

471. R. Nietzki und J. Preusser: Ueber Amidoderivate von Chinon und Hydrochinon.

(Eingegangen am 11. August.)

Vor längerer Zeit hat der Eine von uns das bereits früher von Strecker aus dem Dinitroarbutin erhaltene Dinitrohydrochinon durch Nitriren des Diacetylhydrochinons und Abspalten der Acetylgruppen dargestellt. ¹⁾

Versuche, das Diamidohydrochinon durch Reduction dieses Körpers zu gewinnen, scheiterten an der leichten Oxydirbarkeit dieser Base. Entzint man die durch Reduction des Dinitrohydrochinons mit Zinnchlorür erhaltene farblose Lösung mit Schwefelwasserstoff, so tritt beim Abdampfen des Filtrats meist eine völlige Zersetzung des gebildeten Diamins ein. In letzter Zeit gelang es uns, das Diamidohydrochinon wenigstens in Form seines Chlorhydrats rein darzustellen.

Dinitrohydrochinon oder einfacher das Diacetylderivat desselben (dieses spaltet bei der Reduction die Acetylgruppen vollständig ab) wurde in ein erwärmtes Gemisch von Zinnchlorür, Salzsäure und Zinn eingetragen, und nach vollständiger Reduction die entstandene ziemlich farblose Lösung mit Salzsäuregas gesättigt.

Nach einigem Stehen krystallisirt das salzsaure Diamidohydrochinon in Gestalt farbloser Nadeln aus. Durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Füllen mit Salzsäure, wobei zur Verhinderung der Oxydation etwas Zinnchlorür zugegeben wurde, konnte dasselbe rein erhalten werden. Es wurde durch Abwaschen mit Salzsäure von anhaftendem Zinn befreit und über Schwefelsäure und Aetzkalk im Exsiccator getrocknet.

Die Analyse bestätigte die Formel:



	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	33.80	34.09	34.12	— pCt.
H	4.70	5.18	5.42	— „
Cl	33.33	—	—	33.03 „

Das Salz ist in Wasser äusserst leichtlöslich, schwerlöslich in concentrirter Salzsäure. Die aus demselben in Freiheit gesetzte Base färbt sich an der Luft durch Oxydation schnell dunkelbraun. Eine ähnliche Färbung bewirkten Oxydationsmittel wie Eisenchlorid oder Platinchlorid. Bisher gelang es nicht, ein gut charakterisirtes Oxydationsproduct daraus zu gewinnen. Ebenso wenig haben Versuche,

¹⁾ R. Nietzki, diese Berichte II, 470.

die Amidogruppen durch Hydroxyle zu ersetzen und so zum Tetraoxybenzol zu gelangen, bisher ein Resultat ergeben.

Erhitzt man das Salz mit Essigsäureanhydrid und essigsauem Natron, so findet eine heftige Reaction statt. Das mit Wasser verdünnte Product scheidet bei längerem Stehen, besonders wenn man die Flüssigkeit mit Aether schüttelt, einen krystallinischen Körper aus, welcher durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, je nach der Concentration der Flüssigkeit, in Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 216° erhalten wurde.

Die Substanz ist farblos, löst sich wenig in Wasser und Aether, leicht in Alkohol und Eisessig.

Die Analyse zeigte, dass hier ein Tetraacetylderivat des Diamidohydrochinons vorlag.

	Berechnet für	Gefunden			
	$C_6H_2(O_2C_2H_3O)_2(NHC_2H_3O)_2$	I.	II.	III.	
C	54.54	54.95	55.12	—	pCt.
H	5.19	5.67	5.66	—	»
N	9.09	—	—	9.18	»

Interessant ist das Verhalten des Körpers gegen Alkalien. Uebergiesst man ihn mit verdünnter Alkalilauge, Ammoniak oder Natriumcarbonatlösung, so geht er in Lösung, die Flüssigkeit färbt sich grün, und scheidet, wo sie mit Luft in Berührung kommt, gelbe schillernde Krystallnadeln aus. Durch Einblasen von Luft in die Flüssigkeit konnte eine reichliche Menge des entstehenden Oxydationsproductes erhalten werden.

