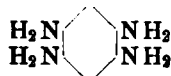


454. R. Nietzki: Ueber einige Hexaderivate des Benzols.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. E. Hagenbach ein Tetramidobenzol beschrieben¹⁾, für welches nach allen vorliegenden Thatsachen die symmetrische Constitution



angenommen werden musste.

Ich hatte gehofft, durch weitere Einführung von Amidogruppen in diese Base, schliesslich zum Hexamidobenzol zu gelangen. Die diesbezüglichen Versuche haben bis jetzt zwar nicht zum gewünschten Ziele, aber immerhin zu einigen neuen Thatsachen geführt, welche die früher angenommene Constitution des Tetramidobenzols völlig bestätigen.

Da die Darstellung des letzteren Körpers noch immer mit Schwierigkeiten verknüpft war, habe ich die früher beschriebene Methode etwas zu verbessern gesucht.

Das Nitriren des Diacetylmetaphenylendiamins mit absolutem Salpetersäurehydrat giebt unter den früher angegebenen Bedingungen ein sehr unreines Dinitroderivat und eine Ausbeute, welche zu der Theorie in keinem rechten Verhältniss steht. Die Beobachtung, dass hier hauptsächlich die auftretende Untersalpetersäure störend wirkt, veranlasste mich die Nitrirung unter Zusatz von salpetersaurem Harnstoff vorzunehmen.

Das Diacetylphenylendiamin wurde mit ca. $\frac{1}{5}$ seines Gewichts Harnstoffnitrat gemischt, und in kleinen Quantitäten in die sechsfache Menge absoluter Salpetersäure eingetragen.

Die Temperatur wurde durch eine Kältemischung 1–2 Grade unter dem Nullpunkt gehalten.

Es ist auffallend, dass das reine Salpetersäurehydrat selbst unter 0° den Körper völlig in das Dinitroderivat überführt, während käufliche rauchende Salpetersäure von 1.52 Spec. Gewicht selbst bei + 20° nur zur Bildung des Mononitrokörpers führt.

Nach völliger Lösung wird das Gemisch auf Eis gegossen und das ausfallende Produkt zunächst mit Wasser und schliesslich mit kaltem Alkohol gewaschen.

Die Abspaltung der Acetylgruppe sowie die Reduction wurde in der früher angegebenen Weise bewerkstelligt.

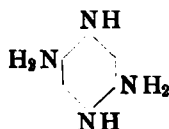
Die Ausbeute an salzsaurem Tetramidobenzol beträgt etwa 50 pCt. der angewandten Diacetylbase, sodass Ersteres kaum mehr zu den kostbaren Materialien zu zählen ist.

¹⁾ Diese Berichte XX, 328.

Zur Einführung von weiteren Amidogruppen bot hier die gewöhnliche Methode des Acetylirens und Nitrirens kaum Aussicht auf Erfolg.

Die Acetylierung musste immer zu der früher beschriebenen Diäthenylbase führen, aus welcher sich die Aethenylgruppen voraussichtlich nicht wieder fortschaffen liessen.

Ich stellte deshalb Versuche mit dem früher beschriebenen Diimidodiamidobenzol, dem Oxydationsproduct des Tetramidobenzols an, welches sich gegen weitere oxydirende Einflüsse ziemlich beständig zeigte. Dieser Körper, welchem höchst wahrscheinlich die den Chinonen analoge Constitution :



zukommt, bildet ein in kleinen grünen Nadeln krystallisirendes Nitrat: $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH})_2(\text{NH}_2\text{HNO}_3)_2$. Es wurde diese Substanz zuerst durch Einwirkung mässig verdünnter Salpetersäure auf Tetramidobenzol erhalten, für die Beschaffung grösserer Quantitäten erwies sich jedoch das folgende Verfahren als zweckmässig:

1 Theil salzsaures Tetramidobenzol wurden in etwa 15 Theilen Wasser gelöst, der Lösung 2 Theile gewöhnlicher Salpetersäure hinzugefügt, und dann die Flüssigkeit mit überschüssigem Eisenchlorid versetzt. Der erhaltene Niederschlag wird mit salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen und auf Thontellern getrocknet.

