

Gewöhnliches 1.2.4-Diaminophenol wurde in sein Triacetylderivat und dieses durch partielle Verseifung in Diacetaminophenol (Formel I) verwandelt.



Letzteres geht unter der Wirkung schwefelsaurer Chromsäure-Lösung glatt in Acetaminochinon (Formel II) über. Dagegen scheiterten alle Versuche, daraus durch Abspaltung des Acetyls das Aminochinon selbst zu erhalten, sodass wir uns begnügt haben, sein Acetylderivat durch eine Reihe von Umwandlungen zu charakterisiren.

Triacetyldiaminophenol, C₆H₃(O.CO.CH₃)(NH.CO.CH₃)₂. Wurde aus dem Dichlorhydrat des Diaminophenols durch kurzes Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, Fällen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus siedendem, in bei 180—182° schmelzenden farblosen Nadeln oder bisweilen in kurzen, dicken Prismen vom gleichen Schmelzpunkt erhalten, welche in kaltem Wasser wenig, leicht in siedendem und in Alkohol, Essigsäure und Benzol löslich sind.

C₁₂H₁₄N₂O₄. Ber. C 57.60, H 5.60, N 11.20.

Gef. » 57.42, » 5.38, » 10.98.

Diacetaminophenol, C₆H₃(OH)(NH.CO.CH₃)₂. Fein zerriebenes Triacetylderivat wird mit verdünnter, kalter Natronlauge bis zur Auflösung digerirt und darauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der Krystallbrei wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zur Analyse aus siedendem Wasser krystallisirt.

¹⁾ Gabriel Bahatryan, Thèse de doctorat. Genf 1893.

Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 220—222°, löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Essigsäure.

$C_{10}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 57.69, H 5.76, N 13.46.

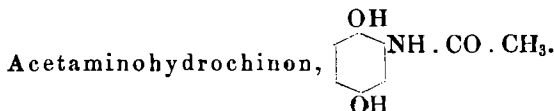
Gef. » 57.30, » 5.46, » 13.30.

Acetaminochinon, $C_6H_3O_2(NH.CO.CH_3)$. Zu dessen Darstellung versetzt man die kalte Auflösung des Diacetaminophenols in verdünnter Natronlauge zunächst mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, setzt etwas Eis hinzu und dann so lange eine mit Schwefelsäure angesäuerte wässrige Lösung von Natriumbichromat, bis Alles in Lösung gegangen ist. Hierauf zieht man sofort 8—10-mal mit kaltem Benzol aus, wäscht die gelbe Lösung einmal mit wenig Wasser, welches man seinerseits nochmals mit Benzol ausschüttelt, und destillirt die vereinigten Auszüge auf dem Wasserbade ab, bis Krystalle erscheinen. Nach dem Erkalten werden diese abgesaugt und die Mutterlauge weiter concentrirt.

Das Acetaminochinon krystallisirt in rothgelben, dicken Prismen vom Schmelzpunkt 142°, ist leicht löslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; es wurde bei 100° getrocknet und analysirt.

$C_8H_7NO_3$. Ber. C 58.18, H 4.24, N 8.48.

Gef. » 58.11, » 4.34, » 8.71.

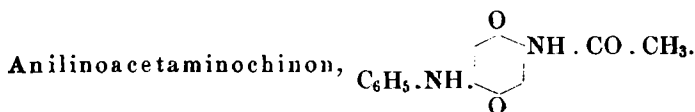


Man leitet in die kalte wässrige Suspension des Chinons Schwefligsäuregas bis zur Entfärbung, extrahirt wiederholt mit Aether und verdampft den Auszug zur Krystallisation.

Grauweiße, körnige Krystalle, leicht löslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Schmelzpunkt 100°.

$C_8H_9NO_3$. Ber. C 57.48, H 5.38.

Gef. » 57.08, » 5.38.



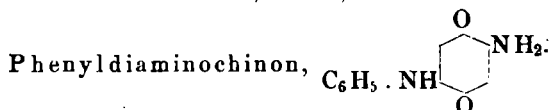
Die alkoholische Lösung des Acetaminochinons färbt sich auf Zusatz von Anilin dunkelroth und scheidet dann fast schwarze, glitzernde Nadeln ab, welche, in Wasser und Alkohol fast unlöslich, sich aus siedendem Eisessig umkrystallisiren lassen. Schmelzpunkt 278—280° unter Zersetzung.

