

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 Jahre<sup>1)</sup> 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. Loewy<sup>2)</sup> erhaltenen standen, sind kürzlich durch eine Arbeit von Böniger<sup>3)</sup> 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

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2375.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 2385.

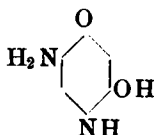
<sup>3)</sup> Diese Berichte XXII, 1284.

viel Schwefelsäure versetzt. Das nach einiger Zeit auskrystallisirende Sulfat wird durch Abwaschen mit Weingeist von schwefelsaurem Anilin und anhaftendem Zinn befreit und kann meist direct verarbeitet werden.

Da sich das Salz wegen seiner Schwerlöslichkeit schwierig umkrystallisiren lässt, wurde da, wo eine grössere Reinheit erwünscht war, folgendermaassen verfahren: man kocht mit einer eben ausreichenden Menge von Chlorbaryumlösung und führt es dadurch in das leichtlösliche Chlorhydrat über. Durch Zusatz von Schwefeläure und Alkohol zu der abfiltrirten Lösung wird alsdann das Sulfat in ziemlich reinem Zustande abgeschieden.

Für die Darstellung der Imidverbindung verfahren wir nach Typke's Angaben. Handelte es sich darum, den Körper besonders rein zu erhalten, so wurde das Sulfat unter Zusatz der äquivalenten Menge Natriumacetat mit Wasser erwärmt. Es geht dabei leicht in Lösung, und Letztere kann filtrirt werden. Durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak und Durchsaugen von Luft erhält man alsdann die Imidverbindung frei von mechanischen Verunreinigungen.

Der glatte Uebergang des Typke'schen Diimidoresorcins in Dioxychinon lässt nun die Vermuthung zu, dass dieser Körper kein wirkliches Diimid ist, sondern dass ihm die Constitutionsformel



zukommt. Da Typke den Stickstoffgehalt der Substanz nicht bestimmt hat, so vermutheten wir anfangs, dass bei der Oxydation des Diamidoresorcins bereits ein Ammoniakaustritt stattgefunden hätte und der Körper ein Amidooxychinon sei. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte jedoch die Typke'sche Formel:

	Berechnet	Gefunden
N	20.29	20.73 pCt.

Da wir das Dioxychinon mittlerweile in grösseren Mengen und im reineren Zustande erhalten haben, möchten wir die früher gegebene Beschreibung desselben in einigen Punkten ergänzen. Während sich der Körper im unreinen Zustande beim Kochen mit Wasser, Alkohol und Eisessig zersetzt, lässt sich die reine Substanz aus diesen Lösungsmitteln unverändert krystallisiren.

Die sicherste Reinigungsmethode bietet die Krystallisation des Kalium- oder Natriumsalzes. Man löst das rohe Salz in möglichst wenig Wasser, wobei eine Temperatur von mehr als 80° C. zu vermeiden ist, und versetzt die Lösung mit überschüssiger Alkalilauge.

Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operation konnte das Kaliumsalz in Form von langen rothen Nadeln erhalten werden, welche sich vom chloranilsauren Kalium nur durch die gelbstichigere Farbe unterscheiden.

Versetzt man die Lösung eines Dioxychinonsalzes mit einer alkalischen Lösung der genau berechneten Brommenge und säuert an, so entsteht ein rother Niederschlag von Bromanilsäure, welche sich in allen Eigenschaften mit der aus Bromanil dargestellten identisch zeigte.

#### Dianilidochinon.

Dioxychinon wird von warmem Anilin zunächst unverändert gelöst, bei stärkerem Erhitzen nimmt die Flüssigkeit eine dunkel rothbraune Färbung an, und schon bei geringer Abkühlung scheiden sich stahlblau glänzende Blättchen aus.

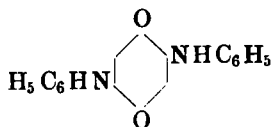
Der Körper wurde durch Abwaschen mit Alkohol von anhaftendem Anilin befreit. Er erwies sich in allen indifferenten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, löste sich jedoch ziemlich leicht in siedendem Anilin. Concentrirte Schwefelsäure nahm ihn mit violetter Farbe auf. Die Analyse führte zu der Formel:  $C_6H_2O_2(NHC_6H_5)_2$ .

