

Körpers zu ermitteln. Gern würde ich dieser Frage im Anschluss an die vorstehende Untersuchung näher getreten sein, allein die Veränderung meiner Lebensstellung hindert mich an der Ausführung der diesbezüglichen Versuche.

Berlin. Chemisches Laboratorium der Königl. Landwirthschaftlichen Hochschule.

73. R. Nietzki und Fr. Kehrmann: Zur Kenntniss der secundären und tertiären Chinone.

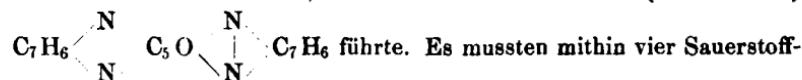
(Eingegangen am 3. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit haben Nietzki und Benckiser unter dem Namen »Trichinoyl¹⁾ einen Körper beschrieben, welcher als das tertiäre Chinon der Benzolreihe aufgefasst wurde.

Das Trichinoyl (die Oxycarboxylsäure von Lerch) ist der Bruttoformel C₈H₁₆O₄ gemäss zusammengesetzt. Die Thatsache, dass es durch Reduction zunächst in Rhodizonsäure C₆H₂O₆ (das secundäre Dioxychinon des Benzols) und schliesslich in Hexaoxybenzol C₆H₆O₆ übergeht, führte zu der Ansicht, dass dem Körper die Formel C₆O₆ + 8H₂O zukommt.

Diese Ansicht gewann eine weitere Stütze durch das analoge Verhalten der Leukonsäure, welche der Formel C₅H₁₀O₁₀ entsprechend zusammengesetzt ist, und bei welcher der Nachweis geführt werden konnte, dass diese Formel in C₅O₅ und 5H₂O zerlegt werden muss.

Dieser Nachweis gelang einerseits durch die Darstellung eines Pentoxims C₅(NOH)₅, andererseits durch die von Hinsberg entdeckte Chinoxaliniureaction, welche zu einem Diazin (Dichinoxalin)

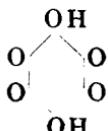


atome der wasserfreien Leukonsäure C₅O₅ durch vier zweiwerthige Stickstoffreste substituiert sein.

Es war dadurch die Existenz eines solchen Polymeren des Kohlenoxyds bewiesen, obwohl dasselbe vermutlich nur in Form seines Hydrates bestehen kann, und wir versuchten deshalb einen ähnlichen Beweis für die Richtigkeit unserer Ansicht über das Trichinoyl bei zu bringen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 499 und 1833.

Versuche, welche wir mit dem Trichinoyl selbst anstellten, scheiterten an der grossen Zersetzungslöslichkeit dieser Substanz. Wurde der Körper in Lösungen von Hydroxylamin oder von Orthodiaminen suspendirt, so fand allerdings eine Einwirkung statt. Die reichliche Entwicklung von Kohlensäure, und die wenig zur weiteren Untersuchung einladende Natur der entstehenden Producte zeigte jedoch, dass hier eine tiefgreifende Zersetzung stattfand. Wir versuchten deshalb von der Rhodizonsäure ausgehend, zum Ziel zu gelangen. Die Rhodizonsäure (das Dioxydichinoyl $C_6(OH)_2O_4$) geht bei der Oxydation in Trichinoyl über, sie enthält zwei Hydroxyle und zwei Chinongruppen und wenn die Sauerstoffatome der Letzteren wie wohl zu vermuten ist, die Parastellung einnehmen, müssen ebenso je zwei und zwei der selben, wie die Formel



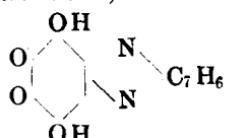
zeigt, in der für die Azinreaction nöthigen Orthostellung stehen.

Auf Orthotoluylendiamin reagirt die Rhodizonsäure mit grosser Leichtigkeit.

Löst man das rhodizonsaure Natron in verdünnter Salzsäure und fügt die Lösung eines *o*-Toluylendiaminsalzes hinzu, so gesteht die Flüssigkeit nach kurzer Zeit zu einer braunen, structurlosen Gallerte. Der entstehende Körper ist wenig löslich in Wasser, Alkohol löst ihn leicht mit brauner Farbe, doch scheidet er sich daraus stets wieder gallertartig ab. Erwärmst man ihn mit Eisessig, so geht er zunächst in Lösung, fällt aber, meistens schon in der Hitze in Gestalt feiner, gelbbrauner Nadeln aus. Die Substanz löst sich in diesem krystallinischen Zustande nur schwierig in Eisessig.

