

183. R. Nietzki und F. Rechberg: Ueber Diamidohydrochinonäther und Dioxychinonäther.

(Eingegangen am 28. April.)

Vor etwa 10 Jahren hat der Eine von uns<sup>1)</sup> zwei Dinitroderivate beschrieben, welche sich bei der Behandlung des Diäthylhydrochinons mit Salpetersäure bilden, und durch ihre ungleiche Löslichkeit in Eisessig, Alkohol oder Essigäther getrennt werden konnten.

Die in obigen Lösungsmitteln leichter lösliche Modification, welche den Schmelzpunkt 130° zeigte und mit  $\alpha$  bezeichnet wurde, gab bei der Reduction ein Diamin, dessen leichter Uebergang in eine Azimido-Verbindung auf die Orthostellung beider Amido- bzw. Nitrogruppen schliessen liess.

Für die Constitution der zweiten, mit  $\beta$  bezeichneten Dinitroverbindung (Schmelzpunkt 176°) lagen bis jetzt keine Anhaltspunkte vor.

Wir haben daher zur Ausfüllung dieser Lücke die Untersuchung der Dinitrohydrochinonäther und der bis jetzt nur sehr flüchtig studirten Diamidoverbindungen wieder aufgenommen.

Zur Reduction der Dinitrokörper bedienten wir uns eines Gemisches von Zinnchlorür, concentrirter Salzsäure und Alkohol.

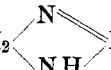
In die auf dem Wasserbade erwärmte Mischung wurde der Nitrokörper nach und nach eingetragen, und von Zeit zu Zeit etwas metallisches Zinn hinzugegeben.

Nach vollendeter Reduction wurde in die etwas eingedampfte Flüssigkeit Salzsäuregas eingeleitet. Nach dem Erkalten krystallisirten farblose Zinndoppelsalze aus, welche durch Schwefelwasserstoff entzint, und in die Chlorhydrate übergeführt werden.

Im Laufe der Untersuchung hat es sich gezeigt, dass es zwar gelingt, das schwieriger lösliche  $\beta$ -Dinitrodiäthylhydrochinon frei von der  $\alpha$ -Verbindung zu erhalten, dass aber letztere stets mit der  $\beta$ -Verbindung verunreinigt ist. Dasselbe gilt nun für die daraus erhaltenen Diamine. Da aber beide ihre typischen Reactionen zeigen, so konnten für die Darstellung der unten beschriebenen Derivate auch weniger reine Producte benutzt werden.

$\alpha$ -Diamido-Diäthylhydrochinon.

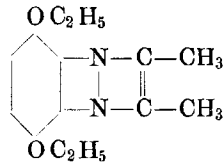
Das Chlorhydrat wurde in langen, an der Luft sich etwas grau färbenden Nadeln erhalten. Die Base ist an der Luft leicht oxydirbar.

Durch salpetrige Säure geht der Körper leicht in das früher von dem Einen von uns beschriebene Azimid:  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2$   über.

<sup>1)</sup> R. Nietzki, Diese Berichte XII, 38; Ann. Chem. Pharm. 215, 149.

Ein weiterer Beweis für die Orthostellung wurde durch Darstellung verschiedener Azine beigebracht, welche sich bei der Einwirkung von Orthodiketonen leicht und glatt bilden.

Versetzt man die wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Diacetyl, so entsteht, namentlich bei gelindem Erwärmen, ein aus feinen gelben Nadeln bestehender Niederschlag. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser konnte der entstandene Körper leicht rein erhalten werden. Er bildet so lange gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 127°. Die Analyse bestätigte die erwartete Formel:



Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Gefunden	
C	68.29	67.97	— pCt.
H	7.32	7.75	— »
N	11.38	—	11.74 »

Der Körper kann als Diäthoxyl-Dimethylchinoxalin bezeichnet werden.

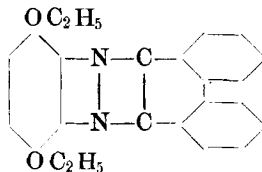
Ebenso konnte mit Benzil ein Diäthoxyl-Diphenylchinoxalin erhalten werden. Das Chlorhydrat wurde zu diesem Zweck unter Zusatz von essigsaurem Natrium in Alkohol gelöst und eine heisse alkoholische Lösung von Benzil hinzugefügt. Das Chinoxalin schied sich beim Erkalten in Form von gelben glänzenden Nadeln aus, welche nach mehrmaliger Krystallisation aus heissem Alkohol bei 163° schmelzen.

Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe.

