

einen braunen, Bleiacetat einen voluminösen weissen und Zinksulfat einen weissen Niederschlag hervor. Die Alkali- und Erdalkalisalze der Dehydrodiprotocatechusäure sind in Wasser löslich.

Aus den aufgeführten Beobachtungen und besonders aus der angegebenen Bildung der Dehydrodiprotocatechusäure ergibt sich mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass die in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Verbindungen Derivate des Diphenyls sind.

Auch bei Anstellung dieser Versuche bin ich in dankenswerther Weise von Hrn. Alfred Kees unterstützt worden.

686. J. U. Nef: Ueber Benzochinoncarbonsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. December.)

In meiner Mittheilung über »Einige Derivate des Durols¹⁾, habe ich einige Versuche beschrieben, die zu dem Zweck angestellt worden waren das Chinon der Pyromellithsäure darzustellen. Da sich hierbei Schwierigkeiten zeigten, die im ersten Anlauf nicht beseitigt werden konnten, habe ich es unternommen zunächst die Dinitrodurylsäure einer entsprechenden Behandlung zu unterwerfen und bin in der That auch im Stande gewesen diese Säure in das Chinon der Durylsäure überzuführen, das erste Beispiel einer Benzochinoncarbonsäure.

Diamidodurylsäure.

Zur Reduction der Dinitrodurylsäure wird zu der heissen Lösung der Substanz in Eisessig, verdünnt mit dem zweifachen Volumen Wasser Zinkstaub in kleinen Portionen hinzugesetzt. Eine heftige Reaction tritt ein und endlich wird die Lösung farblos. Nun setzt man das zweifache Volumen heisses Wasser hinzu und filtrirt heiss vom überschüssigen Zinkstaub.

Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirt die Diamidodurylsäure beinahe vollständig aus in farblosen, seidenglänzenden, filzigen Nadeln. Die übrige in Lösung bleibende Substanz gewinnt man nach Fällung des Zinks und Eindampfen der ammoniakalischen

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2801

Lösung durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure. Die Ausbeute bei der Reduction beträgt wenigstens 75 pCt. Zur Reinigung wurde die Diamidosäure mehrmals aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erwärmen auf 110° verliert sie das Krystallwasser. Die auf 110° getrocknete Substanz ergab bei der Elementaranalyse folgendes Resultat:

| für $C_6(NH_2)_2(CH_3)_3CO_2H$ | Berechnet | Versuch | | |
|--------------------------------|-----------|---------|-------|------------|
| | | I. | II. | III. |
| C | 61.85 | 60.22 | 60.80 | 60.50 pCt. |
| H | 7.22 | 7.52 | 7.60 | 7.60 > |
| N | 14.42 | 14.10 | — | — > |

Analyse I und II wurden im Platinschiffchen mit Kupferoxyd ausgeführt; III, durch Mischung der Substanz mit Bleichromat.

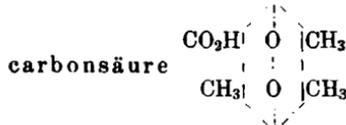
Es gelang zwar bis jetzt noch nicht scharfe Zahlen für den Kohlenstoff zu bekommen. Indessen kann nach der glatten Bildung des Chinoderivates bei der Behandlung der Säure mit Oxydationsmitteln kein Zweifel über die Zusammensetzung der Substanz aufkommen.

Die Diamidodurylsäure löst sich schwer in kaltem Wasser oder Alkohol, leichter in heissem. In Aether ist sie kaum löslich. Sie schmilzt bei 221° unter Zersetzung.

Mit Essigsäureanhydrid auf 140° erhitzt, entsteht eine schwer lösliche Verbindung die bei 258° schmilzt.

Mit Salzsäure und Schwefelsäure bildet die Diamidosäure Salze, die in Wasser leichtlöslich sind. Fügt man zur Lösung des salzsauren Salzes Platinchlorid in der Kälte hinzu, so wird der Diamidokörper unter Ausscheidung von Ammoniumchloroplatinat quantitativ zu einer Chinoncarbonsäure übergeführt. Ganz ebenso wirken salpetrig-saures Natron und Eisenchlorid.

Chinon der Durylsäure oder Pseudocumolchinon-



Zur Darstellung dieses Körpers wird die salzsaure Lösung der Diamidodurylsäure mit viel Eisenchlorid versetzt und unter häufigem Schütteln eine halbe Stunde in der Kälte stehen gelassen.

Die Lösung hat nun einen schwachen Chinongeruch und wird 3—4 mal mit Aether extrahirt. Nach Verdunsten des Aethers hinterbleibt die Chinonsäure als eine gelbe schwach chinonartig riechende Substanz zurück. Bei raschem Verdunsten des Aethers hinterbleibt

ein Oel, das erst nach einigem Stehen fest wird und so in schönen gelben sternförmig gruppirten Nadeln auskrystallisirt.

