

409. F. Kehrmann:

Neue Synthesen in der Gruppe der Chinonimid-Farbstoffe,

IV.: Über die Farbe der einfachen Chinon-imine.

(Gemeinsam mit B. Cordone¹⁾.)

(Eingegangen am 17. September 1923.)

Die bisherigen Mitteilungen über die Farbe der einfachen Chinon-imine, deren Darstellung und eingehende Untersuchung wir hauptsächlich R. Willstätter und seinen Mitarbeitern verdanken, gehen nicht soweit auf die optischen Eigenschaften ein, daß es überall möglich wäre, aus den vorhandenen Angaben sichere Schlüsse zu ziehen in betreff ihrer Farben und der gesetzmäßigen Veränderungen, welche diese bei der Salzbildung durch Säuren erleiden. Da die Chinon-imine die Muttersubstanzen großer Klassen farbiger Körper sind, so hat gerade hier die genaue Kenntnis dieser Beziehungen besonderes Interesse.

Nun hat der eine von uns im vergangenen Jahre den Satz aufgestellt^{1a)}, der sich auf eine größere Anzahl genau studierter Fälle stützen konnte, daß »Addition von Säuren an ungesättigte Gruppen dann Farbvertiefung bedingt, wenn der ungesättigte Zustand der salzbildenden Gruppe erhalten bleibt, obwohl formell genommen dabei z. B. 3-wertiger Stickstoff in 5-wertigen übergeht (Übergang der farblosen Auramin-imin-Base in die gelben Imonium-Salze). Das Studium der einschlägigen Literatur, insoweit es die einfachen Chinon-imine betrifft, ergab die unabweisbare Notwendigkeit, die Beobachtungen womöglich auf eine breitere Basis zu stellen, als dieses bisher hatte geschehen können.

Wir haben uns deswegen, um die allgemeine Gültigkeit des oben zitierten Satzes prüfen zu können, entschließen müssen, nicht nur vorhandene Angaben nachzuprüfen, sondern selbst neue Versuche zu machen, um das bereits vorhandene Beobachtungsmaterial zweckentsprechend zu erweitern. Die schon von Willstätter betonte ungemein geringe Beständigkeit des einfachen Chinon-imins und Chinon-diimins hat es auch uns zunächst nicht gestattet, die Frage nach ihrer Eigenfarbe direkt ganz sicher zu beantworten. Aus diesem Grunde haben wir, von der Erfahrung ausgehend, daß Belastung des Moleküls durch im übrigen indifferente Gruppen wie Alkylreste die Festigkeit zu erhöhen pflegt, ohne die optischen Eigenschaften wesentlich zu beeinflussen, einige homologe Chinon-monimine und -diimine dargestellt und in der Tat so unser Ziel erreichen können.

Von Mono-iminen haben wir besonders das eine von den beiden theoretisch möglichen isomeren Thymochinon-Derivaten in schön krystallisiertem Zustand und in völliger Reinheit darstellen können; es ist sicher nicht farblos, sondern hellgelb, etwa wie Anthrachinon gefärbt. Auch Benzochinon-monimin ist nicht ganz farblos, sondern im reinsten Zustande stets hellgelb (hell-schwefelgelb). Ebenso ist Toluchinon-monimin deutlich gelb. Von dem Chinon-monochlorimin ist es lange bekannt und sämtliche Autoren stimmen darin überein, daß es gelb gefärbt ist.

Hingegen sind die Chinon-diimine sicher so gut wie farblos, wie bereits Willstätter für das einfachste Chinon-diimin gefunden hatte. Wir haben

¹⁾ Auszug aus der Dissertat. von B. Cordone, Lausanne 1923.