Dieser Körper ist in den meisten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Er löst sich wenig in heissem Eisessig und krystallisirt daraus in mässiggoldähnlichen Blättchen, welche erst bei hoher Temperatur unter Zersetzung schmelzen.

Es lag die Vermuthung nahe, dass beim Auflösen des Tetraacetylderivats in Alkali die beiden an den Hydroxylen befindlichen Acetylgruppen verseift werden, dass diese Hydroxyle sich an der Luft oxydiren und ein Chinon von der Zusammensetzung: $C_6H_2(NHC_2H_3O)_2O_2$, mithin ein Diacetyldiamidochinon entsteht.

Obwohl wir die Substanz auf verschiedenen Wegen zu reinigen suchten, ergab die Analyse stets einen für obige Formel um ca. 2 pCt. zu hohen Kohlenstoffgehalt. Man hätte eine Anhydridisation zwischen zwei Molekülen der Substanz annehmen können, wenn für die Formel $C_{20}H_{18}N_4O_7$ nicht der Wasserstoffgehalt zu hoch und der Stickstoffgehalt zu niedrig gewesen wäre. Wir fanden im Mittel 56.0 pCt. Kohlenstoff, 5.1 pCt. Wasserstoff und 12.8 pCt. Stickstoff. Erstere Formel verlangt 54.06 pCt. Kohlenstoff, 4.5 pCt. Wasserstoff und 12.7 pCt. Stickstoff, Letztere 56.39 pCt. Kohlenstoff, 4.22 pCt. Wasserstoff, 13.14 pCt. Stickstoff. Dass die Bildung des Körpers im Sinne

der oben angedeuteten Reaction verläuft, beweist die Thatsache, dass derselbe durch Reductionsmittel, z. B. Zinnchlorür, in das Diacetyldiamidohydrochinon $C_6H_2(OH)_2(NHC_2H_3O)_2$ übergeführt wird, und dass er sich durch Oxydation des Letzteren wieder leicht darstellen lässt. Das Diacetyldiamidohydrochinon, welches mithin als das Hydrochinon des obigen Chinons aufgefasst werden muss, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, gegen 240^0 unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. Seine Analyse bestätigte die Formel $C_{10}H_{12}N_2O_4$.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	53.57	53.39	53.44	—	pCt.
H	5.36	6.13	5.58	—	»
N	12.50	—	—	12.34	»

Versetzt man die alkoholische Lösung des Körpers mit Eisenchlorid, so scheidet sich sofort das obige Chinon in schönen goldgelben Blättchen ab. Auch ein auf diesem Wege erhaltenes Product ergab bei der Analyse die oben erwähnten abweichenden Resultate.

Kocht man das Chinon mit concentrirter Salzsäure, so entstehen geringe Mengen einer in schwarzen Nadeln krystallisirenden Substanz, welche in allen Lösungsmitteln unlöslich ist und sich nicht reduciren lässt. Möglicherweise liegt hier das Chinondiimid $C_6H_2O_2(NH)_2$ vor.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Basel, Universitätslaboratorium.

472. Albert Küsel: Ueber die Constitution der Aniluvitoninsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 12. August.)

Die Aniluvitoninsäure wurde von Böttinger ¹⁾ als eine Methylchinolincarbonensäure aus Anilin und Brenztraubensäure erhalten. Die Eigenschaften derselben stimmten mit keiner bis dahin bekannten methylirten Chinolincarbonensäure überein; das durch Destillation des bromwasserstoffsäuren Salzes entstandene Methylchinolin war nicht genauer untersucht. Es war demnach die Frage nach der Constitution dieser Carbonensäure eine völlig offene.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 188, 336; 191, 321. Diese Berichte XIV, 90, 133; XVI, 2357.