

40. R. Nietzki und Ludwig Kurtenacker: Ueber einige Pentaderivate des Benzols.

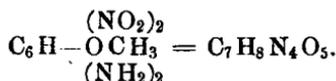
(Eingegangen am 25. Januar.)

Wie der Eine von uns ¹⁾ vor längerer Zeit nachgewiesen hat, reagirt das Trinitrodiäthylhydrochinon beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in der Art, dass es einerseits eine Aethoxygruppe, andererseits eine Nitrogruppe gegen die Amidogruppe austauscht.

Wir haben nun diese Reaction auch auf das von Habermann dargestellte Trinitrodimethylhydrochinon ausgedehnt, gleichzeitig aber die noch nicht bekannten Reductionsproducte der hier vorliegenden Körper einem eingehenden Studium unterworfen.

Erhitzt man Trinitrodimethylhydrochinon mit alkoholischem Ammoniak einige Stunden im Einschlussrohr auf 110—120°, so setzt sich dasselbe ganz analog dem Trinitrodiäthylhydrochinon um. Die entstehende Substanz bildet blauschimmernde rothe Blättchen vom Schmp. 250°. Sie wurde durch Krystallisation aus Eisessig rein erhalten.

Die Analyse bestätigte die erwartete Formel:



	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	36.84	36.91	—	pCt.
H	3.51	3.80	—	»
N	24.56	—	24.84	»

Der Körper ist somit ein Dinitrodiamidoanisol.

Beim Kochen mit Alkalilauge geht er unter starker Ammoniakentwicklung in Lösung, aus welcher nun Säuren eine hellgelbe Substanz fällen.

Letztere krystallisirt aus verdünntem Alkohol in goldgelben, bei 130° schmelzenden Blättchen.

Der neue Körper war durch Austausch der beiden Amidogruppen gegen Hydroxyle entstanden, er ist der Monomethyläther eines Dinitrotrioxybenzols, über dessen Constitution das unten beschriebene Reductionsproduct näheren Aufschluss giebt.

	Ber. für C ₇ H ₆ N ₂ O ₇	Gefunden		
		I.	II.	
C	37.52	36.34	—	pCt.
H	2.61	2.92	—	»
N	48.70	—	12.30	»

¹⁾ R. Nietzki, Ann. Chem. Pharm. 215, 153.

Der Körper bildet mit Alkalien leicht lösliche krystallisirbare Salze aus denen sich durch doppelte Umsetzung mit Chlorbaryum ein in rothgelben Blättchen krystallisirendes Baryumsalz erhalten lässt.

Der Baryumgehalt dieses Salzes entsprach der Formel:



	Berechnet	Gefunden
Ba	37.33	37.62 pCt.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird der Körper reducirt. Das Reductionsproduct konnte jedoch nicht in fester Form erhalten werden. Mit Orthodiketonen bildet es kein Azin, scheint demnach die beiden Amidogruppen nicht in Orthostellung zu enthalten.

Das oben beschriebene Dinitrodiamidoanisol lässt sich durch Zinnchlorür und Salzsäure ebenfalls leicht reduciren. Auch hier wollte das Zinndoppelsalz nicht krystallisiren und ein Entzinnen und Abdampfen der Lösung führte zu einer Zersetzung durch Oxydation. Versetzt man die zinnhaltige Lösung jedoch mit Schwefelsäure und Alkohol, so krystallisirt ein schwerlösliches Sulfat in farblosen Blättchen heraus. Es wurde unter Zusatz von Schwefelsäure aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Analyse zeigte, dass hier ein dreisäuriges Sulfat des Tetramidoanisols von der Formel:



vorlag.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	26.67	26.39	—	—	— pCt.
H	4.76	5.26	—	—	— >
N	17.78	—	17.73	—	— >
H ₂ SO ₄	46.67	—	—	45.95	46.51 >

Um über die Stellung der vier Amidogruppen im Tetramidoanisol Anschluss zu erhalten, wurde zunächst dessen Verhalten gegen Diketone studirt.

Es zeigte sich, dass hier stets Doppelchinoxaline gebildet werden, dass hier also je zwei Orthostickstoffpaare vorhanden sind.

Durch Einwirkung von Benzil entsteht ein in kleinen orangegelben Nadeln krystallisirender Körper, welcher in Alkohol fast nicht, in heissem Eisessig nur schwierig löslich ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 242°.

Die Analyse führte zur Formel: $\text{C}_6 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{H}(\text{N}_2\text{C}_{14}\text{H}_{10})_2$.

