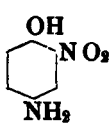


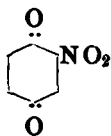
169. F. Kehrmann und M. Idzkowska: Zur Kenntniss
des Nitrochinons.

Theoretischer Theil.

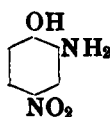
Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Meta-Nitrodiazobenzolimid haben Friedländer und Zeitlin¹⁾ ein Nitroaminophenol erhalten, welchem sie die Constitutionsformel I ertheilen. Aus diesem hat P. Friedländer²⁾ durch Oxydation mit Chromsäure eine



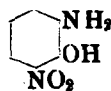
I.



II.

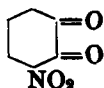


III.

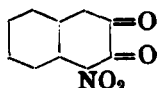


IV.

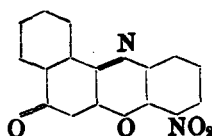
Substanz dargestellt, welche er nach Eigenschaften und Analyse für das bis dahin unbekannte Nitro-*p*-chinon (F. II) hält. Bei der Lectüre der betr. Mittheilung sind dem Einen von uns sofort Zweifel darüber aufgestiegen, ob wirklich Nitro-*p*-chinon vorlag, zumal da für dasjenige Nitroaminophenol, aus welchem Nitrochinon erhalten sein sollte, a priori drei verschiedene Constitutionsformeln in Betracht zu ziehen waren, nämlich die Formeln I, III und IV. Kam dem Nitroaminophenol vom Schmp. 126–128° die Formel IV zu, so konnte ja möglicher Weise Nitro-orthoquinon vorliegen (F. V), ein Körper, dessen Existenz uns von vornherein wahrscheinlicher vorkam, da das entsprechende Nitro- β -naphthochinon (F. VI) recht beständig ist.



V.



VI.



VII.

Von der, wie sich gleich zeigen wird, unrichtigen Annahme ausgehend, dass Formel IV für das Nitroaminophenol vom Schmp. 126 bis 128° aus Metanitrilanilin wahrscheinlich sei, haben wir versucht, dieses Phenol mit Oxynaphtochinon zu einem neuen Nitrophenonaphtoxazon der Formel VII zu condensiren, um durch Reduction desselben das entsprechende Amin zu erhalten. Dabei zeigte sich aber, dass diese Condensation ausschliesslich unter Bildung eines Anilids verläuft, ohne dass eine Spur Oxazon dabei entsteht. Hiermit war Formel IV für das betr. Nitroaminophenol sehr unwahrscheinlich geworden. Da-

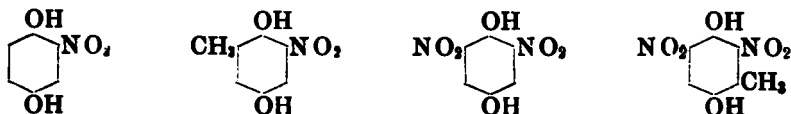
¹⁾ Diese Berichte 27, 196.

²⁾ Diese Berichte 28, 1386.

gegen haben wir einen directen Beweis für die von Friedländer und Zeitlin angenommene Formel in der Thatsache gefunden, dass es gelingt, den Körper mit Zinnchlorür und Salzsäure glatt zu dem gewöhnlichen Diaminophenol ($\text{OH}:\text{NH}_2:\text{NH}_2 = 1:2:4$) zu reduciren, welches letztere durch Eigenschaften und Umwandlungen identificirt worden ist.

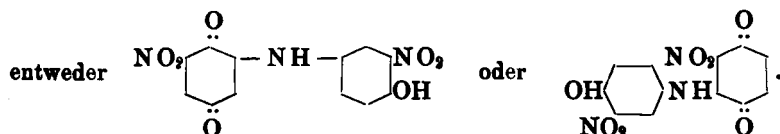
Da wir schliesslich das dritte, noch denkbare Nitroaminophenol, nämlich jenes der Formel III, in den Mutterlaugen des Friedländer'schen fanden (dasselbe ist hellgelb, schmeckt stark süss, schmilzt bei $80-90^\circ$ ¹⁾ und entsteht auch durch Reduction des gewöhnlichen Dinisrophenols mit Schwefelammonium), so bleibt für das Nitrochinon liefernde Nitroaminophenol in der That nur die Friedländer'sche Formel übrig.

