

609. R. Nietzki und Herbert Kaufmann: Ueber einige Abkömmlinge des Trinitrohydrochinons.

(Eingegangen am 26. November.)

Vor etwa 12 Jahren¹⁾ hat der Eine von uns gezeigt, dass eine Nitrogruppe des Trinitrodiäthylhydrochinons ein Verhalten zeigt, wie es zuerst von Laubenheimer am Dinitrochlorbenzol von der Stellung $\overset{1}{\text{C}}\text{NO}_2\overset{3}{\text{NO}_2}\overset{4}{\text{C}}$ beobachtet wurde. Diese Gruppe lässt sich gegen den Rest des Ammoniaks oder eines Amins leicht umtauschen. Wir haben in letzter Zeit das Studium der in diesen Reactionen entstehenden Körper wieder aufgenommen und wollen in Kürze über die Resultate berichten.²⁾

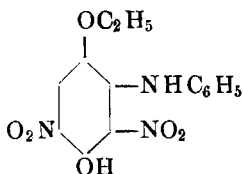
Wie früher mitgetheilt, entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Dinitrodiäthylhydrochinon ein Dioxäthyl-dinitrodiphenylamin, welches beim Kochen mit Alkalilauge in einen Körper von sauren Eigenschaften übergeht, der auf Grund einer Kaliumbestimmung für ein Diäthyl-dinitrotrioxybenzol angesehen wurde.

Eine ausführliche Analyse dieses Körpers, welche nunmehr unternommen wurde, hat jedoch gezeigt, dass demselben eine ganz andere Zusammensetzung zukommt, obwohl die betreffende Kaliumbestimmung richtig war.

Durch Zersetzung des Kaliumsalzes mit Salzsäure wurde die Substanz im freien Zustande dargestellt. Sie krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 152°.

Die Elementaranalyse zeigte deutlich, dass hier nicht, wie auf Grund der Kaliumbestimmung früher angenommen war, der Anilinrest durch Hydroxyl ersetzt, sondern dass hier einfach eine Aethylgruppe abgespalten war.

Der Körper ist nach den gefundenen Zahlen ein Aethyldioxydinitrodiphenylamin von der Formel:



¹⁾ R. Nietzki, diese Berichte XI, 1448.

²⁾ Vergl. H. Kaufmann, Inauguraldissertation, Basel 1891. Verl. Bechtold & Co., Wiesbaden.

Ber. für $C_{14}H_{13}N_2O_6$	Gefunden	
	I.	II.
C 52.66	52.71	— pCt.
H 4.08	4.70	— »
N 13.17	—	13.33 »

Die früher angenommene Formel $C_{10}H_{12}O_7N_2$ verlangt 44.1 Kohlenstoff, 4.4 Wasserstoff und 10.3 pCt. Stickstoff.

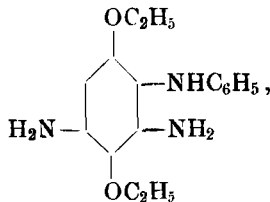
Der Kaliumgehalt der Salze ist jedoch in beiden Fällen wenig verschieden, nämlich für den ersteren Körper 13.17, für den letzteren 12.58, während 12.54 pCt. Kalium gefunden wurden.

Das Einwirkungsproduct von Anilin auf Diäthyltrinitrohydrochinon wurde ferner der Reduction mit Zinnchlorid und Salzsäure unterworfen.

Durch Zersetzen des auskrystallisirenden Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man das Chlorhydrat einer neuen Base. Beim Eindampfen seiner Lösung wird dieselbe unter Blaufärbung zersetzt, die daraus abgeschiedene Base ist jedoch ziemlich beständig.

Letztere krystallisirte, wenn die etwa 60° warme Lösung des Salzes mit Ammoniak versetzt wurde, in langen nahezu farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 77° aus. Zur Reinigung wurde dieselbe in warmer verdünnter Salzsäure gelöst und aufs Neue mit Ammoniak gefällt.