	Berechnet	Gefunden
C	74.48	74.31 pCt.
H	4.83	5.10 »
N	9.65	9.81 »

Der Körper besitzt somit die Zusammensetzung der schon vor längerer Zeit von A. W. Hofmann durch Einwirkung von Anilin auf Chinon dargestellten Substanz, welche unter dem Namen Chinondi-anilid oder Dianilidochinon bekannt ist. Wir haben nun den letzteren Körper nach Hofmann's Angaben dargestellt und eine genaue Vergleichung liess die Substanzen als identisch erkennen! Beide zeigten denselben, allerdings oberhalb der Thermometergrenze liegenden Schmelzpunkt, ebenso dieselbe Krystallform und ihre Schwefelsäurelösungen zeigten genau die gleichen Farbennüancen.

Die Bildung der Substanz aus Chinon beweist, dass die Chinonsauerstoffatome intact bleiben, es müssen somit bei der Einwirkung von Anilin auf Dioxychinon die Hydroxylgruppen durch Reste des Ersteren ersetzt werden.

Dadurch kennzeichnet sich das Dianilidochinon als Paraderivat und die ihm zukommende Constitutionsformel ist die Folgende:

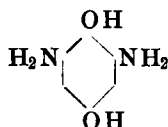


## Diamidohydrochinon.

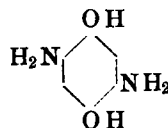
Durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf fein zertheiltes Dioxychinon stellten wir das Dioxim dieses Körpers dar (l. c.). Durch Reduction mit saurer Zinnchlorürlösung wird dasselbe leicht und glatt in die entsprechende Amidoverbindung umgewandelt. Man trägt zweckmässig das noch feuchte Dioxim in die Lösung von Zinnchlorür in 2 Theilen concentrirter Salzsäure allmählich ein und erwärmt schliesslich auf dem Wasserbade. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die Flüssigkeit lässt sich der gebildete Amidokörper in Form des zinnfreien Chlorhydrats fast völlig abscheiden. Versetzt man die Lösung desselben mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich ein schwerlöslicher, in schönen, farblosen Nadeln krystallisirendes Sulfat aus. Die Analyse dieses Salzes zeigte, dass hier das erwartete Diamidohydrochinon entstanden war.

	Berechnet	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	
für $C_6(OH)_2(NH_2)_2H_2SO_4$						
C	30.25	30.98	30.60	—	—	pCt.
H	4.20	4.50	4.60	—	—	»
N	11.77	—	—	11.90	—	»
$H_2SO_4$	41.18	—	—	—	41.39	»

Nietzki und Preusser<sup>1)</sup> stellten vor einiger Zeit ein Diamidohydrochinon durch Reduction des Nitrohydrochinons dar, welchem sie die unsymmetrische Constitution:



zuschrieben. Der vorliegenden Substanz konnte nur die symmetrische Formel:



zukommen. In der That zeigten sich beide Körper als völlig von einander verschieden. Das aus Dioxychinondioxim erhaltene Product geht durch oxydirende Agentien leicht in schwerlösliche, schön krystallisirende Oxydationsproducte über, während der aus Dinitrohydrochinon dargestellten Modification diese Eigenschaft völlig abgeht. Die betreffende Substanz erhält man sowohl durch Zusatz von Eisenchlorid zu der Lösung eines Salzes, als auch durch Einwirkung des Luftsaurestoffes auf die ammoniakalische Lösung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3137.

Der Körper bildet rothe violettschimmernde Nadeln, welche dem Diimidoresorcin von Typke sehr ähnlich sehen. In concentrirten Säuren ist es mit rothvioletter Farbe löslich.

Die Analyse zeigte, dass der Körper zwei Wasserstoffatome weniger enthielt als das Diamidohydrochinon:

	Ber. für $C_6H_6N_2O_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	52.18	52.05	—	
H	4.35	4.50	—	›
N	20.29	—	20.10	›

Ob hier ein Diamidochinon oder ein Diimidohydrochinon vorliegt, muss vorläufig noch unentschieden bleiben. Erwärmt man das salzsaure oder schwefelsaure Diamidohydrochinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so entsteht ein farbloser in schönen bei  $225^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisirender Körper, welcher, wie die Analyse zeigte, ein Tetracetylderivat ist.