Alkalien lösen den Körper mit schön violetter Farbe, es konnten jedoch keine krystallinischen Salze erhalten werden.

Die Analysen zeigten, dass hier zwei Sauerstoffatome durch den Toluylendiaminrest ersetzt waren, der Substanz mithin die Formel

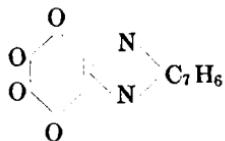


zukommt.

	Ber. für $C_{13}H_8N_2O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	60.93	60.50	— pCt.
H	3.12	3.60	— »
N	10.93	—	10.94 »

Wir versuchten zunächst durch Oxydation die beiden Hydroxylwasserstoffe zu entfernen und so zu einem Derivat des Trichinoyls zu gelangen. Es gelang dieses, wie bei der Ueberführung der Rhodizon-säure in Trichinoyl, durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure. Man röhrt am besten das direct erhaltene gallertartige Product mit Wasser zu einem Brei und fügt unter Kühlung solange gewöhnliche Salpetersäure hinzu, bis die leicht erkennbare Einwirkung eben beginnt. Der Körper löst sich unter schwacher Entwicklung von rothen Dämpfen und die Flüssigkeit erstarrt bald zu einem Brei von hellgelben Nadeln. Die gebildete Substanz ist in kaltem Wasser, sowie in Aether und Alkohol fast unlöslich. In heissem Wasser löst sie sich ziemlich leicht, lässt sich jedoch nicht ohne Veränderung umkrystallisiren. In warmem Eisessig ist der Körper leicht löslich, Zusatz von Wasser scheidet ihn daraus in Krystallen ab.

Durch Erwärmen mit wässriger, schwefliger Säure wird die Verbindung in das oben beschriebene Ausgangsproduct zurückverwandelt, welches sich in Form der erwähnten braunen Gallerte abscheidet, und durch die Violettfärbung mit Alkalien leicht zu identificiren ist. Die Analyse zeigte, dass hier die um zwei Wasserstoffatome ärmere Verbindung



gebildet ist, welche ähnlich wie das Trichinoyl, Wasser zurückhält. In diesem Fall betrug der Wassergehalt der bei 100° getrockneten Substanz 2 Moleküle.

Berechnet		Gefunden	
für $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$		I.	III.
C 53.78	54.20	53.97	— pCt.
H 3.44	3.82	3.93	— »
N 9.65	—	—	9.87 »

Wir versuchten nun die hier vorhandenen Chinongruppen durch weitere stickstoffhaltige Reste zu ersetzen. Erwärmte man die letztbeschriebene Verbindung gelinde mit einer wässrigen Lösung von überschüssigem Orthotoluyldiaminsalz, so verwandeln sich die Krystalle zunächst in gelbbraune Flocken, welche schliesslich wieder krystallinisch werden.

Die entstandene neue Verbindung ist sehr unrein, ihre Reinigung hat uns erhebliche Schwierigkeiten bereitet, und viel Material erfordert.

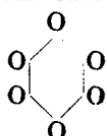
Im Gegensatz zu der vorhin beschriebenen löst sich die gebildete Substanz sehr leicht in Alkohol und wird durch Aether aus dieser Lösung in Form eines gelblichen, krystallinischen Niederschlages ab-

geschieden. Trotz mehrfacher Wiederholung des Auflösens und Fällens, konnte eine völlige Reinigung der Substanz auf diesem Wege nicht erzielt werden. Es war dazu eine mehrmalige Krystallisation aus Chloroform nötig, welche wegen der grossen Löslichkeit des Körpers in diesem Medium mit starkem Verlust verbunden ist. Beim Erkalten der warmen Chloroformlösung erhält man einen Brei von langen, schwefelgelben Nadeln. Es zeigte sich, dass letztere Krystallchloroform enthalten, eine Thatsache, welche ebenfalls bei dem Azin der Leukonsäure beobachtet wurde. In diesem Falle entweicht das Chloroform erst gegen 160° vollständig.

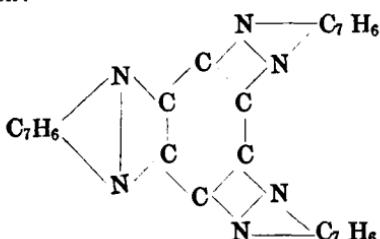
Die Analyse zeigte, dass hier in der That aller vorhandene Sauerstoff durch Toluylendiaminreste ersetzt ist, dass mithin hier ein Triazin des Benzols vorliegt.

