

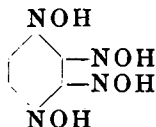
315. **R. Nietzki und Ludwig Schmidt:**
Ueber das benachbarte Tetramidobenzol.

(Eingegangen am 24. Juni.)

Das symmetrische Tetramidobenzol wurde vor etwa 2 Jahren von Nietzki und Hagenbach dargestellt, während die beiden anderen theoretisch möglichen Modificationen bis jetzt unbekannt geblieben waren.

Allerdings erhielten Nietzki und Hagenbach durch Reduction des Dinitrodiacetylparaphenylendiamins eine Anhydrobase, welche als Diäthylderivat des benachbarten Tetramidobenzols aufgestellt werden musste, doch konnten die beiden Aethylgruppen daraus in keiner Weise entfernt werden.

Das von H. Goldschmidt und Strauss durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Dinitrosoresorcin dargestellte Dichinoyltetroxim



musste bei der Reduction, falls dieselbe in normaler Weise verläuft, das benachbarte Tetramidobenzol liefern.

Mit freundlicher Genehmigung des Hrn. H. Goldschmidt haben wir diesen Versuch ausgeführt.

Zur Darstellung des Tetroxims bedienten wir uns des käuflichen Dinitrosoresorcins, welches gegenwärtig in grosser Reinheit in den Handel kommt und unter dem Namen Solidgrün oder Chlorine als beizenziehender Farbstoff Verwendung findet. Die käufliche Paste wurde, nachdem ihr Trockengehalt festgestellt war, mit verdünntem Alkohol angeschlemmt und unter Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge an salzsaurem Hydroxylamin so lange gekocht, bis alles in Lösung ging. Nach dem Verdünnen mit Wasser und etwa 24 stündigem Stehen hatte sich das Tetroxim in Form eines gelben krystallinischen Niederschlags abgeschieden.

Letzteres wurde gut ausgewaschen und noch feucht in saure Zinnchlorürlösung eingetragen. Für 50 g angewandten Dinitrosoresorcins bedienten wir uns einer Lösung von 200 g Zinnsalz in 300 g concentrirter Salzsäure. Das Eintragen muss sehr allmählich geschehen und namentlich jede Klumpenbildung, sowie eine zu starke Temperaturerhöhung vermieden werden. Sobald etwa die Hälfte der Substanz eingetragen ist, fügt man etwas metallisches Zinn hinzu um das gebildete Chlorid wieder zu reduciren. Die Abscheidung des Reductionsproductes bereitete anfangs einige Schwierigkeiten. Ein Zinndoppelsalz wollte nicht auskrystallisiren, und ein Abdampfen der durch

Schwefelwasserstoff entzintten Lösung bewirkte ein Verschmieren der Substanz.

Versetzt man die Reductionsflüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und darauf mit Alkohol, so scheidet sich ein sehr schwerlösliches Sulfat in nahezu farblosen Blättchen ab.

Das Salz ist in kaltem wie in heissem Wasser ausserordentlich schwerlöslich und lässt sich nicht direct umkrystallisiren. Es löst sich jedoch mit grosser Leichtigkeit in concentrirter Salzsäure, ohne sich beim Verdünnen mit Wasser aus dieser Lösung abzuscheiden. Eine vollständige Abscheidung erfolgt jedoch auf Zusatz von Weingeist. Die Analyse zeigte, dass hier ein zweisäuriges Sulfat des Tetramidobenzols von der Formel: $C_6H_2(NH_2)_4H_2SO_4$ vorlag.

| | Berechnet | Gefunden | | | | | | |
|--------------------------------|-----------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| | | I. | II. | III. | IV. | V. | IV. | |
| C | 30.50 | 30.19 | 30.31 | — | — | — | — | pCt. |
| H | 5.09 | 5.70 | 5.52 | — | — | — | — | » |
| N | 23.72 | — | — | 23.62 | 23.34 | — | — | » |
| H ₂ SO ₄ | 41.52 | — | — | — | — | 42.01 | 41.66 | » |

Versetzt man die salzsaure Lösung des Sulfats vor der Fällung durch Alkohol mit einem Schwefelsäureüberschuss, so wurde ein Salz mit bedeutend höherem Säuregehalt erhalten, doch gelang es weder das viersäurige noch das dreisäurige Salz festzustellen. Eine mikroskopische Untersuchung zeigte, dass das erhaltene Product ein Gemenge verschieden krystallisirender Salze war, welche theilweise schon durch Abwaschen mit Alkohol zersetzt wurden.

Das benachbarte Tetramidobenzol unterscheidet sich mithin von der symmetrischen Modification durch geringere Basicität. Letztere bildet ein viersäuriges Chlorhydrat und für gewöhnlich ein dreisäuriges Sulfat. Durch einen grossen Schwefelsäureüberschuss konnte auch ein viersäuriges Sulfat erhalten werden.