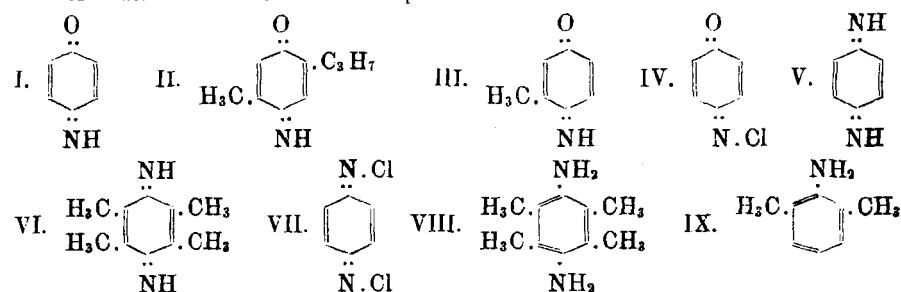
^{1a)} Helv. 5, 160 [1922].

außer dem ziemlich beständigen Thymochinon-diimin besonders das Diimin des Duro-chinons eingehend untersuchen können. Es ist eine farblose, schön krystallisierende, relativ beständige Substanz. Auch Chinondichlor-diimin ist nach den bisherigen Angaben, die wir bestätigen können, farblos.

Erinnert man sich nun daran, daß Benzochinon und Tetramethyldiamino-benzophenon gelb, die Auraminbase hingegen farblos ist, so sieht man, daß hier sich lediglich etwas bestätigt hat, was man bereits vorher mit einem gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit aus bekannten Tatsachen hätte schließen können.

In einfachen Molekülen ist die Carbonyl-Gruppe meistens ein stärkeres Chromophor als die Carbonimin-Gruppe :C:NH. Hiermit stimmt es überein, daß die hellgelben Chinon-monimine, welche gleichzeitig beide Gruppen enthalten, bezüglich der Farbe in der Mitte stehen zwischen den tiefer gelben Chinonen und den farblosen Chinondiiminen. Der Ersatz der H-Atome in den Imin-Resten durch Chlor vermag, wie die Farben der Chinon-chlorimine zeigen, hieran nichts zu ändern.

Was nun die Resultate unseres Studiums des Effektes der Salzbildung der einfachen Chinon-imine mit Säuren auf die Farbe betrifft, so hat sich ergeben, daß sie im allgemeinen eine deutliche Farbvertiefung zur Folge hat, sowie die oben angeführte Regel es verlangt. Es ist jedoch bereits beobachtet worden²⁾ und wir können dieses bestätigen, daß bei den Chinon-diiminen etwas komplizierterer Zusammensetzung die Absättigung der ersten Imin-Gruppe zwar regelmäßig eine Farbvertiefung, diejenige der zweiten dann aber eine hierauf folgende Farberhöhung zur Folge hat. So gibt Phenyl-dimethyl-chinondiimonium ein violettrotes einsäuriges und ein gelbrotes zweisäuriges Salz³⁾. Hiermit ganz übereinstimmend haben wir gefunden, daß Phenyl-chinon-diimonium, durch Oxydation des *p*-Amino-diphenylamins erhalten, ein fuchsinrotes einsäuriges und gelblich rotes zweisäuriges Salz gibt. Wahrscheinlich ist dieses Verhalten den in der einen Imin-Gruppe arylierten Chinon-diiminen gemeinsam. Wir werden diese Frage eingehend untersuchen und unsere Versuche auf die durch Amino- und Hydroxyl-Gruppen substituierten Chinon-imine, insbesondere die Indamine und Indophenole ausdehnen.



Beschreibung der Versuche.

Chinon-monimin (I).

Es ist uns nach mehreren Versuchen, unter Anwendung der von Willstätter ausgearbeiteten ausgezeichneten Methode, gelungen, die Krystalle

²⁾ J. Piccard, B. 46, 1850 [1913].

³⁾ I. c.

des reinen Körpers wenigstens sehen zu können. Es ist dazu unumgänglich notwendig, die vom Autor angegebenen Vorsichtsmaßregeln bis zum Maximum zu steigern. Die Bedingungen sind: größtmögliche Reinheit des angewandten *p*-Amino-phenols; gut gereinigtes, völlig trocknes, frisch dargestelltes Silberoxyd; völlig trockner säurefreier Äther; rascheste Arbeiten unter Lichtabschluß in der Dunkelkammer.