Ber. für C ₂₇ H ₁₈ N ₆	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 76.05	76.33	76.30	— pCt.
H 4.22	4.86	4.62	— »
N 19.72	—	—	20.08 »

Man kann sich die Verbindung wohl nur so constituit denken, dass hier die drei benachbarten Sauerstoffpaare in dem Trichinoyl



durch drei Toluylreste vertreten sind, und dem Körper muss demnach die folgende, sieben sechsgliedrige Ringe enthaltende Constitutionsformel zukommen:



Die Existenz des wasserfreien Trichinoyls C₆O₆, ist durch die Darstellung dieser Verbindung wohl über allen Zweifel festgestellt.

Der erwähnte Chloroformgehalt der Substanz scheint, wie die Gewichtsabnahme der lufttrockenen Substanz bei 160° zeigte, 1 Molekül zu betragen.

Ber. für C ₂₇ H ₁₈ N ₆ CCl ₃ H	Gefunden
CHCl ₃ 21.89	23.15 pCt.

Der getrocknete Körper verbindet sich mit Chloroform unter Wärmeentwicklung.

Die Substanz zeigt, wie die gewöhnlichen Azine, die Eigenschaften einer schwachen Base. In concentrirten Säuren löst sie sich mit orangegelber Farbe, Wasser scheidet sie aus der Lösung in gelben Flocken ab. Sie löst sich nicht in Wasser und Aether, leicht in Alkohol und Eisessig, wenig in Benzol. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert sie in hübschen gelblichen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb der Thermometergrenzen. Ein Platinsalz konnte nicht von konstanter Zusammensetzung erhalten werden.

Beim Erwärmen mit saurer Zinnchlorürlösung verwandelt sich der Körper in ein braunes Reductionsproduct, welches beim Waschen mit Wasser, vermutlich unter Säureverlust, eine grüne Farbe annimmt. Der Körper oxydirt sich an der Luft ziemlich schnell zu dem ursprünglichen gelben Triazin.

Eine titrimetrische Bestimmung des zur Reduction verwandten Zinnchlorürs zeigte, dass der Körper $C_{27}H_{18}N_6$ vier Wasserstoffatome aufgenommen hatte. Dem entstandenen Reductionsproduct muss demnach die Formel $C_{27}H_{22}N_6$ zukommen.

Während die Rhodizonsäure bei Gegenwart von Mineralsäuren nur auf 1 Molekül eines Orthodiamins reagiert, verläuft der Process ganz anders, wenn man in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung operirt.

Löst man rhodizonsaures Natron in Wasser und fügt einen Ueberschuss von *o*-Toluylendiaminsalz und Natriumacetat hinzu, so scheidet sich nach einiger Zeit ein grünlich grauer Niederschlag aus. Es ist uns nicht gelungen, die Zusammensetzung dieser Substanz durch die Analyse festzustellen, da dieselbe wenig krystallisirbar und leicht veränderlich ist, ein Studium ihres Oxydationsproducts hat jedoch die merkwürdige Thatsache ergeben, dass hier drei Toluylendiaminreste in die Rhodizonsäure eingetreten waren, dass also entweder zwei Hydroxyle durch Imidgruppen vertreten, oder ein Triazin des Benzoldihydrürs gebildet worden war.

Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure ging der Körper nämlich in das oben beschriebene Triazin: $C_{27}H_{18}N_6$, über.

Dasselbe war in allen Eigenschaften dem früher Beschriebenen völlig gleich und wurde schliesslich nochmals analysirt.

Ber. für $C_{27}H_{18}N_6$	Gefunden
C 76.05	75.93 pCt.
H 4.22	4.45 »
N 19.22	— »

Obige Thatsachen haben nun zwar das Vorhandensein von sechs Chinonsauerstoffatomen im Trichinoyl constatirt, sie haben bisher jedoch noch immer nicht den directen Beweis ermöglicht, dass die Chinongruppen und Hydroxyle der Rhodizonsäure wirklich in der Parastellung stehen. Letzteres kann nur aus der Thatsache geschlossen

werden, dass in der Benzolreihe bisher keine Orthochinone dargestellt werden konnten, und dass der Nitranilsäure, sowie dem daraus dargestellten Nitroamidodioxychinon unzweifelhaft die Parastellung zu kommen.

