

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 Dichinoylbenzolazin.

Basel. Universitätslaboratorium.

#### 74. R. Nietzki und Eduard Hagenbach: Ueber Tetramidobenzol und seine Derivate.

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

Bekanntlich ist es bisher nicht gelungen, mehr als drei Amidogruppen 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 Elliot<sup>1)</sup> durch partielle Reduction des Trinitranilins (Pikramid's) dargestellt. Ein Anderes beschreiben Biedermann und Ledoux<sup>2)</sup>. Wir versuchten nun zunächst nach den Angaben der letzteren Chemiker zu arbeiten und durch das von ihnen beschriebene Dinitroparaphenylendiamin zum Tetramidobenzol zu gelangen.

Biedermann und Ledoux haben das Paraphenylendiamin acetylirt und nitriert und geben an, aus dem Dinitroacetylderivat durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak das Dinitroparaphenylendiamin erhalten zu haben.

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

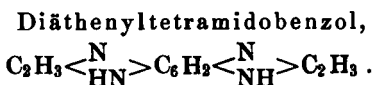
<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 327.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 1532.

tragen. Man lässt die Temperatur zuletzt auf etwa 15° steigen und giesst auf Eis. Von etwa vorhandenem Mononitroderivat kann der Körper durch Waschen mit kaltem Alkohol befreit werden. Wir erhielten durch Umkrystallisiren mit Eisessig das Dinitrodiacetylparaphenylendiamin mit den von genannten Chemikern angegebenen Eigenschaften.

Da das Arbeiten mit alkoholischem Ammoniak unter Druck keine sehr angenehme Operation ist, versuchten wir die Acetylgruppen in der jetzt allgemein gebräuchlichen Weise durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure abzuspalten. Es zeigte sich jedoch, dass der Nitrokörper dabei eine tiefer gehende Zersetzung erleidet. Es trat eine starke Gasentwicklung auf und schliesslich resultirte ein brauner, in allen Lösungsmitteln unlöslicher Körper. Concentrirte Salzsäure ergab kein besseres Resultat, und hier trat ein starker Geruch nach gechlorten Chinonen auf, welcher eine Oxydationswirkung der Nitrogruppe auf die Substanz vermuthen liess.

Wir haben deshalb zunächst die Diacetylverbindung direct reducirt. Trägt man dieselbe in ein Gemisch von Zinnchlorid, Salzsäure und metallischem Zinn ein, so geht sie unter Erwärmen in Lösung, und aus dieser krystallisirt auf Zusatz von überschüssiger concentrirter Salzsäure ein farbloses Zinnchloriddoppelsalz. Durch Entzinnen mit Schwefelwasserstoff konnte daraus ein farbloses ziemlich leicht lösliches Chlorhydrat erhalten werden. Die grosse Beständigkeit des Körpers, namentlich seine Widerstandsfähigkeit gegen oxydirende Einflüsse, liessen schon erkennen, dass derselbe kein Tetraamidobenzol sein konnte. Die Analyse der Base, sowie der Salze zeigten, dass hier eine sogenannte Anhydrobase: ein Diäthenyltetramidobenzol, vorliegt. Die Reduction des Diacetyldinitroparaphenylendiamins war also nach derselben Reaction verlaufen, wie Hombrecker<sup>1)</sup> sie zuerst an dem Orthonitroparacetoluid beobachtete, mit dem Unterschied, dass hier statt einer zwei Acetylgruppen in Aethenylgruppen verwandelt werden. Sowohl die Base als die Salze (mit Ausnahme des Pikrats) enthielten ein Molekül Wasser, welches sich ohne Zersetzung der Körper nicht austreiben liess, eine Thatsache, die auch schon an andern Anhydrobasen beobachtet wurde.



Setzt man zu einer warmen concentrirten Lösung des oben erwähnten Chlorhydrats oder des Sulfats, Ammoniak, so krystallisirt die Base beim Erkalten in langen farblosen Nadeln aus. Sie ist wenig

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 920.

löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem und noch mehr in Alkohol. In Aether ist sie fast unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 210°.