	Berechnet für $C_6H_2(OC_2H_3O)_2(NHC_2H_3O)_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	54.54	54.52	—	
H	5.20	5.21	—	›
N	9.09	—	9.48	›

Wie Nietzki und Preusser zeigten, geht das Tetracetylderivat des unsymmetrischen Diamidohydrochinons bei der Behandlung mit Alkali und Luft mit grosser Leichtigkeit in ein Diacetyldiamidochinon über, welches sich aus der alkalischen Lösung in Gestalt von charakteristischen goldgelben Blättchen ausscheidet.

Das vorliegende Acetylderivat zeigte unter denselben Umständen keine ähnliche Reaction. Erwärmt man die Substanz mit überschüssiger Sodalösung, so löst sie sich auf, aber beim Stehen an der Luft scheidet sich nichts ab. Säuert man an, und fügt Eisenchlorid hinzu, so fallen schmale, goldgelbe Blättchen aus. Der entstandene Körper lässt sich aus Weingeist leicht umkrystallisiren, man erhält ihn daraus in schönen, beim Trocknen verwitternden Blättchen. Die Analyse gab jedoch nicht das erwartete Resultat. Sie zeigte, dass hier ein Stickstoffatom ausgetreten und durch Sauerstoff ersetzt worden war.

Die Zusammensetzung der Substanz entsprach der Formel:  $C_6H_2(NHC_2H_3O)O_2 \cdot OH$ , mithin einem Acetylamidooxychinon.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	53.04	53.23	—	
H	3.87	4.25	—	›
N	7.73	—	7.85	›

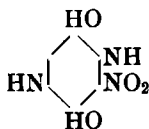
Der Körper besitzt, wie durch Anwesenheit eines Hydroxyls erklärlich, schwach saure Eigenschaften. Er schmilzt bei 170° und sublimirt bei höherer Temperatur unzersetzt.

### Nitrodiimidohydrochinon und Triamidohydrochinon.

Diamidohydrochinon sowie das daraus entstehende Imid, lassen sich durch gemässigte Einwirkung von Salpetersäure in ein, in gelben Nadeln krystallisirendes Nitroderivat überführen. Für die Darstellung des Körpers erwies sich folgendes Verfahren als zweckmässig:

Man suspendirt 1 Theil schwefelsaures Diamidohydrochinon in 8 Theilen Eisessig und fügt 1 Theil gewöhnlicher Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht hinzu. Sobald die Reaction, welche sich durch Gelbfärbung und schwache Entwicklung rother Dämpfe anzeigt, beginnt, mässigt man dieselbe durch Kühlen. Das Diamidohydrochinonsulfat löst sich allmählich zu einer gelben Flüssigkeit, und nach einiger Zeit scheiden sich orangefarbene Nadeln aus, welche sich durch Zusatz von Wasser noch vermehren.

Aus Alkohol krystallisirt die Substanz in kleinen orangerothern Nadeln oder in kurzen, dicken Prismen, welche eine hellere Farbe besitzen. Die Analyse zeigte, dass hier eine Nitrogruppe eingetreten und gleichzeitig zwei Wasserstoffatome durch Oxydation entfernt waren. Es war somit das Nitroderivat des durch Oxydation des Diamidohydrochinon entstehenden Imidkörpers. Die Beständigkeit der Substanz gegen Salpetersäure und salpetrige Säure macht das Vorhandensein freier Amidogruppen unwahrscheinlich. Es ist daher die nachstehende Constitutionsformel wohl die wahrscheinlichste:



Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	39.34	39.30	39.73	— pCt.
H	2.73	3.43	3.31	— „
N	22.95	22.95	—	23.29 „

Da der Körper sich auch aus dem Oxydationsproduct des Diamidohydrochinons durch Einwirkung von Salpetersäure bildet, so ist es wohl richtiger letztere Substanz für ein Diimidohydrochinon, als für ein Diamidochinon zu halten, eine Auffassung, welche durch das Fehlen basischer Eigenschaften gestützt wird.

Das umkrystallisirte Nitrodiimidohydrochinon wird durch Zinnchlorür und Salzsäure nur schwierig reducirt. Am besten gelingt die Reduction, wenn man das Product im fein zertheiltem Zustande, wie

man es bei der Darstellung erhält und noch feucht verarbeitet. Aus der zinnhaltigen Lösung liess sich durch Salzsäure nichts abscheiden, versetzt man dieselbe jedoch mit Alkohol und fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu, so krystallisiren farblose Nadeln eines Sulfats aus. Durch mehrmaliges Auflösen in Wasser und vorsichtiges Abscheiden durch Alkohol unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, liess sich dasselbe rein erhalten. Die Analyse zeigte, dass hier das normale Sulfat des Triamidohydrochinons von der Formel:  $[C_6H(NH_2)_3(OH)_2]_2(H_2SO_4)_3$  vorlag.