Nimmt man die Parastellung der Chinongruppen an, so könnte man in dem Umstand, dass benachbarte Sauerstoffatome wie eine Orthocbinongruppe reagiren, sich also von den Parasauerstoffen ganz unabhängig verhalten, eine wichtige Stütze für die Ketonformel der Chinone erblicken.

Die successive Einführbarkeit dreier in Parastellung stehender Chinongruppen in das Benzol setzt aber alsdann das Vorhandensein dreier lösbarer Parabindungen in demselben voraus. Die einzige Benzolformel, welche dieser Anforderung entspricht, ist die von Claus aufgestellte Diagonalformel:



Doch wird wohl mit Recht dieser Formel der Vorwurf gemacht, dass sie einen eigentlichen Unterschied zwischen Ortho- und Parastellung nicht verdeutlicht. Man wird hier also wohl vorläufig zu der Annahme einer verlegbaren Bindung greifen müssen, wie sie ja auch in der ursprünglichen Fittig'schen Chinonformel ursprünglich



angenommen wurde.

Da die Nomenclatur der beschriebenen Körper einige Schwierigkeiten bereitet, möchten wir hier etwas näher auf die im letzten Hefte dieser Berichte XX, S. 21 von Hinsberg gemachten Vorschläge eingehen.

Es zeigt sich, dass die von Hinsberg vorgeschlagene Nomenclatur für obige Azinverbindungen nicht ausreichend ist. Herr Hinsberg bezeichnet die aus zwei Benzol- oder zwei Naphtalinresten gebildeten, einfachen Azine, Phenazin und Naphtazin. Bei gemischten Körpern bezeichnet er die beiden Kerne mit Namen (z. B. Tolu-naphtazin). Die Existenz von Verbindungen, welche die Azingruppe mehrmals an einem Kohlenwasserstoffrest enthalten, ebenso die Möglichkeit einer Substitution in einem oder beiden Kernen, führen das Bedürfniss herbei, Letztere in allen Fällen namhaft zu machen. Es würden dann Phenazin und Naphtazin als Diphenazin und Di-naphtazin zu bezeichnen sein. Bei mehrfachen Azinen würde die

Silbe Di- oder Tri- vor denjenigen Kohlenwasserstoffrest zu setzen sein, welcher in der mehrfachen Zahl vorkommt.

Der Körper $C_6(N_2C_7H_6)_3$ hiesse alsdann Pheno- oder Benzo-Tritolazin, der Körper $(HO)_2O_2C_6N_2C_7H_6$ Dioxychinontolazin, der Körper $O_4C_6N_2C_7H_6$ Dichinoyltolazin, oder richtiger Dichinoylbenzotolazin.

Basel. Universitätslaboratorium.

74. R. Nietzki und Eduard Hagenbach: Ueber Tetramido-benzol und seine Derivate.

(Eingegangen am 3. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich ist es bisher nicht gelungen, mehr als drei Amido-gruppen in das Benzol einzuführen, obwohl bereits verschiedene Nitroamidokörper bekannt sind, welche zu einem Tetraamidobenzol führen müssten, sobald eine Ueberführung der vorhandenen Nitrogruppen in Amidogruppen gelänge.

Solche Körper sind vor allem das Trinitranilin und die Dinitrophenylendiamine. Da erfahrungsgemäss zwei Nitrogruppen stets leichter zu reduciren sind als drei, haben wir bei den nachfolgenden Versuchen auf die letzterwähnten Körper unser Hauptaugenmerk gerichtet.

Ein Dinitrophenylendiamin wurde von Norton und Elliot¹⁾ durch partielle Reduction des Trinitranilins (Pikramid's) dargestellt. Ein Anderes beschreiben Biedermann und Ledoux²⁾. Wir versuchten nun zunächst nach den Angaben der letzteren Chemiker zu arbeiten und durch das von ihnen beschriebene Dinitroparaphenyldiamin zum Tetramidobenzol zu gelangen.

Biedermann und Ledoux haben das Paraphenyldiamin acetylirt und nitrirt und geben an, aus dem Dinitroacetylderivat durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak das Dinitroparaphenyldiamin erhalten zu haben.

Für die Darstellung des Dinitroproducts erwies es sich als zweckmässig, das Diacetyl-*p*-Phenyldiamin in ca. 5 Theile rauchende Salpetersäure von 1.53 specifischem Gewicht unter Eiskühlung einzutragen.

¹⁾ Diese Berichte XI, 327.

²⁾ Diese Berichte VII, 1532.