Die bei 100° getrocknete Substanz ändert ihre Zusammensetzung auch bei 180—200° nicht. Die Analyse führte zu der Formel:



	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	58.82	58.49	58.85 pCt.
H	5.88	5.65	5.72 »

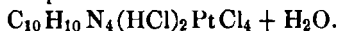
#### Das Chlorhydrat

besitzt die Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4(\text{HCl})_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	43.31	43.90	— pCt.
H	5.05	5.10	— »
Cl	25.63	25.90	25.74 »

#### Das Platindoppelsalz

bildet lange goldgelbe Nadeln. Es scheint zwei Moleküle Wasser zu enthalten, von denen eines bei etwa 130° entweicht. Bei dieser Temperatur getrocknet entspricht es der Formel:



	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pt	31.6	31.2	31.3 pCt.

Das Sulfat erhält man durch Abdampfen des Chlorhydrats mit der berechneten Schwefelsäuremenge und Versetzen des in Wasser gelösten Rückstands mit Weingeist. Es krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln, welche in Weingeist fast unlöslich sind. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	39.73	40.00	—	— pCt.
H	4.66	4.51	—	— »
N	18.54	—	19.00	— »
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	32.45	—	—	32.16 »

Das Pikrat  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4(\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3.\text{OH})$  fällt in gelben Nadeln beim Versetzen der Lösung eines dieser Salze mit wässriger Pikrinsäurelösung.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	40.12	40.41	40.15 pCt.
H	2.32	2.86	2.90 »

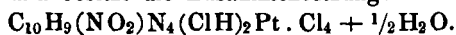
Das Diäthenyltetramidobenzol zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus. Alle Versuche, die Aethenylgruppen daraus zu entfernen, schlugen fehl. Es verträgt ein Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf fast 300° und wird auch durch siedende concentrirte Schwefelsäure nicht bedeutend angegriffen. Durch verdünnte Chromsäurelösung wird es, wenigstens bei gelindem Erwärmen, nicht oxydirt, und bildet ein krystallinisches Chromat. Von concentrirter Salpetersäure von 1.48 specifischem Gewicht wird es zunächst nicht verändert.

Löst man jedoch das Sulfat in 5 Theilen rauchender Salpetersäure von 1.52 spec. Gewicht und lässt etwa 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so fällt beim Neutralisiren der verdünnten Flüssigkeit mit Ammoniak ein neuer Körper in schön orangerothen Nadeln aus. Diese Substanz schmilzt bei 276°.

Die Analyse zeigte, dass ein Mononitroderivat des Diäthenyltetramidobenzols vorliegt. Wie die Ursubstanz enthielt dasselbe Wasser, und zwar ein halbes Molekül.

	Berechnet		Gefunden
für $C_{10}H_9N_4(NO_2) + \frac{1}{2}H_2O$		I.	II.
C	50.00	50.44	— pCt.
H	4.17	4.37	— „
N	29.16	—	28.87 „

Der Körper ist eine ausgesprochene Base und bildet gelbe, schön krystallisirende Salze. Das Platinsalz krystallisirt in langen goldgelben Nadeln und besitzt die Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden
Pt	30.10	59.95 pCt.

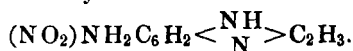
Versuche, diesen Körper durch Reduction in eine Pentamidoverbindung zu verwandeln, schlugen bisher fehl. Es wurde stets die Nitrogruppe in Form von Ammoniak abgespalten und das Diäthenyltetramidobenzol zurückgebildet.

Wir versuchten nun durch Reduction des von Biedermann und Ledoux als Dinitroparaphenylendiamin beschriebenen Körper zum Tetraamidobenzol zu gelangen. Nach Angabe dieser Chemiker erhitzen wir das Diacetyldinitrophenylendiamin mit alkoholischem Ammoniak auf 150° und erhielten eine in rothen Nadeln krystallisirende basische Substanz, welche bei etwa 295° schmilzt.

Biedermann und Ledoux haben wohl nur eine Platinbestimmung in dem Platindoppelsalz dieser Base vorgenommen, und auf diese hin den Körper für Dinitroparaphenylendiamin gehalten. In der That lassen die Platinzahlen diese Annahme zu, eine Verbrennung der Base zeigte jedoch, dass der Körper etwa 14 pCt. Kohlenstoff mehr enthält, als für die Formel  $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)_2$  verlangt werden.

Kocht man die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz mit verdünnter Schwefelsäure, so wird Essigsäure abgespalten. Die Quantität derselben beträgt jedoch nur einige Procente, und es ist daraus wohl der Schluss zu ziehen, dass die Substanz nicht einheitlicher Natur ist.