0.2 g *p*-Aminophenol-Base wurden mit 100 ccm Äther, 1,2 g Silberoxyd und 4 g wasserfreiem Natriumsulfat 2 Stdn. im Dunkeln an der Maschine geschüttelt. Die so erhaltenen hellgelbe Lösung wurde in der Dunkelkammer in eine passende Saugflasche abgesaugt und darin direkt an der Pumpe nach Hineinbringen einiger Stückchen porösen Porzellans und Eintauchen in ein Wasserbad von 30° konzentriert.

Nach Verdampfen von etwa $\frac{2}{3}$ des Lösungsmittels begannen sich hellgelbe Krystalle abzuscheiden, deren Menge dann rasch zunahm. Nachdem der Äther bis auf wenige ccm verdampft war, brachte man die in dunkles Papier oder Tuch gehüllte Saugflasche, deren Inhalt bisher tadellos aussah, rasch an nicht zu helles Tageslicht. Man konnte so sehr gut die hellschwefelgelbe Farbe der an den Wandungen sitzenden Krystallkrusten wahrnehmen, jedoch nur für einige Sekunden. In wenigen Augenblicken bräunen sich Flüssigkeit und Krystalle und werden schnell nahezu schwarz. Irgend welche weiteren Operationen damit auszuführen, daran war nicht zu denken.

Obwohl diese unsere Erfahrungen mit den bereits von Willstätter gemachten übereinstimmen, teilen wir sie hier nochmals ausführlich mit, um zu unterstreichen, wie notwendig es war, die Eigenschaften der einfachsten Chinon-imine an günstiger liegenden Fällen zu studieren, um sichere Schlüsse ziehen zu können.

Thymochinon-monimin (II).

Wir haben vor allem Wert darauf gelegt, von möglichst reinem *p*-Amino-thymol auszugehen. Zu diesem Zweck wurde das durch Reduktion von Nitroso-thymol mittels Zinnchlorürs wie gewöhnlich dargestellte krystallisierte Chlorhydrat in siedendem Wasser gelöst und in die bei 50° gesättigte Flüssigkeit einige Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet, dann warm filtriert und nach nochmaligem Einleiten von Schwefelwasserstoff mit einer konz. Natriumacetat-Lösung gefällt. Der entstandene weiße, krystallinische Niederschlag der Base wurde nach dem Abkühlen abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im vor Licht geschützten Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

1 g Base, 150 ccm Äther, 4 g Silberoxyd, 15—20 g Na₂SO₄ wurden während 2 Stdn. im Dunkeln an der Maschine geschüttelt, die etwas rötliche Lösung mit etwas Tierkohle versetzt, nochmals einige Minuten geschüttelt, und die nunmehr reine hellgelbe Lösung, wie oben beim Chinon-monimin beschrieben, eingengt. Man kann jedoch hier den Äther fast völlig verjagen, die ausgeschiedenen hellgelben Täfelchen mit dem Spatel loslösen und mit Hilfe von Äther oder niedrig siedendem Petroläther (50—60°) auf ein Saugfilter spülen, oder auch nach Konzentration auf ein geeignetes kleines Volumen bei etwa 30° den Kolben mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz abkühlen. Das Imin krystallisiert dann augenblicklich in seidenglänzenden, schönen, hellgelben Blättchen, die abgesaugt und mit etwas Äther oder Petroläther gewaschen werden. Die Mutterlaugen geben durch Konzentrieren eine etwas bräunlich gefärbte zweite Krystallisation, die man ganz gut aus Petroläther mit etwas Tierkohle umkrystallisieren und so ebenfalls hellgelb erhalten kann.