Der Körper bildet im trockenen Zustande ein lockeres Pulver von der Farbe des Chromoxyds. Trägt man diese Substanz in die 15 bis 20fache Menge concentrirter Schwefelsäure ein, so geht sie anfangs mit rothvioletter Farbe in Lösung, letztere schlägt jedoch schnell in ein bräunliches Gelb um.

Das Eintragen muss ganz allmählich geschehen, und die Temperatur ist dabei auf etwa $+10^\circ$ zu halten.

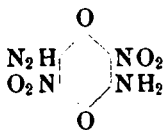
Trägt man Eisstücke in die Lösung ein, so scheiden sich nach kurzer Zeit sternförmig gruppirte, dunkelgelbe Nadeln eines neuen Körpers aus. Die neue Substanz ist in allen indifferenten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich und konnte nur durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und allmähliches Ausscheiden mit Wasser gereinigt werden.

Die Analyse zeigte in der That, dass unter dem wasserentziehenden Einfluss der Schwefelsäure die beiden Salpetersäuremoleküle in Form von Nitrogruppen in das Molekül der Substanz eingetreten waren. Gleichzeitig hatten sich aber zwei Ammoniakreste abgespalten und waren durch sauerstoffhaltige Gruppen ersetzt worden.

Die Analyse führte zu der Formel $C_6H_4N_4O_6$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	31.58	31.41	— pCt.
H	1.75	2.18	— „
N	24.12	—	24.28 „

Es war an sich zweifelhaft, ob hier die Amidogruppen durch Hydroxyle, oder die Imidgruppen durch Chinonsauerstoff ersetzt waren. Da die Imidgruppen im Allgemeinen jedoch beweglicher sind als die Amidogruppen, glaube ich annehmen zu dürfen, dass dem Körper die Constitutionsformel:



zukommt, dass er mithin ein Dinitrodiamidochinon ist. Die vorliegende Substanz besitzt keinen bestimmaren Schmelzpunkt. Concentrirten Säuren gegenüber verhält sie sich als sehr schwache Base, deren Salze jedoch durch Wasser leicht zersetzt werden.

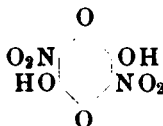
Bei langem Stehenlassen der schwefelsauren Lösung an feuchter Luft, scheidet sich ein sehr zersetzliches Sulfat in braunen Krystallen aus, welche durch Wasserzusatz sofort zu einem gelben Pulver zerfallen.

In kalter verdünnter Kalilauge löst sich der Körper mit grosser Leichtigkeit. Beim Erwärmen tritt ein starker Ammoniakgeruch auf und es scheiden sich goldgelbe schwer lösliche Nadelchen aus.

Die Untersuchung zeigte, dass der gebildete Körper nichts andres ist, als das Kaliumsalz der Nitranilsäure $C_6(NO_2)_2(OK)_2O_2$.

Mit saurer Zinnchlorürlösung schied es sofort die sehr charakteristischen violetten Nadeln des Nitroamidotetroxybenzols aus, und auch die übrigen Eigenschaften stimmten mit denen des aus Hydrochinon dargestellten nitranilsauren Kaliums völlig überein.

Vergleicht man die Formel der Nitranilsäure:

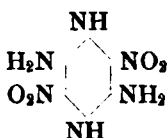


mit der des Diamidodinitrochinons, so sieht man, dass beide Körper in nahen Beziehungen zu einander stehen.

Das Diamidodinitrochinon kann als Amid der Nitranilsäure aufgefasst werden, es steht zu dieser in demselben Verhältniss, wie das Chloranilamid zur Chloranilsäure.

Da für die Nitranilsäure schon früher die Parastellung der Nitrogruppen nachgewiesen ist¹⁾, bildet diese neue Entstehung derselben einen sicheren Beweis für die symmetrische Constitution des Tetramidobenzols.