Die Analyse der exsiccatorrocknen Substanz ergab Zahlen, welche zu der Formel $C_{16}H_{21}N_3O_2$ führten, es war somit das erwartete Dioxäthylamidodiphenylamin:



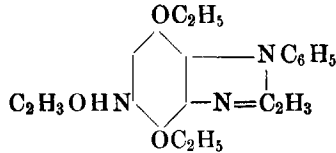
entstanden.

Ber. für $C_{16}H_{21}N_3O_2$	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 66.90	66.31	66.44	— pCt.
H 7.32	7.74	7.61	— »
N 14.63	—	—	14.77 »

Das Chlorhydrat, welches am besten durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit concentrirter Salzsäure gewonnen wird, bildet farblose Nadeln, die sich beim Trocknen bläulich färben. Ihr Chlorgehalt entspricht der Formel $C_{16}H_{21}N_3O_3(HCl)_2$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	19.72	19.23 pCt.

Erhitzt man die Base mit Essigsäureanhydrid, so entsteht mit grosser Leichtigkeit eine acetylrte Anhydrobase, bei welcher die Anhydrisation wohl zwischen der einen Amidogruppe und der Imidgruppe entsprechend der Formel:



angenommen werden muss.

Diese Substanz bildet farblose, bei 162° schmelzende Nadeln, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem schwierig löslich sind. Die Substanz löst sich ausserdem leicht in Alkohol und Aether, sowie in verdünnten Säuren.

Ber. für C ₂₀ H ₂₃ N ₃ O ₃		Gefunden	
		I.	II.
C	67.99	68.32	— pCt.
H	6.52	6.99	— »
N	11.90	—	11.96 »

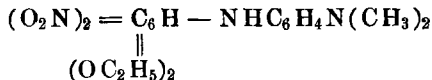
Es wurde ferner die Condensation des Trinitrodiäthylhydrochinons mit Dimethyl-*p*-phenylendiamin ausgeführt.

Zu diesem Zwecke wurde 1 Molekül des Nitrokörpers mit mindestens 2 Molekülen salzsaurem Dimethyl-*p*-phenylendiamin bei Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat in alkoholischer Lösung gekocht.

Die in Form von salpetriger Säure austretende Nitrogruppe reagiert hier auf das zweite Molekül des Diamins, es entwickelt sich reichlich Stickstoff, und beim Vermischen der Flüssigkeit mit Wasser macht sich der Geruch nach Dimethylanilin bemerkbar, welches mit Wasserdampf übergetrieben und identificirt werden konnte.

Das Hauptproduct der Reaction krystallisirt aus heissem Alkohol in schön rothen, bei 148° schmelzenden Nadeln, und zeigt deutlich basische Eigenschaften.

Seine Analyse bewies, dass hier die Reaction ganz im Sinne der Einwirkung von Anilin verlaufen war, und dem Körper die Formel:



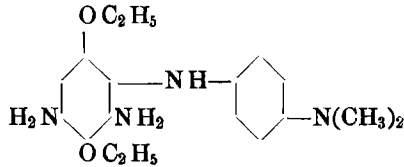
zugeschrieben werden musste.

Ber. für C ₁₈ H ₂₂ N ₄ O ₆		Gefunden	
		I.	II.
C	55.38	55.68	— pCt.
H	5.64	5.98	— »
N	14.36	—	14.74 »

Kocht man den Körper mit verdünnter Salzsäure, so entsteht des in schön grünschillernden Nadeln krystallisierende Chlorhydrat, welches jedoch durch Waschen mit Wasser zerlegt wird.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird der Körper leicht reducirt, aber die Reindarstellung der entstandenen Amidobase scheiterte an ihrer grossen Oxydirbarkeit.