	Berechnet	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	23.84	23.66	—	—	
H	3.97	4.07	—	—	›
N	13.98	—	13.76	—	›
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	48.67	—	—	48.76	›

Durch Einwirkung von Eisenchlorid sowie von Luft in ammoniakalischer Lösung scheidet sich aus den Salzen des Triamidohydrochinons ein in rothen Nadeln krystallisirender Imidkörper ab, auf dessen Untersuchung wir jedoch wegen Mangels an Material verzichten mussten.

Mit Orthodiketonen condensirt sich das Triamidohydrochinon zu Azinen.

#### Nitrodioxychinon.

Erwärmt man das oben beschriebene Nitrodiimidohydrochinon mit verdünnter Kalilauge, so geht es unter Ammoniakabspaltung in Lösung und beim Erkalten scheiden sich kleine orangegelbe Nadeln aus. Der Körper hat sich als Dikaliumsalz des Nitrodioxychinons erwiesen.

Da das Nitrodiimidohydrochinon zu den nicht leicht zu beschaffenden Körpern gehört, haben wir uns nach einem anderen Ausgangsmaterial für die Darstellung des Nitrodioxychinons umgesehen.

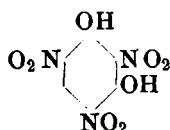
Das symmetrische Diamidoresorcine zeigt gegen Salpetersäure ein ganz ähnliches Verhalten, wie das Diamidohydrochinon. Suspendirt man 1 Theil seines Sulfats in 6—8 Theilen Eisessig und fügt 1 Theil gewöhnlicher Salpetersäure hinzu, so tritt nach einiger Zeit eine Reaction ein, welche durch Kühlung zu mässigen ist. Es scheidet sich eine in dunkelgelben Nadeln krystallisirende Substanz aus, welche dem Nitrodiimidohydrochinon sehr ähnlich ist, sich von diesem jedoch durch noch geringere Löslichkeit in Alkohol unterscheidet. Der Schmelzpunkt war bei beiden Körpern nicht bestimmbar. Die Analyse zeigte, dass hier ein dem Nitrodiimidohydrochinon isomerer Körper vorlag.

Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		Gefunden	
		I.	II.
C	39.34	38.5	— pCt.
H	2.73	3.36	— »
N	22.95	—	23.17 »

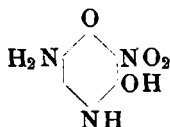
Die Stellung der Nitrogruppe in einem Nitrodiimidoresorcin ist von vorn herein nicht ersichtlich, da hier die Möglichkeit zweier isomerer Modificationen vorliegt.

Unterwirft man die Verbindung der Reduction mit Zinnchlorür, so entsteht ein Diamidoresorcin, welches durch Oxydationsmittel in ein schön krystallisirendes Imid übergeführt wurde. Sowohl das Chlorhydrat des Triamidoresorcins als das Oxydationsproduct liessen sich von den aus der Styphninsäure dargestellten Körpern gleicher Zusammensetzung nicht unterscheiden, so dass die Annahme einer Identität mit diesen wohl gerechtfertigt erscheint.

Da der Styphninsäure unzweifelhaft die Constitution:



zukommt, so muss dem vorliegenden Körper die nachstehende Formel zuertheilt werden:



Erwärmt man das Nitrodiimidoresorcin<sup>1)</sup> mit 10—15 Theilen 10procentiger Kalilauge, so geht es unter Ammoniakentwicklung in Lösung, und beim Erkalten scheiden sich, namentlich auf Zusatz überschüssiger Kalilauge orangegelbe, sternförmig gruppirte Nadeln von Nitrodioxychinonkalium aus. Die Reaction geht viel leichter von statten als bei der Darstellung des Dioxychinons, und eine Zersetzung durch zu langes und zu starkes Erhitzen ist hier viel weniger zu befürchten.

Das Salz zeigt einige Aehnlichkeit mit dem nitransilsauren Kalium, von welchem es sich durch den Mindergehalt einer Nitrogruppe unterscheidet, es ist jedoch in Wasser sehr viel leichter löslich als dieses. Aus der Lösung lässt es sich sowohl durch Kalilauge als durch Alkohol abscheiden.