Der ursprüngliche Körper und der mit Schwefelsäure behandelte ergaben bei der Analyse annähernd dieselben Zahlen. Gleichwohl weichen beide in ihren Eigenschaften etwas von einander ab. Die ursprüngliche, aus Alkohol wiederholt krystallisirte Substanz löst sich in Säure, lässt sich jedoch durch Alkalien aus dieser Lösung nur unvollständig abscheiden, während sie nach der Behandlung mit Schwefelsäure beim Uebersättigen mit Ammoniak sofort in rothen Nadeln ausfällt. Es scheint dieses Verhalten im ersten Falle durch die geringe Beimengung eines Acetylderivates bedingt zu werden, welches beim Kochen mit Säure zerfällt. Beide Substanzen schmelzen zwischen 295 und 300°. Die Untersuchung hat ergeben, dass durch das Ammoniak keineswegs beide Acetylgruppen entfernt werden. Dieses ist zunächst blos bei einer der Fall. Ausserdem wirkt aber das Ammoniak auf eine Nitrogruppe ein und substituirt dieselbe durch die Amidogruppe, eine Reaction, welche zuerst von Laubenheimer <sup>1)</sup> am Dinitrochlorbenzol beobachtet wurde. Die entstandene Amidogruppe condensirt sich aber sofort mit Acetyl unter Wasserzutritt, und die entstehende Verbindung ist ein Aethylnitrotriamidobenzol von der Formel:



	Berechnet	I.	Gefunden	III.	
			II.		
C	50.00	49.77	49.99	—	pCt.
H	4.16	4.62	4.51	—	»
N	29.16	—	—	29.14	»

Das Platindoppelsalz entspricht der Formel:



	Berechnet	Gefunden
Pt	24.68	24.80 pCt.

(Das Platinsalz des Dinitrophenylendiamins verlangt 24.31 pCt. Pt.)

Mit Salzsäure und Schwefelsäure bildet der Körper hellgelbe, gut krystallisirende Salze. Die nicht mit Schwefelsäure behandelte, sondern nur aus Alkohol krystallisirte Substanz ergab:

50.87 pCt. C      4.60 pCt. H      28.5 pCt. N.

Das Platinsalz 28.6 pCt. Platin.

Nach den Versuchen von Laubenheimer werden nur diejenigen Nitrogruppen leicht durch Amidogruppen, Hydroxyl etc. ersetzt, welche zu einer zweiten Nitrogruppe in der Orthostellung stehen. Diese

<sup>1)</sup> Diese Berichte LX, 1826.

Thatsache spricht dafür, dass dem Dinitrodiacetyl-*p*-phenylendiamin, und mithin auch den davon abgeleiteten Körpern, die benachbarte Stellung zukommt. Da die Amidogruppen des *p*-Phenylendiamins in 1 und 4 stehen, müssen die Nitrogruppen die Plätze 2 und 3 einnehmen.

Monoäthenyltetramidobenzol,  $C_2H_3 < \begin{smallmatrix} HN \\ N \end{smallmatrix} > C_6H_2 = (NH_2)_2$ .

Diese Base entsteht aus dem Aethylnitrotriamidobenzol durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure. Durch Einleiten von Salzsäuregas wird aus dem Reductionsproduct das zinnfreie Chlorhydrat in Form von farblosen Blättern gefällt. Die Analyse desselben ergab die Formel:  $C_8H_{10}N_4(HCl)_2$

	Berechnet	I.	Gefunden II.	III.	
C	40.85	40.77	40.65	—	pCt.
H	5.10	5.64	5.36	—	,
Cl	30.21	—	—	29.92	,

Die Base liess sich in freiem Zustande nicht erhalten, da sie sich an der Luft sofort zu einem braunen Körper oxydirt. Eisenchlorid und Platinchlorid bewirken in der wässerigen Lösung sofort Braunfärbung. Es konnte aus diesem Grunde auch kein Platindoppelsalz dargestellt werden.

Mit Pikrinsäure bildet es ein in gelben Nadeln krystallisirendes schwerlösliches Pikrat. Mit den Chinonen der Orthoreihe liefert die Base, wie alle Orthodiamine, Azinderivate (Chinoxaline).

Tetramidobenzol,  $C_6H_2(NH_2)_4$ .

Die Darstellung eines Tetramidobenzols ist uns mittelst des Dinitrometaphenylendiamins gelungen.