So dargestelltes Imin ist bei gewöhnlicher Temperatur und Ausschluß von Feuchtigkeit ziemlich beständig und lange nicht so lichtempfindlich wie das niedere Homologe. Beim Versuche der Schmelzpunkts-Bestimmung beginnt es sich bei 63° zu bräunen und schmilzt dann zwischen 74° und 75° zu einer roten Flüssigkeit (Thymochinon schmilzt bei 45.5°). Es besitzt einen schwachen Chinon-Geruch, ist in Wasser sehr wenig, leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol, weit weniger in Äther und Petroläther löslich. Letztere Lösungen sind hellcitronengelb gefärbt. Im Exsiccator hält es sich besonders im Dunkeln und bei Wintertemperatur mehrere Wochen und zersetzt sich dann langsam lokal unter Bläbung. Im Sommer geht diese Zersetzung weit schneller vor sich, selbst im Vakuum, wobei schließlich intensive Bräunung Platz greift.

$C_{10}H_{18}ON$. Ber. C 73.62, H 7.97, N 8.58. Gef. C 73.25, H 8.12, N 8.40.

Verdünnte Mineralsäuren lösen die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur leicht mit ziemlich intensiver citronengelber Farbe; die auftretende Farbvertiefung ist sehr deutlich. Nach einiger Zeit bei Zimmertemperatur, schnell beim Kochen tritt Spaltung in Ammoniak und Thymochinon ein, welches unter Trübung und Entfärbung der Lösung auskristallisiert, resp. in Ölropfchen mit dem Wasserdampf übergeht. Unter übrigens gleichen Bedingungen zersetzt sich die salzaure Lösung viel rascher als die schwefelsaure.

Wir haben die Existenz von zwei Salzreihen nicht sicher beobachten können, da die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure ungefähr die gleiche gelbe Farbe besitzt wie die mit Wasser verdünnte Lösung.

Man kann die Salze leicht in fester krystallinischer Form isolieren; sie sind alle deutlich citronengelb und tiefer farbig als die freie Base. In Wasser lösen sie sich zuerst mit gelber Farbe und zersetzen sich dann unter Ausscheidung von Chinon um so schneller, je stärker die Säure ist. Besonders das in Wasser schwer lösliche Pikrat ist in Lösung stundenlang haltbar, während sich das Chlorhydrat schon nach einigen Augenblicken zersetzt.

Letzteres Salz, durch vorsichtiges Fällen, unter Vermeidung eines Überschusses von Säure, der trocknen ätherischen Lösung des Imins mit ätherischer HCl als citronengelber, voluminöser Niederschlag erhalten, wurde nach dem Absaugen und Waschen mit trocknem Äther in folgender Weise analysiert.

Ungefähr 0.5 g im Exsiccator getrocknetes Salz wurden in 20 ccm warmem Wasser gelöst und das nach einigen Stunden bei Zimmertemperatur völlig in gelben Krystallen ausgeschiedene Thymochinon auf einem im Exsiccator getrockneten Filter abfiltriert und nach dem Trocknen gewogen. Von dem in zwei Hälften geteilten Filtrat wurde die eine Portion direkt durch Eindampfen als Chlorammonium bestimmt, die andere mit Silbernitrat gefällt. So wurden folgende Zahlen erhalten:

0.4488 g Sbst. gaben 0.3031 g Thymochinon, 0.1523 g AgCl und 0.0584 g NH_4Cl .

Ber. für zweisäuriges Salz:

Chinon 0.3119 g, AgCl 0.2728 g, NH_4Cl 0.0508 g.

Ber. für einsäuriges Salz:

Chinon 0.3689 g, AgCl 0.1614 g, NH_4Cl 0.0602.

Abgesehen von dem zu niedrigen Wert für das gefundene Chinon, welcher durch dessen Flüchtigkeit verursacht ist, beweisen die Zahlen bestimmt das Vorliegen eines einsäurigen Salzes. Ebenso, wie das Chlorhydrat, konnte ein Sulfat, dichter, hellgelber, in Wasser sehr löslicher Niederschlag durch ätherische Schwefelsäure und ein Pikrat, hellgelbe, in Wasser schwerlösliche Krystalle durch ätherische Pikrinsäure gefällt werden.