Ber. für C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Gefunden	
C	77.89	77.84	— pCt.
H	5.95	7.03	— »
N	7.57	—	8.02 »

Das mit Phenanthrenchinon in Eisessiglösung erhaltene Azin krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in grünlich gelben, ziemlich schwerlöslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 260°.

Seiner Darstellung zu Folge muss dem Körper die Constitution



zukommen.

Die Analyse bestätigte die dieser Annahme entsprechende Formel:  
 $C_{24}H_{20}N_2O_2$ .

	Berechnet	Gefunden		
C	78.26	77.80	—	pCt.
H	5.44	5.95	—	»
N	7.61	—	7.87	»

Durch Oxydation des Orthodiamins mit Eisenchlorid konnte ein Azin, wie dieses aus dem Orthophenylendiamin leicht entsteht, nicht erhalten werden, doch ist dieses vielleicht dem Umstande zuzuschreiben, dass sich die Orthoverbindung von der Paraverbindung, wie schon oben bemerkt, nicht völlig trennen lässt, und letztere hier mit in Reaction tritt. Eisenchlorid bewirkte die Ausscheidung einer dunkelgrünen flockigen Substanz.

#### $\beta$ -Diamidodiäthylhydrochinon.

Da das  $\beta$ -Dinitrodiäthylhydrochinon durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Essigäther leicht frei von der  $\alpha$ -Verbindung zu erhalten ist, so konnte auch das entsprechende Diamin leicht rein dargestellt werden. Aber auch aus einem Gemenge beider Körper lässt sich das  $\beta$ -Diamin in Form seines in Alkohol schwerlöslichen Sulfats abscheiden. Man versetzt zu diesem Zweck eine möglichst concentrirte wässrige Lösung der beiden Chlorhydrate mit überschüssiger Schwefelsäure und fügt reichlich Weingeist hinzu. Das Sulfat der  $\beta$ -Verbindung scheidet sich in farblosen Nadeln ab, und kann mit verdünntem Alkohol ohne Verlust ausgewaschen werden. Von den Reactionen des  $\beta$ -Diamins zog namentlich das Verhalten gegen Oxydationsmittel unsere Aufmerksamkeit auf sich. Versetzt man eine wässrige Lösung des Chlorhydrats oder Sulfats mit Eisenchlorid, so färbt sich dieselbe vorübergehend grün und nach einigem Stehen scheidet sich eine in hellgelben Blättchen krystallisirende Substanz aus.

Das entstandene Oxydationsproduct löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und kann durch Krystallisation aus letzterem Lösungsmittel in Form von schwefelgelben bei  $183^\circ$  schmelzenden Blättchen erhalten werden.

Beim Erhitzen sublimirt der Körper theilweise unzersetzt unter Verbreitung eines etwas an Vanille erinnernden Geruchs. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit rother Farbe.

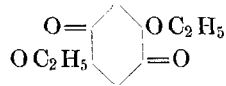
Die Analyse ergab die Abwesenheit von Stickstoff und führte zu der Formel:  $C_{10}H_{12}O_4$ .

	Berechnet	Gefunden	
C	61.22	60.88	61.56 pCt. <sup>1)</sup>
H	6.12	6.89	6.09 »

<sup>1)</sup> Die Analyse I wurde mit Bleichromat, II im offenen Rohr mit Sauerstoff ausgeführt.

Erhitzt man die Substanz mit verdünnter Kalilauge, so geht sie mit schwach rother Farbe in Lösung, und auf Zusatz von Säure fallen gelbe an den Rändern gezackte Nadeln aus, welche beim Erhitzen sublimiren, ohne vorher zu schmelzen. Der hier gebildete Körper hat sich in jeder Hinsicht mit dem von Nietzki und Schmidt aus Diimidoresorcin dargestellten symmetrischen Dioxychinon als identisch erwiesen.

Das Oxydationsproduct des Diamidodiäthylhydrochinons ist somit der Diäthyläther des Dioxychinons, welchem die nachstehende Constitutionsformel zukommen muss:



Damit ist nun auch die Constitution des  $\beta$ -Diamidodiäthylhydrochinons festgestellt. Dieses muss beide Amidogruppen in der Parastellung zu einander enthalten, und sein Uebergang in den Dioxychinonäther erfolgt genau in derselben Weise, wie der des Paraphenylendiamins in das gewöhnliche Chinon.