Vor längerer Zeit hat Barbaglia das Metaphenylendiamin acetylirt, und aus dem Diacetylderivat durch Einwirkung von Salpetersäure ein Mononitroderivat erhalten, welches beim Abspalten der Acetylgruppen mit Kalilauge, Nitrometaphenylendiamin liefert. Unsere auf ein Dinitroderivat gerichteten Versuche hatten Anfangs wenig Erfolg, und führten selbst bei Anwendung von Salpeterschwefelsäure, sowie rauchender Salpetersäure von 1.52 specifischem Gewicht, nur zu der Mononitroverbindung. Erst als wir reines Salpetersäurehydrat, wie es am leichtesten durch Destillation rauchender Salpetersäure mit der doppelten Schwefelsäuremenge erhalten wird, und dessen specifisches Gewicht beiläufig zu 1.533 bei 15° gefunden wurde, anwandten, gelang es, ein Dinitrodiacetylphenylendiamin zu erhalten.

Ein Theil der Acetylverbindung wurde in sechs Theile der Säure unter Eiskühlung eingetragen. Man hält die Temperatur auf etwa + 10° und giesst das Gemisch nach vollständiger Lösung auf Eis. Der

ausfallende Körper ist grösstentheils Dinitrodiacetylphenylendiamin und dieses kann durch Umkrystallisiren aus Eisessig rein erhalten werden. Die Dinitroverbindung bildet im reinen Zustande schwach gelblich gefärbte bei  $228^{\circ}$  schmelzende Nadeln.

Ber. für $C_6H_2(NO_2)_2(NHC_2H_3O)_2$		Gefunden
C	42.55	43.04 pCt.
H	3.54	3.99 »

Der Körper spaltet beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure die Acetylgruppen ab, und das Verhalten des entstehenden Dinitrometaphenylendiamins erlaubt eine sichere Unterscheidung und Trennung von der etwa gleichzeitig vorhandenen Mononitroverbindung. Man erwärmt den Körper zweckmässig mit einem Gemisch von 2 Volumen Schwefelsäure und 1 Volumen Wasser auf dem Wasserbade. Höheres Erhitzen führt leicht zur Zersetzung. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich aus der entstandenen Lösung die Dinitroverbindung vollständig ab, während das stärker basische Mononitroderivat in Lösung bleibt, und daraus durch Uebersättigen mit Ammoniak gewonnen werden kann.

Das Dinitrometaphenylendiamin fällt aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser in Form goldgelber Flocken aus. Es ist wenig löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig. Aus letzterem krystallisirt es in orangegelben kugligen Aggregaten, welche gegen  $300^{\circ}$  schmelzen.

Da es durch sein Reductionsproduct genügend charakterisirt wird, wurde seine Analyse unterlassen.

Trägt man den frisch gefällten Nitrokörper in eine erwärmte stark saure Zinnchloridlösung ein, in welcher sich überschüssiges metallisches Zinn befindet, so geht er in Lösung und beim Einleiten von Salzsäuregas scheiden sich farblose kleine Prismen eines Chlorhydrats aus. Dasselbe wurde durch mehrmaliges Auflösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure zinnfrei erhalten; an der Luft nimmt es durch Oxydation stets eine schwachbräunliche Färbung an.

Die Analyse des bei  $100^{\circ}$  getrockneten Salzes zeigte, dass hier das Tetrachlorhydrat eines Tetramidobenzols  $C_6H_2(NH_2HCl)_4$  vorlag.

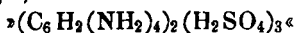
Berechnet		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
O	25.35	25.40	—	—	— pCt.
H	4.92	5.22	—	—	— »
N	19.75	—	—	—	20.03 »
Cl	50.00	—	50.61	49.72	— »

Das Salz ist in Wasser ausserordentlich löslich, schwerlöslich in concentrirter Salzsäure. Versetzt man seine Lösung mit verdünnter

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1297.

Schwefelsäure, so scheiden sich schwerlösliche, ziemlich grosse Blättchen eines Sulfats ab.

Die Analyse zeigte, dass hier das dreisäurige Salz



vorlag.

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	51.57	51.34 pCt.

Versucht man dieses Salz aus heissem Wasser umzukrystallisiren, so erhält man statt der ursprünglichen Blättchen lange, ebenfalls ziemlich schwerlösliche Nadeln, welche das zweisäurige Salz



repräsentiren.