Es ist wohl zweifellos, dass aus dem Diimidodiamidobenzol in erster Phase ein Nitroderivat



gebildet wird.

Durch Einwirkung der vorhandenen Schwefelsäure tauscht dasselbe jedoch, unter gleichzeitigem Ammoniakaustritt, seine Imidgruppen gegen Chinonsauerstoffatome aus.

Ammoniak lässt sich nach dem Ausscheiden des Nitrokörpers in den Mutterlaugen reichlich nachweisen.

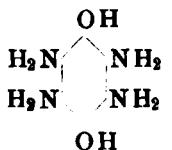
Trägt man das Diamidodinitrochinon in stark saure Zinnchlorürlösung ein, so geht es beim Erwärmen klar in Lösung. Wurde die Flüssigkeit mit Salzsäuregas nahezu gesättigt, so schieden sich zinnfreie farblose Blättchen des salzsauren Salzes einer neueren Base aus.

Die Analyse des über Kalk getrockneten Körpers führte zu der Formel $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{Cl}_4$.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	VI.
C	22.78	22.99	23.01	—	—
H	4.43	5.03	4.79	—	—
N	17.71	—	—	17.88	—
Cl	44.93	—	—	—	44.53.

Es war also durch Reduction der Nitrogruppen und der Chinongruppe das Tetrachlorhydrat eines Tetramidodioxybenzols entstanden.

Letztere Base kann ihrer Entstehung zufolge nur das Tetramidohydrochinon:



sein.

Das Tetramidohydrochinon zeigt in seinem Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit dem früher von Th. Benckiser und mir beschriebenen

¹⁾ A. Hantzsch, Diese Berichte XIX, 2393. R. Nietzki, ebenda XIX, 2727.

Diamidotetroxybenzol. Wie dieses lässt es sich durch Oxydationsmittel in verschiedene wasserstoffärmere Körper überführen, welche bis jetzt nicht näher untersucht wurden. Analog dem Tetramidobenzol bildet das Tetramidohydrochinon ein schwerlösliches Sulfat. Setzt man durch Alkalien die Base in Freiheit, so färbt sich dieselbe an der Luft schnell violett. Kocht man die alkalische Lösung mit Mangandioxyd, so wird, wie beim Diamidotetroxybenzol, Krokonsäure gebildet, welche durch ihr charakteristisches gelbes Baryumsalz leicht nachzuweisen ist.

Die oben erwähnte ziemlich glatte Bildung der Nitransilsäure eröffnet einen neuen Weg zur Darstellung sämtlicher im Kohlenoxydkalium enthaltenen Benzolhexaderivate, bei welchem hier nicht das Hydrochinon, sondern das Metaphenylendiamin zum Ausgangsmaterial dient.

Hrn. Eduard Müller, welcher mich bei der vorstehenden Arbeit durch Ausführung der Analysen, sowie durch Darstellung des Ausgangsmaterials unterstützt hat, spreche ich hier meinen verbindlichsten Dank aus.

Basel. Universitätslaboratorium.

455. Eug. Lellmann und O. Bonhöffer: Zur Kenntniss des Diphenylharnstoffchlorids.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Monaten haben wir in einer vorläufigen Notiz in diesen Berichten¹⁾ die Wirkungsweise des Diphenylharnstoffchlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid besprochen und zugleich bemerkt, dass wir auch die Einwirkung dieses Chlorids auf nitrierte Amine und Phenolate, sowie die Amidirung der resultirenden Producte (Harnstoffe resp. Urethane) in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen hätten. Jetzt nach der Beendigung unserer Versuche geben wir kurz das experimentelle Material, welches sich an anderer Stelle ausführlicher besprochen findet²⁾.

¹⁾ Ueber eine Methode, die Carboxylgruppe in aromatische Kohlenwasserstoffe einzuführen. XIX, 3231.

²⁾ »Zur Kenntniss des Diphenylharnstoffchlorids«. Inauguraldissertation von Otto Bonhöffer, Tübingen 1887.