Um so räthselhafter war nunmehr diese Chinonbildung. Der Eine von uns hatte früher vergeblich versucht, die verschiedenen bekannten Nitrohydrochinone zu Chinonen zu oxydiren, so z. B. die vier Körper:



Das Nitrohydrochinon hätte doch ohne Weiteres Nitrochinon liefern müssen, wenn man die grosse Schwerlöslichkeit des von Friedländer dafür gehaltenen Körpers in Betracht zieht.

Die vorstehend auseinandergesetzten Thatsachen und Widersprüche haben uns veranlasst, die Versuche Friedländer's zu wiederholen. Hierbei haben wir dann gefunden, dass in der That das Nitrochinon immer noch zu den unbekannten Substanzen gehört, und dass dasjenige, was sein Entdecker dafür gehalten hat, ein Diphenylaminderivat der folgenden Constitution ist:



Es liegt demnach ein Anilid aus Nitrochinon und Nitroaminophenol vor.

Experimenteller Theil.

Das Nitroaminophenol, Schmp. $126-128^\circ$, haben wir genau nach den Angaben von Friedländer und Zeitlin dargestellt und das Rohproduct so oft wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt,

¹⁾ unscharf in Folge Abgabe von Krystallwasser.

bis sich dessen Aussehen nicht weiter änderte. So wurden grosse glänzende, dunkelrothe, tafelförmige Krystalle erhalten. Da deren Mutterlauge stets einen intensiv süssen Geschmack zeigte, so vermutheten wir darin die Gegenwart des Isomeren ($\text{OH}:\text{NH}_2:\text{NO}_2 = 1:2:4$) und konnten dieses auch in der That ohne Schwierigkeit durch Eindampfen und fractionirte Krystallisation daraus in beträchtlicher Menge isoliren. Dasselbe zeigte sich durchaus identisch mit dem von Stuckenberg ¹⁾ durch partielle Reduction des gewöhnlichen Dinitrophenols mit Schwefelammonium dargestellten Product.

Auch die Oxydation zum Chinon haben wir genau entsprechend der Vorschrift Friedländer's ausgeführt und können dessen Angaben über Darstellung und Eigenschaften der Substanz nur bestätigen.

Unsere Analysen des Körpers aber ergaben regelmässig fast $\frac{1}{3}$ mehr Stickstoff, als die Friedländer'sche Formel verlangt, während sie für Kohlenstoff und Wasserstoff dessen Befund annähernd bestätigen.

$\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_4$. Ber. C 47.05, H 1.96, N 9.15.

Gef. » 47.19, » 2.75, » 13.86, 14.16, 13.62.

Wir konnten uns lange diese Zahlen nicht erklären, und machten eine ganze Reihe resultatlos gebliebener Versuche, deren Aufzählung hier zu weit führen würde. Aufklärung brachte schliesslich das genaue Studium der Einwirkung des Anilins auf das vermeintliche Nitrochinon. Nach Friedländer entsteht hierbei ein Körper von der Zusammensetzung des Dianilinonitrochinons. Wie wir gefunden haben, ist dieses nur dann der Fall, wenn man die Einwirkung des Anilins genügend lange fortsetzt. Verfährt man aber so, dass man die alkoholische Suspension des Chinons mit überschüssigem Anilin versetzt, etwas erwärmt und dann sofort wieder abkühlt, so erhält man ein Anilid von etwas verschiedenen Eigenschaften und ganz verschiedener Zusammensetzung. Dasselbe erscheint nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig in schwach bläulich schimmernden, undeutlichen Nadeln, welche sich in englischer Schwefelsäure mit mehr blautichig-violetter Farbe lösen, als das reine Dianilinonitrochinon, und bei der Verbrennung die folgenden Zahlen gaben.

Ber. für Dianilinonitrochinon C 64.48, H 3.88, N 12.54.

Gef. » » » 59.00, » 4.06.

Aus der Eisessig-Mutterlauge schied sich nach längerem Stehen eine zweite Krystallisation aus, welche wir ebenfalls analysirten.

Gef. C 60.84, H 4.09.

Endlich fällten wir die Mutterlauge mit Wasser und erhielten eine Ausscheidung, welche ergab:

Gef. C 61.82, H 3.88.

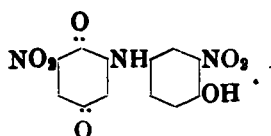
¹⁾ Ann. d. Chem. 205, 72. Laurent und Gerhardt, Ann. d. Chem. 75, 68.

Also die Substanz war nicht einheitlich und keine der analysirten Fractionen erreichte den für Dianilinonitrochinon theoretisch verlangten Kohlenstoffgehalt.

Diese Erfahrungen veranlassten uns, nochmals eine Portion Friedländer'sches Chinon der Einwirkung von Anilin in der Kälte zu unterwerfen und die resultirende Mutterlauge zu untersuchen.