Toluchinon-monimin (III).

Wenn auch nach Bekanntwerden der Untersuchungsresultate Willstätters in Betreff der Natur des von W. Schmidt und A. Saager⁴⁾ durch Oxydation von *p*-Amino-*m*-kresol mit Eisenchlorid erhaltenen blauen Körpers ein Zweifel nicht mehr möglich war, so haben wir dennoch die Oxydation dieses Amino-phenols auch nach der Willstätterschen Methode durchgeführt, da vorauszusehen war, daß das zugehörige Chinon-imin in seiner Festigkeit in der Mitte zwischen dem Benzochinon- und Thymochinon-Derivat stehen würde, und es uns von Bedeutung schien, hier mit größerer Sicherheit die voraussichtlich gelbe Farbe dieses Imins beobachten zu können, als dieses beim einfachsten Chinon-imin möglich gewesen war. Wir haben in der Tat diese Substanz ohne besondere Schwierigkeit aus ihrer gelben ätherischen Lösung in feinen, hellgelben Nadeln erhalten können, uns jedoch mit Rücksicht auf die mit dem höheren Homologen erhaltenen völlig befriedigenden quantitativen Resultate zunächst⁵⁾ auf deren qualitative Untersuchung beschränkt. Die Nadeln sind etwas mit Ätherdämpfen flüchtig, riechen nach Chinon, lösen sich leicht unter Farbvertiefung in verd. Säuren, sind in trocknem Zustande weit lichtbeständiger als Benzochinon-imin, hingegen werden die verd. sauren Lösungen sehr schnell violett, indem wahrscheinlich das von Schmidt und Saager beobachtete Kondensationsprodukt entsteht.

Chinon-chlorimin (IV).

Wir haben diesen lange bekannten Körper⁶⁾ dargestellt, um seine Eigenschaften direkt mit den nicht am Stickstoff substituierten Iminen vergleichen zu können. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig wurde er leicht in schönen, gelben Nadeln erhalten, die im Vergleich mit Benzochinon deutlich hellfarbiger waren. In Wasser und verd. Säure unlöslich, löst er sich leicht in konz. Schwefelsäure unter deutlicher Farbvertiefung mit hell-orangegelber Farbe. Diese Lösung ist etwas wasserbeständiger als diejenige des Chinon-dichlorimins, was darauf hindeutet, daß die Gruppe :C:O etwas basischer ist als die Gruppe :C:N Cl.

Chinon-diimin (V).

R. Willstätter und Pfannenstiel⁷⁾ teilen mit, daß sie diese Substanz farblos erhalten haben. Obwohl wir aus den von uns dargestellten hellgelben ätherischen Lösungen des Körpers vollkommen farblose Krysalle nicht abscheiden konnten, so zweifeln wir nicht an der Richtigkeit dieser Beobachtung, da sie durch unsere Beobachtungen am Durochinon-diimin bestätigt wird und auch Chinon-dichlorimin farblos ist. Dieselben Autoren sagen ferner, daß auch seine Salze, wie das Chlorhydrat und das Sulfat farblos seien. Da nach unseren Beobachtungen sowohl die entsprechenden Salze des Durochinon-diimins und des Thymochinon-diimins, sowie ferner diejenigen des Chinon-dichlorimins sicher gelb sind, so glauben wir, daß auch die Salze des einfachsten Chinon-diimins, in völlig reinem Zustande und bei genügender Schichtdicke beobachtet, sichtbar gelb sein werden. Übrigens geben Willstätter und E. Mayer⁸⁾ an, daß das aus der ätherischen Lösung des Dichlor-imins mit trocknem

⁴⁾ B. 37, 1680 [1904]. ⁵⁾ Die genauere Untersuchung behalten wir uns vor.