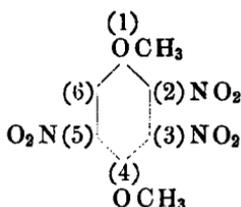
	Ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	81.40	81.23	81.12	— pCt.
H	4.65	4.88	4.92	— >
N	10.85	—	—	10.99 >

Brenztraubensäure bildet ein Chinoxalin, welches sich in Alkalien leicht löst und aus dieser Lösung durch Säuren in Form von orangefarbenen Flocken gefällt wird, sonst aber in indifferenten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist.

Die Analyse zeigte, dass auch hier ein secundäres Chinoxalin von der Formel: $C_6 \cdot OCH_3 \cdot H(N_2C_3H_4O)_2$ vorlag.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	57.35	57.57	— pCt.
H	4.41	4.75	— »
N	20.59	—	— »

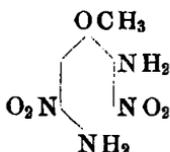
Die Bildung der Doppelchinoxaline zeigt hier deutlich, dass die vier Amidogruppen zu einander in der benachbarten Stellung stehen. Der zur Reduction verwendete Nitrokörper war durch Einwirkung von Ammoniak auf Trinitrohydrochinondimethyläther:



entstanden, eine symmetrische Stellung war also von vorn herein ausgeschlossen, es handelte sich nur darum, ob das in 1 oder das in 4 stehende Methoxyl gegen den Ammoniakrest ausgetauscht wurde. Die Fähigkeit der entstandenen Base, Doppelchinoxaline zu bilden, beweist nun, dass hier die Stelle 4 angegriffen wurde, wie dieses ja schon durch die Nachbarschaft zweier Nitrogruppen wahrscheinlich gemacht war.

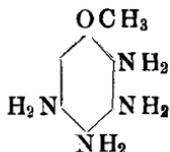
Es blieb hier immer noch übrig die Stellung der ausgetauschten Nitrogruppe zu bestimmen. Dass diese nicht die in Stelle 5 stehende Gruppe ist, geht schon aus der isolirten Lage derselben hervor, bewiesen wird es dadurch, dass der durch Reduction des oben beschriebenen Dioxynitroanisols erhaltene Körper keine Azine liefert.

Auch das Diamidodinitroanisol giebt mit Orthodiketonen keine Azinreaction und es wird dadurch wahrscheinlich, dass dieser Substanz die Constitutionsformel:



zukommt.

Das Tetramidoanisol ist mithin ein Methoxyderivat des von R. Nietzki und L. Schmidt zuerst beschriebenen benachbarten Tetramidobenzols von der Constitution:



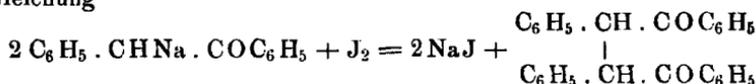
und die im Trinitrohydrochinonäther gegen Ammoniak austauschbaren Gruppen befinden sich an den Stellen 2 und 4 der obigen Formel.

Basel. Universitätslaboratorium.

41. L. Chalanay und E. Knoevenagel: Ueber Dicyanstilben.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Vor längerer Zeit erhielt der Eine¹⁾ von uns aus Desoxybenzoïn durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Jod in alkoholisch-ätherischer Lösung zwei Körper, welche bei der Analyse dieselbe Zusammensetzung zeigten. Sie wurden als Bidesyl (Schmp. 254—255°) und Isobidesyl (Schmp. 160°), entsprechend ihrer Bildung nach der Gleichung



bezeichnet, und ihre Isomerie konnte auf das Vorhandensein zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome im Molekül zurückgeführt werden, eine Annahme, welche durch Untersuchungen von Victor Meyer in Gemeinschaft mit Garret²⁾ und Fehrlin³⁾ einerseits und durch Untersuchungen von Japp und Klingemann⁴⁾ andererseits hinreichend gestützt wurde: Erstere erhielten aus den beiden Bidesylen mit alkoholischem Ammoniak ein und dasselbe Tetraphenylpyrrol und Letztere durch Behandeln mit Salzsäure aus beiden das gleiche Tetraphenylfurfuran.

Es schien uns nun von Interesse beim Benzylcyanid, welches dem Desoxybenzoïn in Bezug auf Substituierbarkeit des einen der Methylen-

¹⁾ Knoevenagel, diese Berichte XXI, 1355.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3107.

³⁾ Diese Berichte XXII, 553.

⁴⁾ Diese Berichte XXI, 2934.