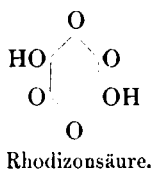
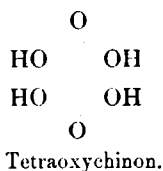


642. R. Nietzki und Fr. Kehrman: Zur Kenntniss der Oxychinone.

(Eingegangen am 17. November.)

Vor einiger Zeit¹⁾ haben wir, von der Rhodizonsäure ausgehend, einen Körper dargestellt, welcher als das Triazin des Benzols, $C_6(=N_2C_7H_6)_3$, aufgefasst werden muss und sich von dem bisher nur als Hydrat bekannten tertiären Chinon, C_6O_6 , in derselben Weise ableitet, wie das Phenazin von dem noch unbekannten Orthochinon.

Die successive Einführbarkeit dreier, in Parastellung befindlichen Chinongruppen in den Benzolkern, lässt wichtige Schlüsse auf die Constitution des letzteren zu, der strenge Beweis jedoch, dass diese Chinongruppen wirklich dem gewöhnlichen Chinon analoge Paragruppen sind, hat bis jetzt noch immer nicht beigebracht werden können. Wir haben bisher für Tetraoxychinon und Rhodizonsäure stets die nachstehenden Formeln angenommen:



weil dieser Fall, den vorliegenden Analogien gemäss, wohl der wahrscheinlichste ist.

Wir haben nun versucht, die vermuthete Constitution der Körper experimentell zu beweisen, konnten bisher jedoch nur constatiren, dass das Tetraoxychinon wirklich zu den Parachinonen gehört, während die Stellung der zweiten in dasselbe eintretenden Chinongruppe als noch nicht bewiesen angesehen werden muss.

Wir haben zunächst das Verhalten des Tetraoxychinons auf Orthodiamine studirt, welch' Letztere nach den bis jetzt bekannten That-sachen nur mit Orthochinonen eine Condensation eingehen.

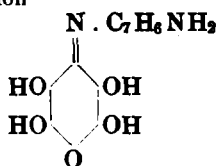
Versetzt man eine wässerige Lösung von Tetraoxychinon mit einem Salze des Orthotoluyldiamins, so färbt sich dieselbe grünlich braun, ohne dass sich ein fester Körper ausscheidet, erst auf Zusatz von essigsaurem Natron scheidet sich ein dunkelgrüner, bald krystallinisch werdender Niederschlag aus.

Die entstehende neue Substanz löst sich mit grosser Leichtigkeit in verdünnten Mineralsäuren und wird aus dieser Lösung schon durch Acetate in Form kleiner, fast schwarzer Krystalle abgeschieden. Beim Trocknen an der Luft bei höherer Temperatur färbte sich die Substanz

¹⁾ Diese Berichte XX, 3.

braun, und ging schliesslich vollständig in das früher beschriebene Azin der Rhodizonsäure über. Oxydationsmittel wandelten es in das, auch aus Letzterem entstehende Dichinoylazin, $C_6O_4 : N_2 : C_7H_6$, um. Alkalien lösen den Körper mit violetter Farbe.

Der Körper besass für ein hydroxylirtes Azin auffallend stark basische Eigenschaften. Er bildet mit Säuren krystallinische Salze, welche jedoch einen Theil ihres Säuregehalts leicht wieder verlieren. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass hier das Diamin nur mit einem Stickstoffatom reagirt hatte, und ein den Chinonaniliden analoges Product von der Constitution

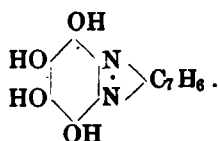


entstanden war.

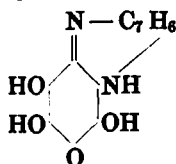
Die Analyse der im Wasserstoffstrom bei 150° getrockneten Substanz bestätigte diese Annahme jedoch nicht, sie führte zu der um ein Wassermolekül ärmeren Formel: $C_{13}H_{10}N_2O_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	60.47	59.97 pCt.
H	3.87	4.30 „

Es konnte diese Formel auf verschiedene Weise interpretirt werden. Der Körper konnte das Azin des Tetraoxychinons sein. Es musste dann der Chinongruppe die Orthostellung zukommen, oder eine Verschiebung des einen Hydroxylwasserstoffs stattfinden. In beiden Fällen kam dem Körper folgende Formel zu:



Andererseits konnte ein Stickstoff den Sauerstoff der Hydroxylgruppe ersetzen und ein Körper von der Constitution:



entstehen. Dass derartige Reactionen stattfinden, lehrt die früher mitgetheilte Thatsache, dass in die Rhodizonsäure, welche noch zwei Hydroxyle enthält, unter Umständen drei Orthodiaminreste eintreten können. Der so entstehende Körper, welcher bisher nicht analysirt

wurde, geht bei der Oxydation in das Triazin über, und ist dem Vorliegenden in seinen Eigenschaften verwandt.