	Berechnet	I.	II.	III.	
C	30.50	30.97	—	—	pCt.
H	5.05	5.18	—	—	»
N	23.72	—	23.62	—	»
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	41.52	—	—	41.49	»

Es gelingt nicht, aus diesen Salzen die Base abzuscheiden, da dieselbe sich in der Luft ausserordentlich leicht oxydirt. Die Lösung sämtlicher Salze zeigt ebenfalls eine grosse Verwandtschaft zum Luftsauerstoff, und zwar färben sich dieselben bei Gegenwart eines Säureüberschusses braun, bei Abwesenheit desselben, schön blaviolett. Diese Färbungen beruhen auf der Bildung einer Imidverbindung, welche wir näher untersucht haben.

Versetzt man die wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Eisenchlorid, so scheidet sich ein aus braunschillernden Nadeln bestehender Niederschlag ab.

Der entstandene Körper löst sich in Wasser schwierig mit schön blavioletter Farbe. Durch Säuren wird diese Lösung braun gefärbt. Durch Reduktionsmittel wird er in Tetramidobenzol zurückgeführt. Die Analyse der mit verdünnter Salzsäure gewaschenen und über Kalk getrockneten Substanz zeigte, dass hier das Dichlorhydrat eines Diamido-Diimidobenzols:  $C_6H_2(NH_2)_2(NH)_2(HCl)_2$  vorliegt.

	Berechnet	I.	II.	
C	34.44	34.22	—	pCt.
H	4.79	5.14	—	»
Cl	33.97	—	34.17	»

Versetzt man eine wässrige Lösung des salzsauren Tetramidobenzols mit concentrirter Salpetersäure, so scheiden sich unter Entwicklung von rothen Dämpfen kleine grüne Nadelchen aus. Die Analyse des Körpers, welchen wir Anfangs für ein höheres Oxydationsproduct hielten, zeigte, dass hier das Dinitrat des Diamido-Diimidobenzols:  $C_6H_2(NH_2)_2(NH)_2(NO_3H)_2$  vorlag.

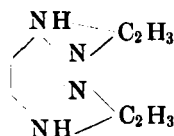


	Berechnet	Gefunden
C	27.48	27.76 pCt.
H	3.81	3.80 „
N	—	— „

Aus dem Nitrat sowohl, als aus dem Chlorhydrat, lässt sich durch Abwaschen mit Natriumcarbonatlösung die entsprechende Base in Form von kleinen braunen Nadelchen erhalten.

#### Constitution des Tetramidobenzols.

Die Bildung des Tetramidobenzols aus Metaphenylendiamin giebt über die Constitution desselben keinen directen Aufschluss, denn es konnten hier, je nach der Stellung der eintretenden Nitrogruppen, alle drei theoretisch mögliche Isomere entstehen. Bei dem aus Paraphenylendiamin entstandenen Diäthentetramidobenzol war an und für sich die unsymmetrische Constitution ausgeschlossen. Das oben erwähnte Verhalten der einen in das Paraphenylendiamin eingetretenen Nitrogruppe, liess mit ziemlicher Sicherheit darauf schliessen, dass der beschriebenen Diäthenylbase die benachbarte Stellung, mithin die Constitution



zukommt.

Es war nun demnächst zu versuchen, ob das Dinitrodiacetylmetaphenylendiamin, welches als Ausgangsmaterial für das Tetramidobenzol diente, sich ebenfalls in eine Aethenylbase überführen lässt.

Da nach den Versuchen von Ladenburg die Aethenylgruppe nur zwischen zwei Stickstoffatome tritt, welche sich in der Orthostellung befinden, so war die Bildung einer Diäthenylverbindung bei der Reduction des Nitrokörpers nur dann zu erwarten, wenn hier die benachbarte oder die symmetrische Stellung der Stickstoffgruppen vorlag.

Eine unsymmetrische Verbindung konnte nur ein Monoäthenylderivat bilden.

Standen die Gruppen in benachbarter Stellung, so musste das erhaltene Diäthentetramidobenzol mit dem aus Paraphenylendiamin dargestellten identisch sein, bei einer symmetrischen Constitution dagegen nicht.

Die Reduction des Dinitrodiacetylmetaphenylendiamins verlief in derselben Weise, wie die der entsprechenden Paraverbindung. Der entstandene Körper wurde aus dem Reductionsproduct in Form seines Zinnchloriddoppelsalzes durch Salzsäure abgeschieden. Die Analysen

des Sulfats und des Platindoppelsalzes zeigten, dass hier ein Diäthényltetramidobenzol vorlag. Dasselbe ist jedoch von der aus Paraphenyldiamin erhaltenen Base völlig verschieden.