⁶⁾ Schmitt und Bennewitz, J. pr. [2] 8, 1 [1874].

⁷⁾ B. 37, 4605 [1904]. ⁸⁾ B. 37, 1495 [1904].

Chlorwasserstoff gefällte Dichlorhydrat des Chinon-diimins gelblich gefärbt sei, was wir nur bestätigen können.

Durochinon-diimin (VI).

Da im Durochinon sämtliche H-Atome des Benzolkernes substituiert sind, wodurch seine große Beständigkeit bedingt wird, so war zu erwarten, daß auch das zugehörige Diimin einen relativ hohen Grad von Beständigkeit besitzen werde. Wie unsere Versuche ergeben haben, ist dieses in der Tat der Fall. Die Darstellung des zu den Versuchen nötigen Dinitro-duols begegnete keinen Schwierigkeiten. Wir erhielten es in einer durchschnittlichen Ausbeute von über 90% des angewandten *symm.* Duols, wo von wir 10 g von Siegfried in Zofingen bezogen haben. Auch die Darstellung des Diamino-duols war leicht auszuführen. Wir erhielten das Zinndoppelsalz durch Reduktion einer alkohol. Lösung von Dinitro-duol mit salzsaurer Zinncchlorür-Lösung. Es krystallisiert sehr vollständig nach dem Abdestillieren des Alkohols in farblosen Krystallen, welche im Exsiccator über Natronkalk oder Stangenkali aufbewahrt wurden.

Je 2 g davon wurden in wenig Wasser gelöst, mit überschüssiger verd. Natronlauge alkalisch gemacht und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, wobei sich keine nennenswerten Mengen Durochinon bilden. Die dann über Stangenkali getrocknete ätherische Lösung der Base wurde mit 2 g Silberoxyd und etwa 20 g wasserfreiem Natriumsulfat etwa 2 Stdn. lang an der Maschine geschüttelt, mit etwas Tierkohle versetzt, nochmals geschüttelt und dann wie angegeben konzentriert. Die erhaltenen etwas gelblichen, kaum lichtempfindlichen Krystalle wurden nach wiederholtem Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther schließlich völlig farblos erhalten und schmolzen dann bei 134—135°. Die anfangs gelbliche Farbe röhrt jedenfalls von einer Spur Chinon her, welches sich aus dem Diimin mit großer Leichtigkeit bildet. Die anfangs farblosen Krystalle eines jetzt 6 Monate alten, in einem evakuierten Gläschchen befindlichen Präparats sind jetzt hellgelb geworden, indessen tritt hier weder Bräunung noch Bläuung ein, da die Bildung von Kondensationsprodukten nicht möglich ist.

Die Analyse eines farblosen im Exsiccator getrockneten Präparates ergab:

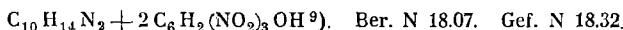
$C_{10}H_{14}N_2$. Ber. C 74.07, H 8.74, N 17.28. Gef. C 74.15, H 8.80, N 17.31.

In verd. Mineralsäuren löst sich die farblose Base mit deutlich hell-citronengelber Farbe unter sehr deutlicher Farbvertiefung. Diese Lösungen entfärben sich mehr oder weniger schnell schon bei Zimmertemperatur unter Ausscheidung von krystallisiertem Durochinon. Auch hier hängt die Geschwindigkeit der Zersetzung von der Stärke der Säure ab, indem sich das Chlorhydrat schneller zersetzt als das Sulfat. Erhitzt man die sauren Lösungen, so geht die Reaktion mit großer Geschwindigkeit vor sich.

Ganz auffallend beständig ist die Lösung des Pikrats, welche man einige Minuten zum Sieden erhitzen kann, ohne daß nennenswerte Mengen Chinon entstehen. Äther bleibt beim Schütteln mit einer solchen Lösung farblos. Ob die Lösung der Base in konz. Schwefelsäure tiefer gefärbt ist als diejenige in verd. Säure, wagen wir nicht zu behaupten; eher scheint sie etwas heller zu sein.