<sup>1)</sup> Obwohl dieser Name nach obiger Auffassung als Chinonimid nicht gerechtfertigt ist, wollen wir ihn doch aus praktischen Gründen beibehalten.



Die Analyse bestätigte die Formel  $C_6H(OK)_2O_2NO_2$ .

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	27.59	27.52	—	—	pCt.
H	0.39	0.92	—	—	›
N	5.36	—	5.47	—	›
K	29.88	—	—	30.14	›

Mit Chlorbaryum sowie mit Silbernitrat giebt die Lösung des Salzes krystallinische gelbe Niederschläge des entsprechenden Baryum- und Silbersalzes.

Das freie Nitrodioxychinon lässt sich durch Säuren aus dem Kaliumsalz nicht abscheiden. Durch Zersetzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure und Verdunsten der Lösung erhielt man es in Gestalt von goldgelben, in Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln.

#### Amidotetraoxybenzol.

Reducirt man das Nitrodioxychinon mit Zinnchlorür und Salzsäure, so scheidet die erhaltene Lösung auf Zusatz concentrirter Salzsäure silberglänzende, flache Nadeln eines Chlorhydrats ab, welches durch wiederholtes Lösen in Wasser und Ausfällen mit Salzsäure zinnfrei erhalten wurde. Für die Analyse wurde die Substanz im Exsiccator über Kalk getrocknet. Diese zeigte, dass hier das Chlorhydrat des Amidotetraoxybenzols von der Formel  $C_6H.NH_2.(OH)_4 + H_2O$  vorlag.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	34.06	34.13	—	—	pCt.
H	4.73	5.03	—	—	›
N	6.62	—	6.40	—	›
Cl	16.86	—	—	16.86	›

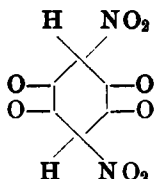
Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht der Körper in ein Pentaacetylderivat über, welches aus Alkohol in schönen, farblosen Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei  $242^\circ$  unter Zersetzung.

für $C_6H(NHC_2H_3O)(OC_2H_3O)_4$	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	52.32	52.20	—	pCt.
H	4.60	4.93	—	›
N	3.82	—	3.84	›

Alle Versuche, das Amidotetraoxybenzol in das Pentaoxybenzol überzuführen, schlugen bis jetzt fehl. Die mit Alkalilauge versetzte Lösung des Salzes färbte sich an der Luft schön blau. Beim Erwärmen trat Ammoniakentwicklung, aber gleichzeitig völlige Zer-

setzung ein. Auch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr führte bis jetzt nicht zum Ziel.

In einer unlängst erschienenen Publication über die Nitranilsäure spricht Nef<sup>1)</sup> die Ansicht aus, dass dieser Körper kein wahres Dioxychinonderivat, sondern ein Dihydrür des Dichinoyls von der Constitution



sei. Entspricht diese Auffassung den Thatsachen, so liegt kein Grund vor, für das Dioxychinon sowie die Chlor- und Bromanilinsäure eine andere Constitution anzunehmen.

Weder Dioxychinon noch Nitranilsäure konnten bis jetzt acetyliert werden. Die Aetherification gelingt bei der Nitranilsäure nicht, bei dem Dioxychinon nur schwierig, doch scheint es immerhin gewagt, daraus auf die Abwesenheit von Hydroxylen schliessen zu wollen.

Gegen die Nef'sche Auffassung spricht vor allem die Thatsache, dass weder Nitranilsäure noch einer der anderen hier in Frage kommenden Körper auf Orthodiamine unter Bildung von Azinen reagirt. Die hier entstehenden krystallinischen Verbindungen haben sich vielmehr als einfache Diaminsalze erwiesen. Ausserdem erleiden alle wahren Dichinoyle, wie die Rhodizonsäure und die Leukonsäure unter dem Einfluss von Alkalien eine Abspaltung von Kohlenstoff. Das Dioxychinon wird nun zwar durch Kochen mit Alkalilauge zersetzt, es findet dabei jedoch ein gänzlicher Zerfall des Moleküls statt, während Chlor-, Brom- und Nitranilsäure gegen Alkalien ausserordentlich beständig sind.

Basel. Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Americ. Chem. Journ. 11, 17.