#### Diäthyltetroxybenzol.

Das oben beschriebene Diäthylidioxychinon wird von schwefliger Säure nicht angegriffen, Zinnchlorür und Salzsäure führt es dagegen leicht in einen farblosen Körper über, welcher aus heissem Wasser in hübschen, bei  $138^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt. Durch Oxydationsmittel wird der Körper leicht in den Dioxychinondiäthyläther zurückverwandelt.

Es war somit zu vermuthen, dass hier das entsprechende Hydrochinon, der Tetroxybenzoldiäthyläther, vorlag, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$	Gefunden
C 60.60	60.36 pCt.
H 7.07	7.54 »

Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht der Körper leicht in ein in farblosen, bei  $148^\circ$  schmelzenden Blättchen krystallisirendes Diacetylderivat über.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$	Gefunden
C 59.57	59.41 pCt.
H 6.38	7.08 »

#### Tetraäthyltetroxybenzol.

Zur vollständigen Aethylirung wurde das Diäthyltetroxybenzol mit der berechneten Menge Natriumalkoholat und Brom oder Jodäthyl in alkoholischer Lösung einige Stunden im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  erhitzt.

Beim Eingiessen des Röhreninhalts in Wasser scheiden sich farblose Blättchen ab, welche durch Abwaschen mit verdünnter Alkalilauge oder Ammoniak von unverändertem Diäthyläther befreit wurden. Durch Krystallisation aus heissem verdünnten Alkohol wurde das Tetraäthyltetraoxybenzol rein erhalten. Dasselbe bildet farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt  $143^{\circ}$ . Der Körper sublimirt sehr leicht, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und besitzt einen eigenthümlichen anisartigen Geruch, welcher an den des Diäthylhydrochinons erinnert.

	Ber. für $C_{14}H_{22}O_4$	Gefunden
C	66.14	65.78 pCt.
H	8.66	9.04 »

#### Dioxim des Diäthylhydrochinons.

Versetzt man eine heisse wässrige Lösung von Diäthylhydrochinon mit einer concentrirten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, so trübt sich die Flüssigkeit und nach einiger Zeit scheidet sich ein gelblich weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Der entstandene Körper ist in allen indifferenten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Auf eine weitere Reinigung musste daher verzichtet, und der Körper für die Analyse aus ganz reinem Material dargestellt werden.

Diese führte zu der Formel eines Diäthylhydrochinondioxims:  $(C_2H_5O)_2C_6H_2(NO_2)_2$ .

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_4N_2$	Gefunden
C	53.10	52.96 — pCt.
H	6.20	6.51 — »
N	12.30	— 12.43 »

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt über  $300^{\circ}$  C.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird das Dioxim leicht reducirt. Dabei wurde das Zinndoppelsalz einer Base erhalten, welche sich mit dem  $\beta$ -Diamidodiäthylhydrochinon völlig identisch erwies. Durch Oxydation mit Eisenchlorid konnte daraus wieder das Diäthylhydrochinon gewonnen werden.

#### Derivate des Dimethylhydrochinons.

Die Nitrirung des Dimethylhydrochinons ist vor längerer Zeit von Habermann<sup>1)</sup> ausgeführt worden. Auffallend ist dabei, dass dieser Chemiker ein einheitliches Dinitrodimethylhydrochinon erhalten haben will, während aus dem Diäthylhydrochinon stets zwei isomere Verbindungen entstehen. Das Dinitrodimethylhydrochinon schmilzt nach Habermann bei  $170^{\circ}$ . Karioff<sup>2)</sup> hat es später zu einem Diamidodimethylhydrochinon reducirt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1037.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 1676.

Wir haben Dimethylhydrochinon nach den Angaben von Habermann nitriert. Vortheilhafter erwies es sich hier, ebenso wie beim Diäthyläther, zunächst die Mononitroverbindung darzustellen. Diese wurde in der fünffachen Menge Eisessig suspendirt und unter Köhlen mit dem etwa gleichen Volum Salpetersäure von 1.48 spec. Gew. versetzt. Man erhielt so den Dinitrokörper in nahezu theoretischer Ausbeute.

Es zeigte sich nun, dass sich das Habermann'sche Dinitrodimethylhydrochinon durch partielle Krystallisation, am besten aus Essigäther, ebenfalls in zwei Antheile zerlegen lässt, von denen der leichter lösliche bei  $177^{\circ}$ , der schwerer lösliche bei  $202^{\circ}$  schmilzt. Es gelingt hier jedoch, wenn die Nitrirung in der Kälte vollzogen wird, den zweiten Körper in bei weitem vorwiegender Menge zu erhalten.

Es geht daraus hervor, dass die von Karioff durch Reduction der Dinitroverbindung erhaltene Base ebenfalls keine einheitliche Substanz gewesen ist.