In fester Form kann man die Salze durch Fällen einer ätherischen Lösung des Imins mit der betreffenden in Äther gelösten Säure leicht erhalten. Sie bilden so hellgelbe bis citronengelbe, krystallinische Nieder-

schläge, welche sich an feuchter Luft schnell unter Chinon-Bildung zer-setzen, abgesehen vom Pikrat. In trocknem Zustande sind sie hingegen recht beständig. Letzteres Salz ist noch dadurch interessant, daß es in zwei Formen existiert. Der zuerst ausfallende citronengelbe Niederschlag verwandelt sich oft schon in kurzer Zeit in ein schweres, dichtes, ziegelrotes, krystallinisches Pulver. Es wurde zur Analyse im Vakuum getrocknet.



Bei dem Versuche, das Oxydationsvermögen reinen Diimins durch Titration des aus angesäuerter Lösung durch Jodkalium in Freiheit zu setzenden Jods zu bestimmen, wurde reines Durochinon erhalten, welches unter diesen Umständen auf Jodwasserstoff nicht einzuwirken scheint. Wir erhielten so aus 0.1127 g Diimin 0.0984 g reines Chinon = 86.3% d. Th. Der geringe Verlust erklärt sich wohl zum Teil durch die Flüchtigkeit des Chinons.

Erfahrungen, welche bei der Darstellung des *symm.* Diamino-durols gemacht wurden.

Zu unserer Verwunderung erhielten wir gewöhnlich eine citronengelbe ätherische Lösung dieser Base, wenn die farblose wäßrige Lösung des Zinndoppelsalzes oder des Chlorhydrats nach Zusatz von Lauge mit Äther ausgeschüttelt wurde. Schüttelte man eine solche gelbe Lösung mit verd. Mineralsäure, so verschwand die Gelbfärbung vollständig, erschien aber sofort wieder nach dem Übersättigen mit Alkali. Da eine solche gelbe, Diamino-durol enthaltende Lösung nach dem Oxydieren mit Ag_2O heller wurde, so waren wir eine Zeitlang geneigt anzunehmen, daß *symm.* Diamino-durol ausnahmsweise gelb anstatt farblos sei, jedoch hat diese Annahme sich als unrichtig erwiesen. Diese Gelbfärbung röhrt sicher von einer Beimengung her, da wir nachweisen konnten, daß über das Diacetylterivat gereinigtes Diamino-durol vollkommen farblos ist¹⁰⁾.

Zur Darstellung dieses Diacetylterivats wurden 0.5 g Chlorhydrat mit der 10-fachen Menge Essigsäure-anhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat etwa 1 Seite zuri Sieden erhitzt, dann durch Wasserzusatz das Anhydrid zerstört und der fast weiße, krystallinische Niederschlag nach dem Trocknen bei 110° aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkristallisiert. Farblose, mikroskopische Nadelchen, welche über 310° schmelzen, in Wasser unlöslich, in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

Bei dem Versuche, dieses Acetylterivat nach der gebräuchlichen Methode durch Kochen mit alkohol. Salzsäure zu verseifen, trat zwar bald vollständige Auflösung ein, jedoch wurde nach dem Verjagen des Alkohols und Wasserzusatz das unveränderte Diacetylterivat zurückgewonnen. Merkwürdigerweise ist dieses Diacetylterivat schon in ziemlich verd. Salzsäure löslich, wahrscheinlich unter Salzbildung.