$C_{14}H_{13}N_2O_3$. Ber. C 65.62, H 4.67, N 10.93.

Gef. » 65.44, » 4.70, » 11.38.

Das gleiche Product wurde in quantitativer Ausbeute aus den nachstehend beschriebenen Halogenderivaten des Acetaminochinons durch Einwirkung von Anilin erhalten und nochmals analysirt.

Gef. C 64.77, H 4.47, N 10.66.

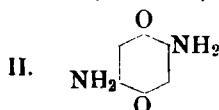
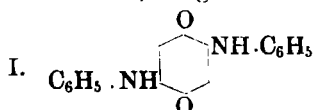


Das vorstehend beschriebene Acetylderivat wurde mit der nöthigen Menge Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung reducirt und die entfärbte Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft. Das ausgeschiedene und abgesaugte Chlorhydrat des Phenyldiaminohydrochinons wird durch Abwaschen mit verdünnter Salzsäure von der Mutterlauge befreit, in viel Wasser gelöst, mit Ammoniak übersättigt und mit Luft geschüttelt. Die in glitzernden violettbraunen Blättchen ausgeschiedene Verbindung, welche in Wasser und Alkohol unlöslich ist, krystallisirt aus Eisessig in der gleichen Form vom Schmelzpunkt 280—282°.

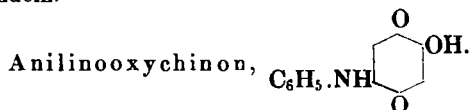
$C_{12}H_{10}N_2O_2$. Ber. C 67.29, H 4.67, N 13.08.

Gef. » 67.27, » 4.00, » 12.79.

Der Körper bildet das Zwischenglied zwischen dem von A. W. v. Hofmann ¹⁾ dargestellten Dianilinochinon (Formel I)



und dem von dem Einen von uns und G. Betsch ²⁾ kürzlich beschriebenen 1.4-Diaminochinon (Formel II). Wie diese beiden lässt er sich in das von Nietzki und Schmidt ³⁾ entdeckte 1.4-Dioxychinon umwandeln.



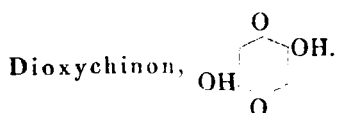
Dieser Körper bildet sich zugleich mit Dioxychinon, wenn man den vorhergehend beschriebenen mit ganz verdünnter Natronlauge bis zur erfolgten Auflösung erhitzt. Bei zu langem Erhitzen erhält man nur Dioxychinon. Auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure zur dunkelrothen alkalischen Lösung krystallisirt der Körper in violetschimmernden Blättchen, welche in Wasser unlöslich, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 228 — 230° unter Zersetzung schmelzen. Die alkoholische und alkalische Lösung sind dunkelroth.

$C_{12}H_9NO_3$. Ber. N 6.48. Gef. N 5.92.

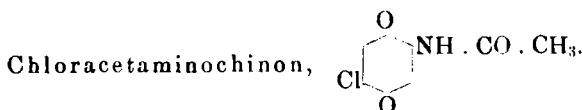
¹⁾ Jahresbericht 1863, 415.

²⁾ Diese Berichte 30, 2100.

³⁾ Diese Berichte 21, 2375.



Aus dem Vorigen durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge, bis die Lösung auf Säurezusatz keinen Niederschlag mehr erzeugt, oder, noch besser, mit verdünnter Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit rothgelb geworden ist. Man schüttelt mit Aether aus und schüttelt diesen dann mit einigen Tropfen starken Ammoniaks gut durch. Unter Entfärbung des Aethers bildet sich ein feinpulveriger, fleischroth gefärbter Niederschlag von Dioxychinonammonium, welcher abgeseugt, in wenig heissem Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert, das freie Dioxychinon in Gestalt eines rothgelben Krystallpulvers fallen lässt. Zur Identificirung mit dem bekannten Dioxychinon wurde daraus durch Behandeln mit Phenyl-*o*-phenylendiamin Oxyposafraanon dargestellt, welches sich mit einem im Besitze des Einen von uns befindlichen Präparat dieses Körpers durchaus identisch zeigte. Durch die Ueberführung in Dioxychinon ist bewiesen, dass der Angriff des Anilins auf Acetaminochinon in *p*-Stellung zur Acetamino-Gruppe erfolgt.