Beim Erwärmen in wässriger Lösung tritt der Chinongeruch besonders deutlich hervor. Die Säure ist leicht zersetzlich und zur Reinigung eignen sich niedrig siedende Lösungsmittel, wie Chloroform oder Aether. Sie wurde rein erhalten durch drei- bis viermalige Umkrystallisation aus Aether in dem sie ziemlich schwer löslich ist. Man gewinnt sie so in gelben sternförmig gruppirten Nadeln. Im Cappillarrohr erhitzt wird sie bei 127—129° röthlich und zersetzt sich bei 130° unter Gasentwicklung.

Zur Analyse wurde die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz mit Bleichromat gemischt und im Sauerstoffstrom verbrannt, da sie schwer verbrennbar ist.

0.1340 g Substanz gaben 0.0650 g Wasser und 0.3038 g Kohlensäure.

| | |
|--------------------------------|------------|
| Ber. für $C_6(CH_3)_3O_2CO_2H$ | Versuch |
| C 61.85 | 61.83 pCt. |
| H 5.15 | 5.40 » |

Die Chinonsäure löst sich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin. Sie löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Essigsäures Blei fällt aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure einen gelben amorphen Niederschlag. Beim Erwärmen der Säure mit Phenylhydrazin entsteht eine farblose in Aether unlösliche Verbindung.

Dioxydurylsäure oder Pseudocumolhydrochinon-carbonsäure.

Die Chinonsäure lässt sich sehr leicht und quantitativ zu der entsprechenden Hydrochinonsäure auf folgende Weise reduciren.

Eine verdünnte Lösung der Chinonsäure in wenig Natronlauge wird mit Zinkstaub in kleinen Portionen unter stetigem Umschütteln versetzt.

Es tritt zuerst eine deutlich grüne Färbung ein und endlich eine schwach violette.

Beim starken Ansäuern mit Salzsäure und Ausziehen mit Aether hinterbleibt nach Abdampfen des Aethers eine vollständig farblose, amorphe Masse — die Dioxydurylsäure. Sie ist ebenfalls nicht leicht in Aether löslich und wurde daraus durch zweimaliges Umkrystallisiren rein erhalten. Sie schmilzt gegen 190° unter Zersetzung. Zur Analyse wurde die bei 110° getrocknete Substanz mit Bleichromat gemischt und im Sauerstoffstrom verbrannt.

I. 0.1432 g Substanz gaben 0.0840 g Wasser und 0.3208 g Kohlensäure.

II. 0.1316 g Substanz gaben 0.0760 g Wasser und 0.2965 g Kohlensäure.

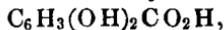
| für $C_6(CH_3)_3(OH)_2CO_2H$ | Berechnet | Versuch | |
|------------------------------|-----------|---------|------------|
| | | I. | II. |
| C | 61.27 | 61.10 | 61.44 pCt. |
| H | 6.13 | 6.52 | 6.42 » |

Die Dioxydurylsäure löst sich in kaltem Wasser schwer: in heissem leichter, und fällt beim Erkalten in Kügelchen aus, die aus radial gruppirten Nadeln bestehen.

Durch Eisenchlorid in saurer Lösung geht sie unter Grünfärbung in die Chinonsäure über.

Die alkalischen Lösungen sind tief violett gefärbt. Bleiacetat erzeugt mit einer ammoniakalischen Lösung einen violetten Niederschlag: Salpetersaures Silber wird sofort reducirt.

In dem Chinon der Durylsäure haben wir den ersten Repräsentanten eines carboxylirten Benzochinons, welches sich wie oben gezeigt ganz wie gewöhnliches Benzochinon verhält, indem es durch Reduction in die Hydrochinonverbindung übergeführt werden kann, die durch Oxydation mit Leichtigkeit das ursprüngliche Chinonderivat regenerirt. Man sollte hiernach erwarten, dass Hydrochinoncarbonsäure,



bei der Oxydation Chinoncarbonsäure liefern würde. Dies ist aber nicht der Fall. Versuche in dieser Richtung sind schon von Rakowski und Leppert (diese Berichte VIII, 789) und von Brunner (Monatsh. II. 464, mit der Toluhydrochinoncarbonsäure) gemacht worden. Auch ich habe vergebliche Versuche mit dieser Säure, sowie mit dem Aethylester desselben gemacht. Versetzt man die Hydrochinoncarbonsäure mit Eisenchlorid so wird beim Erwärmen, unter Kohlensäureabspaltung, Chinon frei.

Der Aethylester der Säure wird nur schwer von Oxydationsmitteln angegriffen und dann gleich vollständig zerstört.

Die Versuche über diesen Gegenstand werden fortgesetzt.