

**170. R. Nietzki und J. Preusser: Ueber die Constitution des Dinitrohydrochinons und über die Bildung der Nitransilsäure.**

(Eingegangen am 16. März.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> stellten wir durch Oxydation des Tetracetyldiamidohydrochinons in alkalischer Lösung einen Körper dar, welchen wir für ein Diacetyldiamidochinon hielten, obwohl seine Analysen nur annähernde Resultate ergaben.

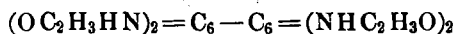
Nach sorgfältigerer Reinigung der Substanz erhielten wir schliesslich Zahlen, welche an der Formel  $C_{10}H_{10}N_2O_4$  keinen Zweifel mehr liessen.

|   | Berechnet | Gefunden |       |         |
|---|-----------|----------|-------|---------|
|   |           | I.       | II.   | III.    |
| C | 54.05     | 54.12    | 54.43 | — pCt.  |
| H | 4.59      | 4.95     | 5.04  | — „     |
| N | 12.61     | —        | —     | 12.88 „ |

Wir hatten damals übersehen, dass Hr. Eugen Bamberger<sup>2)</sup> schon einige Jahre vorher aus dem Triacetyltriamidophenol durch Oxydation eine Substanz erhalten hatte, welche sowohl in Betreff der Zusammensetzung als auch der Eigenschaften mit der unsrigen völlig übereinstimmte. Hr. Bamberger hatte die Güte durch Uebersendung eines Präparats uns eine Vergleichung beider Körper zu erleichtern. Diese, sowie eine von Hrn. Bamberger selbst vorgenommene Vergleichung hat die völlige Identität beider Substanzen ergeben.

Beide besitzen genau dieselbe Krystallform und Löslichkeit. Sie schmelzen unter Zersetzung zwischen  $265-270^{\circ}$ , ohne dass sich ein scharfer Schmelzpunkt beobachten lässt.

Hr. Bamberger hat sich durch die von ihm beobachtete Alkalilöslichkeit des Körpers veranlasst gesehen, die obige Formel zu verdoppeln und Hydroxylgruppen darin anzunehmen. Er betrachtete den Körper als ein dem Cedrret analoges Product von der Formel:



Diese Annahme wird durch die Bildung des Körpers aus Derivaten des Hydrochinons unwahrscheinlich gemacht, denn da hier beide Hydroxyle in der Parastellung stehen, ist wohl eine einfache Chinonbildung der zunächstliegende Fall.

Dass der Körper wirklich ein einfaches Diacetyldiamidochinon von der Formel  $\text{O}_2 : \text{C}_6 < \overset{\text{H}_3}{\text{NHC}_2\text{H}_3\text{O}}_2$  ist, geht aber mit Sicherheit aus der Thatsache hervor, dass es uns gelang, aus dem Reductions-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2247.

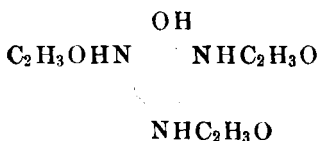
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2400.

product desselben durch Salzsäure die Acetylgruppen abzuspalten und so zu dem von uns früher beschriebenen salzsauren Diamidohydrochinon zu gelangen. Man hat nur nöthig, das Chinon mit einer Lösung von Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure einige Zeit lang zu erwärmen. Das Chinon geht sofort farblos in Lösung und nach einigem Stehen krystallisirt salzsaures Diamidohydrochinon in farblosen Nadeln aus, dessen Eigenschaften mit den früher beschriebenen völlig übereinstimmen.

Was die von Hrn. Bamberger beobachtete und auch von uns constatirte Alkalilöslichkeit betrifft, so verhält es sich mit derselben ganz wie mit der Alkalilöslichkeit des gewöhnlichen Chinons. Die erhaltene Lösung, für welche übrigens ein ziemlicher Ueberschuss von Alkalilauge nöthig ist, färbt sich rasch braun, und man kann den Körper durch Zusatz von Säure nicht unverändert abscheiden.

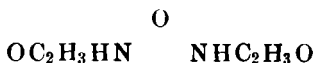
Die Bildung des Körpers aus den Reductionsproducten der Pikrinsäure einerseits, und dem Hydrochinon andererseits, ist aber dadurch interessant, dass sie genauen Aufschluss über die Constitution desselben, und auch über die Stellung der beiden Nitrogruppen im Dinitrohydrochinon giebt.

Die Bildung aus Hydrochinon zeigt vor allem, dass die Chinongruppe wie gewöhnlich die Parastellung inne hat. Das aus der Pikrinsäure dargestellte Triacetyltriamidophenol kann nur die Constitutionsformel



besitzen.

Bei der Oxydation dieses Körpers wird die Chinongruppe einerseits aus dem Hydroxyl, andererseits aus der in Para befindlichen Acetamidgruppe gebildet. Dem Diacetyldiamidochinon kommt daher die Formel



O

zu. Daraus folgt ferner, dass beim Nitriren des Diacetylhydrochinons die beiden Nitrogruppen in die dem einen Hydroxyl benachbarte Stellung, also zu einander in Metastellung treten.

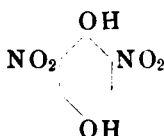
Das Dinitrohydrochinon geht nach den Beobachtungen des Einen<sup>1)</sup> von uns bei Behandlung mit Salpetersäure sehr leicht in Nitransäure,

<sup>1)</sup> Nietzki, Ann. Chem. Pharm. 215, 141.

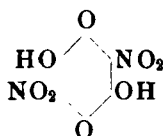
$C_6(NO_2)_2(OH)_2$ , über. Die Nitranilsäure enthält aber sowohl Nitrogruppen als Hydroxyle zu einander in der Parastellung<sup>1)</sup>.

Schon bei der Entdeckung der Nitranilsäure hat der Eine von uns die Vermuthung ausgesprochen, dass ihrer Bildung diejenige eines Tetranitrochinons vorangeht, und dass Letzteres, grade wie das Chloranil seine Chloratome, seine Nitrogruppen gegen Hydroxyle austauscht<sup>2)</sup>.

Die Thatsache, dass das Dinitrohydrochinon



in ein Paradinitrodioxychinon



übergeht, ist wohl kaum anders als durch die intermediäre Bildung eines Tetranitroderivats zu erklären, welches zwei in Parastellung befindliche Nitrogruppen gegen Hydroxyle austauscht.

Der Fall steht übrigens keineswegs vereinzelt da! Bei dem von Bantlin<sup>3)</sup> beobachteten Uebergang des Metanitrophenols in Trinitroresorcin muss ebenfalls die Bildung eines Tetranitrophenols, und ein Austausch der einen Nitrogruppe gegen Hydroxyl angenommen werden.

Basel. Universitätslaboratorium.

# 171. Siegfried Ruhemann: Ueber die Umwandlung der Citronensäure in Pyridinderivate und über die Constitution des Pyridins.

(Eingegangen am 12. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit haben Behrmann und Hofmann<sup>4)</sup> die Amide der Citronensäure unter dem Einflusse der Schwefelsäure in ein Derivat des Pyridins, die Citrazinsäure, übergeführt, deren Bildung aus Citramid sie in folgenden Formeln Ausdruck geben:

<sup>1)</sup> Hantzsch, Diese Berichte XIX, 2338. Nietzki, ebendaselbst XIX.

<sup>2)</sup> R. Nietzki, Diese Berichte X, 2147,

<sup>3)</sup> Diese Berichte XI, 2099.

<sup>4)</sup> Behrmann und Hofmann, diese Berichte XVII, 2681.