Steht nun die Chinongruppe des Tetraoxychinons in der Orthostellung, so muss dieser Körper auch noch auf Diamine reagieren, wenn der Wasserstoff der vier Hydroxylgruppen durch andere Reste ersetzt ist.

Ein solches Derivat ist bekannt, es ist das Tetrabenzoyltetraoxychinon von Maquenne¹⁾. Wir erhielten diese Substanz nach Maquenne's Angaben leicht durch Erhitzen des Tetraoxychinons mit Benzoylchlorid.

Das Tetrabenzoylderivat bildet ein gelbes, in den meisten Lösungsmitteln fast unlösliches, krystallinisches Pulver. Durch kohlensaure Alkalien wird es nur langsam verändert, Aetzalkalien verseifen es beim Erwärmen.

Es hat sich gezeigt, dass Tetrabenzoyltetraoxychinon auf Orthodiamine nicht reagiert, gleichviel ob man es mit den Salzen, oder mit der freien Base in Berührung bringt.

Wir haben ferner noch das Verhalten des acetylierten Tetraoxychinons etwas eingehender studirt. Erhitzt man das Tetraoxychinon oder dessen Natriumsalz mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 100°, oder lässt man beide Körper einige Tage mit einander kalt in Berührung, so erhält man ein hellgelbes, krystallinisches Pulver.

Schon die Eigenschaften des Körpers zeigen, dass hier kein Tetra- sondern nur ein Diacetylderivat vorliegt. Der Körper löst sich mit rothvioletter Farbe in kohlensauren Alkalien und wird daraus durch Säuren unverändert abgeschieden.

Er bildet gelbe Blättchen, welche sich wenig in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether lösen. Aus letzterem Lösungsmittel konnte der Körper umkrystallisirt werden, und zeigte einen Schmelzpunkt von 205°.

	Berechnet	Gefunden
für $C_6O_2(O C_2H_3O)_2(OH)_2$		
C	46.87	46.49 pCt.
H	3.12	3.57 „

Das Diacetylderivat ist, wie das Tetraoxychinon selber, eine zweibasische Säure. Es treibt aus Natriumacetat die Essigsäure aus. Löst man es in einer concentrirten Natriumacetatlösung, so krystallisiren nach einiger Zeit röthliche, dem chloranilsauren Natrium ähnliche Nadeln eines Natriumsalzes aus. Aus der Lösung desselben fällte Chlorbaryum ein violettrothes, krystallinisches Baryumsalz aus.

Der Metallgehalt dieser Salze ist kein constanter, und wurde meist für ein zweibasisches Salz zu niedrig, für ein einbasisches zu hoch gefunden.

¹⁾ Compt. rend. 104, 1719.

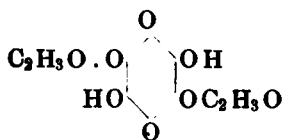
Das Diacetyltetroxychinon reagirt auf Orthotoluyldiamin, und liefert einen Körper, der dem Condensationsproduct des freien Tetroxybenzols ähnlich ist.

Zieht man die Thatsache in Rechnung, dass Tetrabenzoyltetroxychinon auf Orthodiamine nicht einwirkt, so verliert die Annahme, dass die Chinonsauerstoffe des Tetroxychinons die Orthostellung einnehmen könnten, alle Wahrscheinlichkeit.

Das Diacetyltetroxychinon zeigt in seinem ganzen Verhalten eine auffallende Analogie mit der Chloranilsäure, und es scheint danach wohl erwiesen, dass das Tetroxychinon ein Derivat des gewöhnlichen Parachinons ist.

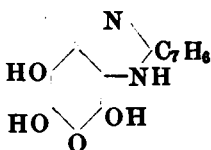
Da die Chloranilsäure nach den Untersuchungen von Hantzsch unzweifelhaft die Hydroxyle in Parastellung enthält, ist auch für obiges Diacetylderivat diese Stellung, einerseits zwischen den acetylierten, andererseits zwischen den freien Hydroxylen, wahrscheinlich.

Letzterem Körper käme danach die folgende Constitutionsformel zu:



Es fragt sich nun, in welcher Weise die Orthodiaminreste hier eingreifen, ob eine Verschiebung des Hydroxylwasserstoffes, oder eine Substitution des einen Hydroxyls durch die Imidgruppe stattfindet.

Wir halten die zweite Annahme, mithin für den aus *o*-Toluyldiamin entstehenden Körper die Formel:



für die wahrscheinlichere.

Die Eigenschaften der Substanz sind von denen der hydroxylierten Azine (der Eurhodole von Witt) zu weit verschieden, als dass man sie zu diesen zählen könnte.

Behandelt man obigen Körper mit Zinnchlorür, so geht er in ein iolettroth gefärbtes Reductionsproduct über, welches sich auch aus dem Azin der Rhodizonsäure durch dasselbe Reagenz erhalten lässt.

Basel. Universitätslaboratorium.