Circa 5 g Chinon wurden in Alkohol suspendirt und mit etwas überschüssigem Anilin versetzt, wobei unter deutlicher Erwärmung Reaction eintrat. Nach einstündigem Stehen wurde das Anilid abgesaugt, mit Alkohol vollkommen ausgewaschen und die Mutterlauge der freiwilligen Verdunstung an der Luft überlassen. Zurück blieb eine rothbraun gefärbte Krystallkruste, welche wiederholt mit kleinen Mengen siedenden Wassers ausgezogen wurde. Auf dem Filter blieb ein wenig Anilid, und aus der gelbrothen wässrigen Lösung krystallisirten beträchtliche Mengen dunkelrother Nadeln, welche nichts anderes waren, als das zur Darstellung des Chinons verwandte Nitroaminophenol vom Schmp. 126—128°. Es war also durch Anilin aus dem vermeintlichen Nitrochinon Nitroaminophenol abgespalten worden.

Das brachte uns auf die Idee, das sogenannte Nitrochinon als ein Anilid anzusehen, welches den Rest des Nitroaminophenols an Stelle eines Anilin-Restes in unoxydirtem Zustande enthält und welchem also beispielsweise die folgende Formel zukommen sollte.

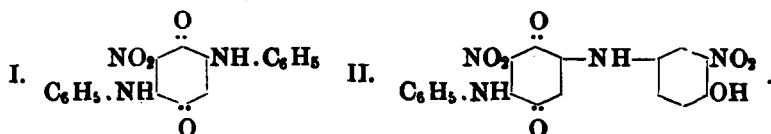


Es erübrigte nun, zu prüfen, ob eine solche Formel sich mit allen Thatsachen im Einklang befände. Zunächst stimmten unsere Analysen des Friedländer'schen Chinons befriedigend auf die neue Formel.

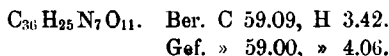
$C_{12}H_7N_3O_7$. Ber. C 47.21, H 2.29, N 13.77.

Gef. » 47.19, » 2.75, » 13.88 (im Mittel).

Ferner konnte sich der zu geringe Kohlenstoffgehalt des in der Kälte mit Anilin dargestellten Anilids daraus erklären, dass die Verdrängung des Nitroaminophenol-Restes durch den Anilin-Rest nur partiell stattgefunden hatte und dass folglich ein Gemisch der beiden Anilide I und II analysirt worden war,

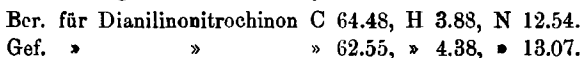


In der That verlangt die Theorie für ein äquimolekulares Gemisch beider Körper



Da die Krystallisationen aus der Eisessigmutterlauge des umkrystallisirten Anilids reicher an Kohlenstoff waren, so mussten dieselben noch grössere Mengen des Dianilinonitrochinons enthalten. Man durfte nun erwarten, durch länger fortgesetzte Behandlung eines aus dem Friedländer'schen Chinon mit Anilin in der Kälte dargestellten und durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigten Anilids mit neuen Mengen Anilin in der Siedehitze, unter nochmaliger Abspaltung von Nitroaminophenol, zum reinen Dianilinonitrochinon zu gelangen.

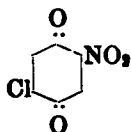
Daher wurde der Rest des 59 pCt. Kohlenstoff haltenden Anilids etwa 5 Minuten mit überschüssigem Anilin zum Sieden erhitzt, mit Alkohol verdünnt, nach dem Erkalten abgesaugt und die Mutterlauge der freiwilligen Verdunstung bei etwa 40° überlassen. Das nunmehr erhaltene Anilid ergab bei der Analyse:



Das Product war demnach noch nicht ganz reines Dianilinonitrochinon. In der verdunsteten Mutterlauge fanden sich von Neuem beträchtliche Mengen abgespaltenes Nitroaminophenol.

Hiermit war die Richtigkeit unserer Annahme bewiesen.