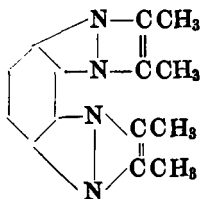
Die aus dem Sulfat abgeschiedene Base wird an der Luft sehr schnell durch Oxydation verändert. Die übrigen Salze der Base sind leicht löslich und konnten nicht in zur Analyse geeigneter Form erhalten werden. Das Pikrat bildet schöne, gelbe Blättchen. Es zersetzt sich jedoch beim Trocknen, vermuthlich unter theilweiser Reduction der Pikrinsäure.

Durch Oxydationsmittel werden die Tetramidobenzolsalze braun gefärbt, ohne dass sich, wie bei der symmetrischen Modification eine charakteristische Imidverbindung ausscheidet.

Als Orthoverbindung giebt es mit Diketonen die Azin- oder Chinoxalinreaction. Besonders schön ist das mit Diacetyl erhaltene Chinoxalin.

Versetzt man die salzsaure Lösung des Sulfats mit überschüssigem Diacetyl und erwärmt gelinde, so scheiden sich feine, goldgelbe Nadeln

aus, welche durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol rein erhalten werden konnten. Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz zeigte, dass hier ein Dichinoxalin von der Formel:



vorlag.

| | Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4$ | Gefunden | | pCt. |
|---|------------------------------------|----------|-------|------|
| | | I. | II. | |
| C | 70.59 | 70.35 | — | |
| H | 5.88 | 6.16 | — | › |
| N | 23.52 | — | 23.57 | › |

Der Körper schmilzt bei 218°.

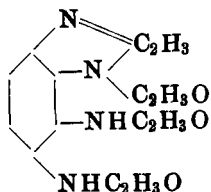
Mischt man das schwefelsaure Tetramidobenzol mit entwässertem Natriumacetat, und erwärmt mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, so geseht die Masse bald zu einem Brei von nadelförmigen Krystallen. Auf Zusatz von Wasser lösen sich diese wieder auf. Das Product wurde zur Entfernung der Essigsäure auf dem Wasserbade mehrmals unter Zusatz von Wasser zur Trockne verdampft, und der Rückstand dann mit heissem Alkohol ausgezogen.

Beim Erkalten dieses Auszuges scheiden sich lange, seiden-glänzende Nadeln ab, welche durch öfteres Umkrystallisiren farblos, und vom constanten Schmelzpunkt 260° erhalten wurden.

Die Analyse führte zu der Formel: $C_{14}H_{16}N_4O_4$.

| | Berechnet | Gefunden | | | pCt. |
|---|-----------|----------|-------|-------|------|
| | | I. | II. | III. | |
| C | 54.90 | 54.59 | 55.06 | — | |
| H | 5.88 | 6.45 | 6.29 | — | › |
| N | 18.30 | — | — | 18.59 | › |

Die Formel $C_{14}H_{16}N_4O_4$ würde einem Tetracetyltetramidobenzol $C_6H_2(NHC_2H_3O)_4$ entsprechen. Die weiter unten angegebenen Reactionen machen es jedoch unwahrscheinlich, dass der Körper ein Tetracetylderivat ist, es scheint hier vielmehr eine triacetylrte Aethenylbase vorzuliegen, welcher die Constructurformel



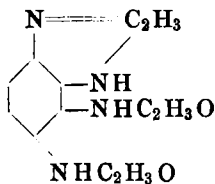
zukommt. Nach den gefundenen Zahlen müsste die Substanz ausserdem ein Molekül Wasser enthalten.

Dass der Körper kein einfaches Acetylderivat ist, geht schon aus seiner leichten Löslichkeit in verdünnten Säuren hervor. Versetzt man die Lösung in verdünnter Salzsäure mit Ammoniak, so scheiden sich nach kurzer Zeit farblose Nadeln aus. Schon das Aussehen derselben zeigt, dass die Substanz eine Veränderung erlitten hat. Der Schmelzpunkt ist auf 176° gesunken, und eine Analyse des aus heissem Wasser umkrystallisirten Körpers führte jetzt zu der Formel $C_{12}H_{14}N_4O_2$.

| | Berechnet | Gefunden | | |
|---|-----------|----------|-------|------|
| | | I. | II. | |
| C | 58.54 | 58.23 | — | pCt. |
| H | 5.69 | 6.29 | — | › |
| N | 22.35 | — | 22.25 | › |

Es war somit eine Acetylgruppe abgespalten und der Körper gleichzeitig wasserfrei geworden.

Der neuen Substanz musste die Constitutionsformel



zukommen. Wir hatten anfangs geglaubt, dass das ursprüngliche Acetylierungsproduct nichts anderes wäre als das Acetat der letzteren Base. Alsdann müsste es durch blosses Auflösen derselben in Essigsäure zu erhalten sein. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung nicht, der Körper liess sich jedoch leicht durch Erwärmen der bei 176° schmelzenden Base mit Essigsäureanhydrid darstellen, so dass die Annahme, dass hier ein krystallwasserhaltiges Acetylderivat vorliegt, wohl gerechtfertigt erscheint. Versetzt man die heisse wässrige Lösung der Base mit einer ebenfalls wässrigen Pikrinsäurelösung, so fällt ein in schönen gelben Nadeln krystallisirendes Pikrat aus, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_{14}N_4O_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ entsprach.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 45.47 | 45.73 pCt. |
| H | 3.57 | 4.00 › |

