

$C_6H_6NO_3Br$. 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.

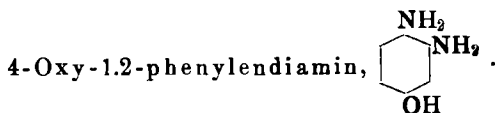
406. F. Kehrmann und Ernst Gauhe:

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.

und Schwefelsäure dargestellten und durch einmaliges Umkrystallisiren gereinigten Nitroaminophenols portionsweise eingetragen. Das sich ausscheidende Zinndoppelsalz des Reductionsproductes wurde abgesaugt und in wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Das Filtrat vom Schwefelzinn wurde durch rasches Einkochen im offenen Kolben stark concentrirt und schied während des Erkalstens dicke, tafelförmige, fast farblose Krystalle des Dichlorhydrats aus, welche, in Wasser leicht löslich, zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.

$C_6H_{10}N_2Cl_2O$. Ber. Cl 36.04. Gef. Cl 35.78.

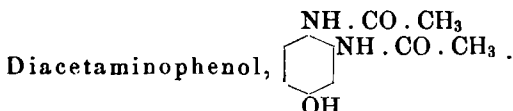
Auf die Darstellung der Base musste verzichtet werden, da dieselbe sehr oxydabel ist. Hierbei entsteht eine Substanz, die, nach ihren Eigenschaften zu urtheilen, ein Derivat des Phenazins zu sein scheint und welche weiter untersucht werden soll.

Triacetyloxy-*o*-phenylendiamin.

Durch Erhitzen des getrockneten und gepulverten Dichlorhydrats mit zwei Mol.-Gew. Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in bekannter Weise dargestellt; krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmp. 184–185° und ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Benzol und kaum in Petroläther. Wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

$C_{12}H_{14}N_2O_4$. Ber. C 57.60, H 5.60, N 11.20.

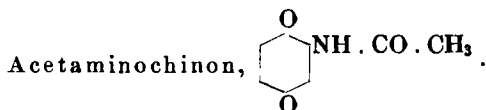
Gef. » 57.38, 57.48, » 5.86, 5.42, » 11.18.



Fein gepulvertes Triacetylderivat wurde mit kalter verdünnter Natronlauge bis zur Lösung digerirt, und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen, dicken, etwas bräunlich gefärbten Prismen wurden zur Analyse einmal aus siedendem Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet. Schmp. 205–207°.

$C_{10}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 57.67, H 5.76, N 13.46.

Gef. » 57.62, 57.66, » 5.19, 5.53, » 13.42.



Zu dessen Darstellung versetzt man die mit Schwefelsäure angesäuerte Auflösung des Triacetylderivats in verdünnter Natronlauge mit schwefelsaurer Chromsäurelösung in geringem Ueberschuss und schüttelt nach $\frac{1}{2}$ Stunde wiederholt mit Benzol aus. Der nach dem Abdestilliren des Benzols verbleibende, rothgelbe, krystallinische Rück-

stand ist direct reines Chinon, welches in guter Ausbeute erhalten wird. Dasselbe wurde durch den bei 141° gefundenen Schmelzpunkt, durch seine Eigenschaften und die Analyse mit dem in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Acetaminochinon identificirt.

$C_8H_7NO_3$. Ber. C 58.18, H 4.24, N 8.48.
Gef. » 58.68, 57.95, » 4.54 4.31, » 8.52.

Genf, 9. August 1898. Universitäts-Laboratorium.

407. F. Kehrman und Fritz Zimmerli¹⁾: Ueber das 3-Acetamino- β -naphtochinon und einige seiner Derivate.

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

Unsere Absicht bei Beginn dieser Untersuchung war, das 3-Nitro- β -naphtochinon, welches leicht durch Nitriren von β -Naphtochinon zu erhalten ist, mit alkylirten Orthodiaminen zu Azoniumkörpern zu condensiren, in diesen die Nitro-Gruppe zu reduciren, und so zu einer neuen, mit den Rosindulinen isomeren Farbstoffreihe zu gelangen. Da sich nun zeigte, dass die Reaction zwischen dem Nitrochinon und Orthodiaminen nicht im erhofften Sinne verläuft, so glaubten wir unseren Zweck auf dem Umwege über das dem Nitrochinon entsprechende, noch unbekannte Acetaminochinon erreichen zu können. Obwohl nun die Darstellung dieser Substanz keine Schwierigkeiten bot, sind wir nicht zum Ziel gelangt, da auch dieser Körper auffallender Weise mit alkylirten *o*-Diaminen wenig glatt und nicht in dem gewünschten Sinne reagirt. Es ist dieses um so auffallender, als mit nicht alkylirten *o*-Diaminen in normaler Reaction die entsprechenden Azine erhalten werden. Einmal im Besitz des sehr reactionsfähigen Acetaminochinons haben wir eine Reihe von zum Theil interessanten Derivaten desselben dargestellt, die wir nachstehend beschreiben wollen.



Das in bekannter Weise aus dem Chlorhydrat des 3-Amino-1.2-hydronaphtochinons²⁾ durch Erwärmen mit Natriumacetat und Essig-anhydrid dargestellte Triacetylderivat wird, fein gepulvert, in Portionen von je 5 g mit je 100 ccm Wasser in einem mit Uhrgläschen bedeckten Kolben zum Sieden erhitzt, die zur Verseifung der Oxacetyl-

¹⁾ Thèse de doctorat. Genève 1898.

²⁾ Groves, Journ. of the chemical society 45, 300.