Letztere schmolz bei  $210^{\circ}$ , die aus den Salzen der vorliegenden Verbindung durch Ammoniak abgeschiedene Base bildet gleichfalls farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt jedoch oberhalb der Thermometergrenzen liegt.

Ausserdem fehlte den analysirten Salzen das für die isomere Verbindung charakteristische Wassermolekül. Sie liessen sich durch Trocknen auf  $120^{\circ}$  wasserfrei erhalten.

Das Sulfat krystallisirt in farblosen Nadeln und ist nach dem Trocknen bei  $120^{\circ}$  der Formel  $C_{10}H_{10}N_4H_2SO_4$  entsprechend zusammengesetzt.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	42.25	42.03	—	—	— pCt.
H	4.22	4.32	—	—	— „
N	19.71	—	19.59	—	— „
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	34.50	—	—	34.88	34.40 „

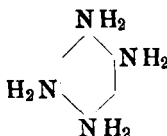
Das Platindoppelsalz bildet gelbe Nadeln, welche beim Trocknen unter Wasserverlust orangeroth werden. Die Zusammensetzung der bei  $120^{\circ}$  getrockneten Verbindung entspricht der Formel:  $C_{10}H_{10}N_4(HCl)_2PtCl_4$ .

	Gefunden	Berechnet
Pt	32.55	32.54 pCt.

Die Verschiedenheit der Diäthénylbase von der aus Paraphenyldiamin erhaltenen, lässt nun mit ziemlicher Sicherheit auf die symmetrische Constitutionsformel schliessen, welche schon einigermaassen durch die Bildung des Körpers vorauszusehen war.

Erfahrungsgemäss tritt eine Nitrogruppe zu einer vorhandenen Amidogruppe in die Parastelle, so lange diese frei ist. Erst bei besetzten Parastellen wird die Orthostelle angegriffen.

Es war deshalb aus Metaphenyldiamin nur die Bildung des symmetrischen Tetramidobenzols



zu erwarten.

Vergleichsweise haben wir das Dinitrodiacetylmetaphenyldiamin einer Behandlung mit alkoholischem Ammoniak bei  $150^{\circ}$  ausgesetzt. Dasselbe wird augenscheinlich wenig verändert, und es findet höchstens eine theilweise Abspaltung der Acetylgruppen statt. Dass aber die Nitrogruppen völlig intact bleiben, beweist die Thatsache, dass beim

Verseifen der Substanz mit Schwefelsäure glatt Dinitrometaphenylen-diamin entsteht.

Die Nitrogruppen stehen hier eben nicht in Orthostellung zu einander, was bei der entsprechenden Paraverbindung wohl zweifellos der Fall ist. Das Tetramidobenzol muss sich, seiner Constitution gemäss, einerseits wie ein Para- andererseits wie ein Orthodiamin verhalten. Nach Art der Letzteren reagirt es auf Orthochinone unter Bildung von Azinen (Chinoxalinen).

Man hätte hier die Bildung von doppelten Azinen erwarten können, doch zeigte es sich, dass nur zwei Stickstoffatome auf einen Chinonrest reagirten und zwei Amidogruppen intact blieben.

Die mittelst Phenanthrenchinon erhaltene Verbindung bildet orange-gelbe, in Eisessig fast unlösliche Nadeln deren Zusammensetzung der

Formel  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_2$   $\begin{matrix} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_{14}\text{H}_8 \\ \diagup \\ \text{N} \end{matrix}$  entspricht.

	Berechnet	Gefunden
C	77.41	77.55 pCt.
H	4.51	4.55 »

Der Körper besitzt einen nur schwachen Basencharakter, und schliesst sich in seinen Eigenschaften den um eine Amidogruppe ärmeren Eurhodinen Witt's an. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit grünblauer Farbe, welche beim Verdünnen durch Violett in Roth übergeht. Grösserer Wasserzusatz scheidet aus dem Salz schliesslich die orange-gelbe Base ab.

Krokonsäure und Leukonsäure bilden mit Tetramidobenzol schwarze, in allen Lösungsmitteln unlösliche Azinkörper. Aus den zu ihrer Bildung verbrauchten Mengenverhältnissen der Componenten, lässt sich schliessen, dass hier ebenfalls gleiche Moleküle derselben in Reaction treten.

Wir setzen das Studium des Tetramidobenzols fort.

Basel. Universitätslaboratorium.