Concentrirte Chlorwasserstoff-Säure verwandelt Acetaminochinon glatt in Chloracetaminohydrochinon, wenn man die Eisessig-Lösung desselben mit dieser Säure einige Minuten digerirt. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit scheidet dann auf Zusatz von schwefelsaurer Chromsäure-Lösung einen reichlichen Niederschlag des chlorirten Chinons in goldgelben Krystallen aus, welche, in kaltem Wasser wenig löslich, aus heissem oder aus Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 174—175° anschliessen.

$C_8H_8NO_3Cl$. Ber. C 48.12, H 3.00, N 7.01.

Gef. » 47.86, » 3.69, » 7.01.

Die Gegenwart des Chlors wurde durch Erhitzen einer Probe mit Salpetersäure und Silbernitrat im Reagensrohr nachgewiesen. Anilin verwandelt den Körper in alkoholischer Lösung glatt in das weiter vorn beschriebene Anilinoacetaminochinon, wodurch bewiesen ist, dass das Chlor in die *p*-Stelle zur Acetamino-Gruppe getreten ist. Concentrirte Bromwasserstoffsäure bildet in ganz analoger Weise aus Acetaminochinon das *p*-Bromderivat, welches grosse goldgelbe Blätter aus Alkohol vom Schmelzpunkt 183—185° bildet und in Wasser fast unlöslich ist.

$C_6H_6NO_3Br$. Ber. C 39.34, H 2.45, N 5.73.
Gef. » 38.81, » 2.86, » 5.86.

Anilin verwandelt das bromirte Chinon in alkoholischer Lösung glatt in das beschriebene Anilinoderivat.

Genf, 9. August 1898. Universitätslaboratorium.

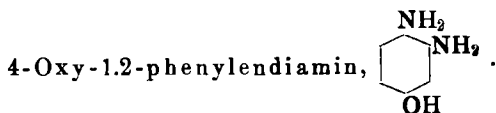
406. F. Kehrmann und Ernst Gauhe:

Constitution des Nitroaminophenols, welches aus *o*-Nitrodiazobenzolimid mittels englischer Schwefelsäure entsteht.

(Eingeg. am 1. October: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Jacobson.)

Wie bereits früher¹⁾ angedeutet, haben wir gelegentlich eines vergeblichen Versuches, dasjenige Nitraminophenol, welchem seine Entdecker, Friedländer und Zeitlin²⁾, die Constitution $NH_2 : OH : NO_2 = 1 : 2 : 6$ als wahrscheinlich zuerkennen, mit Oxynaphtochinon zu einem Oxazonderivat zu condensiren, festgestellt, dass dem Körper die Constitution $NH_2 : OH : NO_2 = 1 : 4 : 6$ zukommt.

Der Beweis ist folgendermaassen geführt worden. Das Nitraminophenol wurde durch Reduction in Diaminophenol übergeführt, und dieses, isomer mit dem gewöhnlichen Diaminophenol, $NH_2 : OH : NH_2 = 1 : 4 : 5$, mittels Essigsäureanhydrid in sein Triacetylderivat, und durch Verseifung mit kalter Natronlauge in Diacetaminophenol verwandelt. Letzteres lieferte, mit schwefelsaurer Chromsäurelösung behandelt, das in der vorhergehenden Arbeit beschriebene Acetaminochinon. Da Friedländer und Zeitlin bereits nachgewiesen haben, dass Nitro und Hydroxyl sich zu einander in *m*-Stellung befinden, ein Körper der Constitution $NH_2 : OH : NO_2 = 1 : 2 : 6$ aber auf keine Weise mittelst der angewandten Methode in Acetamino-*p*-chinon verwandelt werden kann, so bleibt die Constitution $NH_2 : OH : NO_2 = 1 : 4 : 6$ als die einzig mögliche übrig. Hiermit ist zugleich erklärt, warum mit Oxynaphtochinon daraus ein Oxazonderivat nicht entsteht, nämlich, weil die Substanz kein *o*-Aminophenol, sondern ein *p*-Aminophenol ist.



In eine gekühlte Lösung von $3\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. krystallisiertes Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure wurde 1 Mol.-Gew. des nach der Vorschrift von Friedländer und Zeitlin aus *o*-Nitrodiazobenzolimid

¹⁾ Diese Berichte 30, 2137.

²⁾ Diese Berichte 27, 196.