Wir sind nun noch auf einem ganz anderen Wege zu dem bestimmten Resultat gelangt, dass das Friedländer'sche Chinon zwei Benzolkerne enthält, nämlich durch das Studium der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf dasselbe. Hierbei entsteht glatt ein schön krystallisirtes Chlorhydrochinon, welches durch verdünnte Chromsäurelösung zum entsprechenden gechlorten Chinon oxydirt wurde. Dessen Analyse zeigte, dass nur ein Atom Chlor auf 2 Benzolkerne in das Molekül eingetreten war; der Körper enthielt nur halb soviel Chlor als die Theorie für ein Monochlornitrochinon der Formel



verlangt. Dass ferner auch das gechlorte Chinon noch den Rest des Nitroaminophenols enthielt, ging daraus hervor, dass Anilin auf dasselbe in genau derselben Weise unter Abspaltung des Nitroaminophenols einwirkte, wie auf das nicht chlorirte Chinon. Zur Darstellung des Chlorderivates wurden 5 g nach Friedländer's Vorschrift

dargestellten Chinons in Eisessig suspendirt, $\frac{1}{4}$ des Gesamtvolums stärkste rauchende Salzsäure zugesetzt und 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war an Stelle des Chinons eine Krystallisation grosser, dunkelrother, tafelförmiger Krystalle getreten, welche das gechlorte Hydrochinon vorstellte. Zur Ueberführung in Chinon wurden dieselben abgesaugt, in heissem Eisessig gelöst und diese Lösung noch warm mit etwas mehr, als der zur Oxydation gerade nöthigen Menge Chromsäurelösung auf einmal vermischt. Sofort erstarrte die Flüssigkeit zum Krystallbrei bronze glänzender Blätter. Man kühlte ab, vermischte mit Wasser, saugte ab und krystallisirte aus Eisessig um. Man erhielt so hübsche dunkelbraunrothe Krystalle, welche in Wasser unlöslich, gut in siedendem Eisessig und auch etwas in Alkohol löslich und im Gegensatz zu dem nicht gechlorten Chinon sehr beständig sind. Zur Analyse wurde der Körper bei 120° getrocknet.

$C_{12}H_5ClN_3O_7$. Ber. C 42.44, H 1.76, Cl 10.45.

Gef. » 42.91, » 2.12, » 9.54.

In dem aus dem gechlorten Chinon mit Anilin erhaltenen Anilid wurde gefunden:

C 58.91, 58.75, 59.19 pCt.

H 3.86, 4.11, 4.34 »

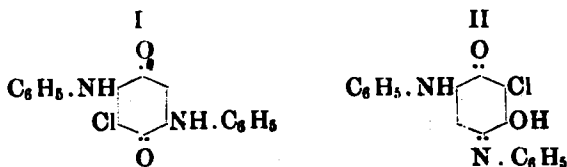
N 13.37, 14.30, — »

ferner wurde festgestellt, dass das Anilid frei von Chlor war, dass also Letzteres durch den Anilinrest verdrängt worden war. Die Mutterlangen enthielten beträchtliche Mengen Nitroaminophenol.

Einwirkung von Anilin auf Nitrodioxychinon.

Um die Natur des durch erschöpfende Einwirkung von Anilin auf das Friedländer'sche Chinon erhaltenen Anilids als *p*-Dianilinonitrochinon sicher zu stellen, schien der einfachste Weg in der Synthese dieses Körpers aus dem von Nietzki und Schmidt¹⁾ beschriebenen Nitrodioxychinon zu bestehen.

Paradioxychinone liefern mit Anilin bekanntlich je nach den Versuchsbedingungen entweder Paradianilinochinone oder Anilinoxychinon-anilide²⁾. So entsteht aus Chlorparadioxychinon beim Kochen mit Anilin und Alkohol ausschliesslich Chlordianilinochinon (F. I) während durch Kochen mit Anilin und Eisessig das isomere

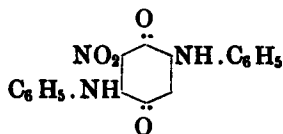


¹⁾ Diese Berichte 22, 1661.

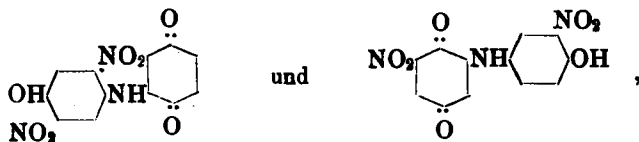
²⁾ Diese Berichte 23, 899.

Chloranilinooxychinonanilid (II) gebildet wird. Dioxychinon und Dioxytoluchinon verhalten sich ähnlich.