Es musste hier eine Triamidoverbindung von der Constitution:

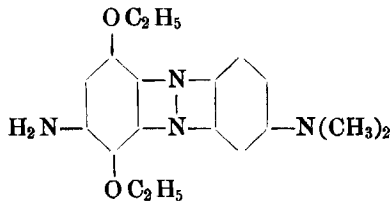


entstanden sein. Ein solcher Körper ist nichts anderes, als die Leuko-Verbindung eines dem Toluylenblau analogen Indamins, und sollte durch Oxydation in der Kälte in ein solches, in der Hitze in ein Derivat des Diamidophenazins übergehen.

In der That oxydirt sich die entzinnete Lösung des Reductionsproductes sehr leicht unter Bildung eines blauen Farbstoffes. Zur Darstellung eines Azinfarbstoffes wurde in folgender Weise verfahren.

Das Reductionsproduct von 20 g Nitrobase wurde nach dem Verjagen der überschüssigen Salzsäure mit Schwefelwasserstoff entzinnt, die Lösung mit Calciumcarbonat neutralisirt und noch 2 g Kalkhydrat hinzugefügt. Man setzt 40 g 60procentigen Weldonbraunstein hinzu, kocht, bis sich die anfangs blaue Farbe der Flüssigkeit in eine bräunliche umgewandelt hat und filtrirt. Das Azin findet sich nebst überschüssigem Braunstein im Rückstand und muss diesem durch Auskochen mit Alkohol entzogen werden. Nach theilweisem Verdampfen des letzteren krystallisirt es in schön grün glänzenden Nadeln, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden.

Die Analyse zeigte, dass hier, wie zu erwarten, ein Dioxäthyl-dimethyldiamidophenazin von der Formel:

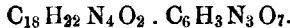


entstanden war.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{18}H_{22}N_4O_2$	I.	II.	III.
C	66.28	65.71	65.85	— pCt.
H	6.75	7.15	6.85	— »
N	17.18	—	—	17.21 »

Der Körper zeigt alle Eigenschaften der Witt'schen Eurhodine (amidirten Azine); in concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit grüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser durch Blau in Roth übergeht. Seide färbt er mit violettstichig rother Nüance an. Die Lösung der Base ist braungelb und zeigt keine Fluorescenz. Die rothe Farbe kommt ohne Zweifel den einsäurigen Salzen zu, doch konnte, ausser dem Pikrat, keines derselben im analysenreinen Zustande erhalten werden.

Das Letztere, durch Fällen der alkoholischen Azinlösung mit Pikrinsäure erhalten, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grünschillernden Nadeln. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel



	Ber. für $C_{24}H_{25}N_7O_9$	Gefunden
C	51.89	52.47 pCt.
H	4.50	4.82 »

Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht das Azin in ein Acetylderivat über, welches in Folge seiner basischen Eigenschaften beim Verdünnen des Reactionsgemisches mit Wasser nur zum kleinen Theil gefällt wird. Man erhält es beim Abstumpfen der Essigsäure mit Ammoniak in Form eines mennigrothen Niederschlages. Es wird in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit heissem Wasser verdünnt und mit Ammoniak neutralisirt. Beim Erkalten krystallisirt es in schön hellrothen bei 179^0 schmelzenden Nadeln. Mit Säuren bildet es rothgefärbte Salze.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel

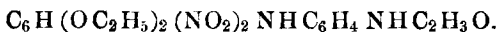


	Ber. für $C_{20}H_{24}N_4O_3$	Gefunden
N	15.22	15.18 pCt.

Ein Versuch, das Trinitrodiäthylhydrochinon mit Paraphenylen-diamin zu condensiren, ergab ein wenig befriedigendes Resultat; besser verlief die Reaction jedoch bei Anwendung von Monacetyl-Paraphenyldiamin.

Der entstehende Körper bildet gelbe seidenartige Nadeln, welche wenig in kaltem Alkohol, etwas leichter in heissem löslich sind. Schmelzpunkt 199^0 .