Karioff reducirte in Eisessiglösung mit metallischem Zinn und giebt an, dass dabei zur Vervollständigung der Reduction 8 Tage nöthig sind.

Auch hier vollzieht sich die Reduction leicht und glatt beim Erwärmen mit Zinnchlorid und Salzsäure, besonders wenn man dem Gemisch reichlich Alkohol zusetzt.

Der bei  $177^{\circ}$  schmelzende Nitrokörper giebt ein Reductionsproduct, welches alle Eigenschaften eines Orthodiamins zeigt. Mit Diacetyl, Benzil oder Phenanthrenchinon geht es leicht die Azin- oder Chinoxalincondensationen ein. Die bei  $202^{\circ}$  schmelzende Substanz ergiebt bei der Reduction ein Diamin, welches sich dem  $\beta$ -Diamidodiäthylhydrochinon durchaus analog verhält, mithin als Paradiamin angesehen werden muss.

Durch Oxydation mit Eisenchlorid geht diese Base glatt in Dimethyldioxychinon über.

Nietzki und Schmidt stellten ein Dimethyldioxychinon durch Behandeln von Dioxychinonsilber mit Jodmethyl dar. Diese Reaction verläuft ziemlich schwierig, und die Ausbeute an der Dimethylverbindung, welche durch ihre Unlöslichkeit in verdünntem Alkali von dem Monomethyläther und regenerirtem Dioxychinon getrennt werden konnte, war ausserordentlich gering. Der nach letzterem Verfahren dargestellte Körper konnte deshalb bisher nicht analysirt werden.

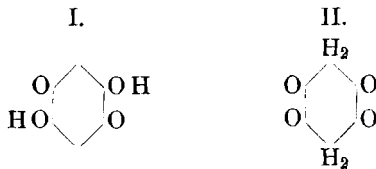
Eine directe Vergleichung bewies jedoch die völlige Identität der nach beiden Methoden erhaltenen Substanzen. Beide wurden durch Reduction in dieselbe, bei  $166^{\circ}$  schmelzende Hydroverbindung übergeführt und zeigten in Krystallform, Schwefelsäurereaction etc. völlige Uebereinstimmung. Der Schmelzpunkt des Dimethyldioxychinons selbst

ist nicht mit Sicherheit bestimmbar, da die Substanz bei etwa 220° sich unter theilweiser Verkohlung zersetzt.

Die Analyse des aus Diamidodimethylhydrochinon dargestellten Körpers bestätigte die Formel:  $C_6H_2O_2(OCH_3)_2$ .

	Ber. für $C_6H_8O_4$	Gefunden
C	57.14	57.20 pCt.
H	4.76	4.91 »

Diese Thatsache ist nun insofern von theoretischem Interesse, als sie einen sicheren Beweis für die von verschiedenen Chemikern angezweifelte Gegenwart von Hydroxylen im Dioxychinon und seinen Substitutionsproducten liefert. Würde die zweite der tautomeren Formeln



den Thatsachen entsprechen, das Dioxychinon somit als Dichinoyldihydrür (oder Diketoexamethylen) aufzufassen sein, so wäre ja an sich die Möglichkeit einer Aetherification so wenig ausgeschlossen, wie die Bildung von Salzen.

Der auf directem Wege erhaltene Dimethyläther aber müsste verschieden sein von dem aus Diamidodimethylhydrochinon dargestellten, denn letzteres enthält ohne Zweifel die Methoxygruppen.

Die Identität beider Körper aber lässt sich nur mit der Formel I, der eines wahren Dioxychinons, in Einklang bringen.

Das Dimethyldioxychinon lässt sich ebenso wie die Aethylverbindung, durch Zinnchlorür und Salzsäure leicht reduciren. Die erhaltene Hydroverbindung bildet farblose, glänzende, bei 166° schmelzende Blättchen, deren Analyse die Formel  $(C_6(OCH_3)_2(OH)_2H_2)$  bestätigte.

	Ber. für $C_8H_{10}O_4$	Gefunden
C	56.47	56.34 pCt.
H	5.88	6.4 »

Ob bei der Nitrirung des Dimethyl- und Diäthylhydrochinons auch die Metadinitroverbindung entsteht, welche sich aus dem Diacetylhydrochinon sowie aus dem Arbutin ausschliesslich zu bilden scheint, konnte bis jetzt nicht nachgewiesen werden. Versuche, das Metadinitrohydrochinon zu ätherificiren, sind bis jetzt fehlgeschlagen.

Basel. Universitätslaboratorium.