Löst man das Acetylierungsproduct des Tetramidobenzols, oder auch die daraus dargestellte, bei 176° schmelzende Base in verdünnter Schwefelsäure und verdampft auf dem Wasserbade, so scheidet Weingeist aus dem syrupartigen Rückstand farblose Nadeln eines Sulfats

ab. In Wasser ist dasselbe leicht löslich, und Ammoniak fällt jetzt aus dieser Lösung eine Base, welche farblose Nadeln bildet, aber mit keinem der beiden vorher beschriebenen Körper identisch ist. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 145°.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{10}N_4$, also zu der eines Diäthentyltetramidobenzols.

| | Berechnet | Gefunden | | pCt. |
|---|-----------|----------|-------|------|
| | | I. | II. | |
| C | 64.51 | 64.41 | — | |
| H | 5.37 | 5.82 | — | » |
| N | 30.10 | — | 30.01 | » |

Versetzt man die salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid, so scheidet sich ein in schönen gelben Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz aus, welchem, bei 130° getrocknet, die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}N_4(HCl)_2 Pt Cl_4$ zukommt.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Pt | 32.60 | 32.62 pCt. |

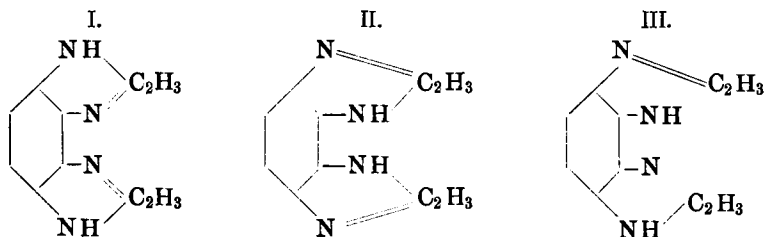
Pikrinsäure erzeugt ein in gelben Nadeln krystallisirendes zweisäuriges Pikrat.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| für $C_{10}H_{10}N_4(C_6H_2(NO_2)_3OH)_2$ | | |
| C | 40.99 | 41.20 pCt. |
| H | 2.48 | 2.80 » |

Durch Reduction des Diacetyldinitroparaphenyldiamins mit Zinnchlorür und Salzsäure erhielten Nietzki und Hagenbach ein Diäthentyltetramidobenzol, welchem nach allen vorliegenden Thatsachen die benachbarte Stellung zugeschrieben werden musste. Dasselbe ist von der letztbeschriebenen Base völlig verschieden. Diese schmilzt bei 145°, jene bei 210°.

Ausserdem zeichnet sich die früher beschriebene Diäthentylbase dadurch aus, dass sie sowohl im freien Zustande als in Form ihrer Salze ein nicht zu entfernendes Wassermolekül enthält.

Da die beiden, an die Aethenylgruppe gebundenen Stickstoffatome nicht gleichwerthig sind, so liessen sich hier Isomeriefälle im Sinne der nachstehenden Formeln annehmen:



Für den aus Dinitrodiacetylparaphenyldiamin dargestellten Körper ist wohl die Formel I die wahrscheinlichste, während für die Constitution der aus Tetramidobenzol erhaltenen wenig Anhaltspunkte vorliegen.

Basel. Universitätslaboratorium.

316. R. Nietzki und Friedrich Schmidt: Ueber Dioxychinon und einige Derivate desselben.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. Juni.)

Vor etwa einem Jahre¹⁾ haben wir durch Behandeln des Typkeschen Diimidoresorcins mit Alkalilauge ein Dioxychinon dargestellt, welches sich durch Reductionsmittel leicht in ein farbloses Tetraoxybenzol überführen liess. Der glatte Uebergang des Dioxychinons in Nitranilsäure zeigte, dass hier die symmetrische Modification vorlag, der Körper somit als die Muttersubstanz der sogenannten Anilsäuren angesehen werden musste. Die Widersprüche, in welchen diese Resultate zu den früher von K. Loewy²⁾ erhaltenen standen, sind kürzlich durch eine Arbeit von Böniger³⁾ aufgeklärt worden, und sowohl Dioxychinon als Tetraoxybenzol müssen als die einzigen bis jetzt bekannten Körper ihrer Zusammensetzung angesehen werden.

Wir haben inzwischen diese Arbeit fortgesetzt und namentlich unsere Ansicht über die Constitution der beschriebenen Körper durch Darstellung weiterer Derivate zu begründen gesucht.

Für die Darstellung des als Ausgangsmaterial dienenden symmetrischen Diamidoresorcins haben wir uns nicht mehr des von Typke angegebenen Verfahrens der Acetylierung und Nitrierung bedient. Wir benutzten die von v. Kostanecki beobachtete Bildung des Körpers aus den Disazoverbindungen des Resorcins. Das nach der Vorschrift von v. Kostanecki in beliebigen Mengen leicht zu bereitende symmetrische Resorcindisazobenzol wurde mit Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure reducirt und die erhaltene Lösung mit Alkohol und ziemlich

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2375.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2385.

³⁾ Diese Berichte XXII, 1284.