Die Analyse bestätigte die erwartete Formel:



	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{18}H_{20}N_4O_7$	I.	II.
C	53.47	53.61	— pCt.
H	4.95	5.50	— »
N	13.86	—	14.06 »

Beim Kochen mit verdünnter alkoholischer Kalilauge wird merkwürdigerweise nicht die Acetylgruppe, sondern eine Aethylgruppe verseift, es entsteht ein Körper von sauren Eigenschaften, dessen Analyse zu der Formel: $(NO_2)_2 C_6 H . O C_2 H_5 . OHNH C_6 H_4 NH C_2 H_3 O$ führte.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{16}H_{16}N_4O_7$	I.	II.
C	51.06	50.76	— pCt.
H	4.26	4.83	— »
N	14.89	—	14.97 »

Der Körper bildet gelbbraune, in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 206°.

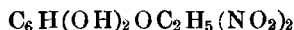
Versucht man hier durch Einwirkung stärkerer Lauge eine Abspaltung der Acetylgruppe vorzunehmen, so findet eine gänzliche Spaltung des Moleküls statt. Man bewirkt diese Reaction am leichtesten durch Kochen der Substanz mit wässriger 20 procentiger Kalilauge.

Die entstandene gelbe Lösung giebt mit Säure einen schmutziggelben Niederschlag, aus welchem durch Krystallisation aus Alkohol ein neuer Körper in gelben, bei 210° schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Die Analyse dieser Substanz führte zu der Formel:



	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	39.34	39.82	—	— pCt.
H	3.28	3.79	—	— »
N	11.48	—	11.51	11.57 »

Es war hier somit der eingetretene Paraphenylendiaminrest wieder abgespalten, und das entstandene Product musste als ein Dinitroäthyltrioxybenzol von der Formel

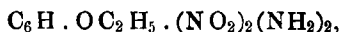


angesehen werden.

Ein derartiger Körper wurde bereits von dem Einen von uns ¹⁾ früher beschrieben. Er bildete sich aus dem Einwirkungsproduct von

¹⁾ R. Nietzki, Ann. Chem. Pharm. 215, 125.

Ammoniak auf Trinitrodiäthylhydrochinon durch Kochen mit Kalilauge. Dieses Ammoniak einwirkungsproduct ist ein Diamidodinitrophenetol,



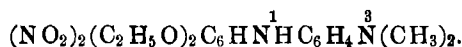
welches beim Kochen mit Kalilauge seine beiden Amidogruppen gegen Hydroxyle umtauscht.

Dieser Körper ist jedoch mit dem oben beschriebenen nicht identisch. Er zeigt einen sehr viel niedrigeren Schmelzpunkt (143°) und unterscheidet sich von diesem ferner durch das gänzliche Fehlen des starken Dichroismus seiner Krystalle. Jedenfalls ist hier die Stellung der Hydroxyl- und Nitrogruppen eine andere.

Trinitrodiäthylhydrochinon wurde ferner mit Dimethylmetaphenyldiamin und mit α -Naphthylamin condensirt.

Der mit ersterer Base erhaltene Körper bildet orangegelbe, in heissem Alkohol, Benzol und Aether leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 106°.

Die Analyse bestätigte die Formel:



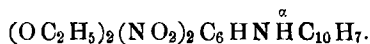
	Berechnet	Gefunden		
	für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_6$	I.	II.	pCt.
C	55.38	55.52	—	»
H	5.64	6.13	—	»
N	14.36	—	14.34	»

Gleich seinem oben beschriebenen Isomeren besitzt dieser Körper schwach basische Eigenschaften.

Der durch Einwirkung von α -Naphthylamin entstehende Körper bildet gelbe, bei 128° schmelzende Nadeln.

Von dem gleichzeitig entstehenden α -Amidoazonaphthalin lässt er sich auf Grund seiner geringeren Löslichkeit in Alkohol leicht trennen.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	pCt.
C	60.45	60.44	—	»
H	4.79	5.30	—	»
N	10.58	—	10.80	»

Basel, Universitäts-Laboratorium.