Wir haben nun festgestellt, dass aus Nitroparadioxychinon als Hauptproduct Nitro-Anilinooxychinonanilid gleichzeitig mit sehr geringen Mengen Nitro-paradianilinochinon erhalten wird, wenn man dessen Anilinsalz bis zur erfolgten Auflösung mit Anilin zum Sieden erhitzt. Das Nitro-dianilinochinon zeigte sich identisch mit dem Friedländer'schen, sodass diesem mit Bestimmtheit die Formel



zukommt. Damit bleiben für das für Nitrochinon gehaltene Oxydationsproduct des Nitro-aminophenols vom Schmp. 126–128° nur die beiden Formeln übrig,



zwischen denen einstweilen keine Entscheidung getroffen werden kann.

Das Kaliumsalz des Nitrodioxychinons erhielten wir entsprechend der Vorschrift von Nietzki und Schmidt in guter Ausbeute in hübschen orangegelben Nadeln. Um dasselbe in das Anilinsalz überzuführen, versetzte man mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Anilin, worauf nach kurzer Zeit hellgelbe verfilzte Nadelchen krystallisirten, welche abgesaugt und mit ganz wenig kaltem Wasser gewaschen wurden. Nach dem Trocknen erhitzte man dieses Salz in einem Kochkolben mit der 15-fachen Gewichtsmenge Anilin so lange zu gelindem Sieden, bis vollständige Lösung eingetreten war, versetzte dann mit dem mehrfachen Volum Alkohol und liess erkalten. Sofort krystallisirten hübsche, stahlblaue, blättrige Krystalle, welche nach 12 Stunden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und einmal aus siedendem Eisessig umkrystallisirt wurden. Der Körper ist unlöslich in Wasser, spurenweise löslich in siedendem Alkohol, besser in Eisessig mit dunkelrother Farbe. Englische Schwefelsäure löst mit blaugrüner, verdünnte Natronlauge mit rosarother Farbe. Nach diesen Eigenschaften, sowie nach dem Resultat der Analyse zu schliessen, ist der Körper ein Nitro-anilinooxychinonanilid.

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 64.48, H 3.88, N 12.54.
Gef. » 64.50, » 3.95, » 12.43.

Das isomere Nitro-dianilino-chinon, identisch mit dem von Friedländer beschriebenen, befindet sich in der alkoholischen Mutterlauge. Um dasselbe daraus zu gewinnen, macht man diese mit Salzsäure sauer und verdünnt stark mit Wasser. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit wenig kaltem Eisessig angerührt, worin er sich zunächst löst. Nach kurzer Zeit beginnt der Körper in Gestalt mikroskopischer Krystalle auszufallen. Nach 12 Stunden saugt man ab, wäscht mit kaltem Alkohol und krystallisirt einmal aus viel siedendem um. Man erhielt so hübsche, violettblaue, metallisch glänzende Körnchen, welche sich in Wasser nicht, wenig in kaltem Alkohol und Eisessig, etwas mehr in denselben Flüssigkeiten bei Siedehitze mit braungelber Farbe lösen. Verdünnte Lauge löst mit brauner, englische Schwefelsäure mit rein violetter Farbe. Ein directer Vergleich zeigte die Identität der Substanz mit dem durch lange fortgesetzte Einwirkung von Anilin auf das Friedländer'sche Chinon erhaltenen Nitro-dianilinochinon.

Aus den vorstehend beschriebenen Versuchen folgt, dass Nitrochinon thatsächlich als primäres Oxydationsproduct des Nitro-aminophenols vom Schmp. 126—128° gebildet wird. Dasselbe findet sich im Entstehungsmomente in Gegenwart von noch unverändertem Nitroaminophenol und wird durch dasselbe, trotz der Gegenwart freier Mineralsäure, mit grosser Geschwindigkeit substituirt. Offenbar verläuft letztere Reaction mit grösserer Geschwindigkeit, als die Oxydation zum Chinon. Man sollte nun schliessen, dass man ein Anilid des Nitrochinons sollte isoliren können, falls man Nitro-hydrochinon in Gegenwart von Anilin mit Oxydationsmitteln behandelte. Wir beabsichtigen, die Versuche in letzterer Richtung fortzusetzen.

Genf, Universitätslaboratorium, 6. April 1899.

160. L. Vanino und F. Treubert: Ueber das Wismuthoxydul,
[Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München].

[3. Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. April).

Im Journal für praktische Chemie¹⁾ wurden unsere Arbeiten über das vermeintliche Wismuthoxydul einer Kritik von Seite R. Schneider's unterzogen, auf die wir Folgendes erwidern.

Schneider behauptet, dass wir immer mit einem Ueberschuss von Zinnchlorür gearbeitet hätten, also unter Bedingungen, die nach seiner Ansicht der Bildung von Wismuthoxydul schnurstracks zuwiderlaufen. Diese Behauptung ist nicht richtig.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 58 (1898), 562 ff.