Auch durch lange fortgesetztes Kochen unter Rückfluß mit starker wäßriger Salzsäure wurde keine Verseifung erreicht. Diese gelang erst, als mit 50–60-proz. Schwefelsäure einige Zeit bis auf 170° erhitzt worden war. Die dann nach dem Alkalischmachen ausgeälterte Base ergab eine farblose Lösung, die mit Säuren farblos blieb und erst nach dem Oxydieren mit Silberoxyd schwach gelblich wurde. Durch bloßes Erwärmen ihrer sauren wäßrigen Lösung entstand kein Durochinon, wohl aber sehr rasch nach dem Zusatz von Eisenchlorid. Wir konnten übrigens nicht beobachten, daß sich eine alkalische Lösung der Base an der

⁹⁾ Das gefundene Resultat erlaubt keine Entscheidung zwischen Mono- und Dipikrat zu treffen.

¹⁰⁾ Diese gelbe Verunreinigung ist ebenfalls basischer Natur und gibt farblose Salze.

Luft schnell zu dem Chinon oxydiert. Möglicherweise liegt hier eine Täuschung der früheren Beobachter vor, verursacht durch die gleiche gelbe Verunreinigung.

Der große Widerstand, welchen das Diacetamino-durol der Verseifung entgegensezтt, ist offenbar sterischer Natur und durch die Besetzung sämtlicher *Ortho*-Stellen zu den Amin-Resten bedingt (VIII). Wie bereits vor langer Zeit Noëting und Pick¹¹⁾ beobachtet haben, verhält sich das Acetyl-derivat des vicinalen Metaxydins (IX) genau ebenso renitent bei der Verseifung, ein Umstand, der bekanntlich eine glatte Abtrennung dieses Körpers von seinen Isomeren gestattete.

Chinon-dichlor-diimin (VII).

Wir haben diesen Körper nach den Angaben von Willstätter und Mayer¹²⁾ dargestellt und durch mehrfach wiederholtes Umkristallisieren aus 50° warmem Eisessig bis zur völligen Farblosigkeit der Mutterlauge in glänzend weißen Nadeln erhalten.

Er gibt mit verd. Mineralsäure und mit Eisessig keine Salze, wie dieses bereits bekannt war, hingegen löst er sich in konz. Schwefelsäure unzersetzt mit citronengelber Farbe, ungefähr mit der gleichen Nuance wie Durochinon-diimin und Thymochinon-diimin. Schon durch Zusatz von wenig Eis fällt er völlig farblos und unverändert aus dieser Lösung wieder aus. Die Lösung in rauchender Säure hat anscheinend die gleiche gelbe Farbe. Die basischen Eigenschaften sind daher wohl vorhanden, aber sehr schwach entwickelt. Wesentlich ist aber auch hier, daß die Salzbildung unter Farbvertiefung erfolgt.

Wir haben schließlich auch das Diimin des Thymochinons dargestellt, jedoch noch nicht eingehend untersucht. Es ist farblos, wie das Derivat des Durols, sehr löslich in Äther und gibt ziemlich beständige, gelbe Salze.

Besonders das Pikrat ist schön krystallisiert und recht beständig. Wir behalten uns weitere Mitteilungen darüber einstweilen vor.

Lausanne, Organ. Laborat. d. Universität, September 1923.

¹¹⁾ B. 21, 3150 [1888]. ¹²⁾ B. 37, 1494 [1904].

410. D. Holde: Notiz zur Stereoisomerie von Brassidin- und Erucasäure.

(Eingegangen am 8. Oktober 1923.)

Hr. K. v. Auwers macht mich darauf aufmerksam, daß die von F. Zadek und mir benutzten¹⁾ *cis*- und *trans*-Formeln der Croton-, Isocroton-, Tiglin- und Angelicasäure seinen neueren Feststellungen²⁾, die uns leider entgangen waren, widersprechen. Gleichzeitig empfiehlt er, die von uns und anderen Autoren angenommene *cis*- und *trans*-Konfiguration an der Eruca- und Brassidinsäure noch durch Messung der Veresterungsgeschwindigkeit und Siedepunktsbestimmung der Ester zu prüfen. Ich behalte mir die Verfolgung dieser wertvollen Anregung baldmöglichst vor.

¹⁾ B. 56, 2055 [1923].

²⁾ B. 56, 715 [1923].