

609. R. Nietzki und Herbert Kaufmann: Ueber einige Abkömmlinge des Trinitrohydrochinons.

(Eingegangen am 26. November.)

Vor etwa 12 Jahren<sup>1)</sup> hat der Eine von uns gezeigt, dass eine Nitrogruppe des Trinitrodiäthylhydrochinons ein Verhalten zeigt, wie es zuerst von Laubenheimer am Dinitrochlorbenzol von der Stellung  $\text{ClNO}_2\text{NO}_2$  beobachtet wurde. Diese Gruppe lässt sich gegen den Rest des Ammoniaks oder eines Amins leicht umtauschen. Wir haben in letzter Zeit das Studium der in diesen Reactionen entstehenden Körper wieder aufgenommen und wollen in Kürze über die Resultate berichten.<sup>2)</sup>

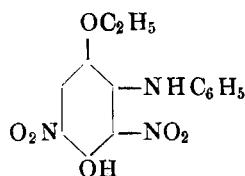
Wie früher mitgetheilt, entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Dinitrodiäthylhydrochinon ein Dioxäthyldinitrodiphenylamin, welches beim Kochen mit Alkalilauge in einen Körper von sauren Eigenschaften übergeht, der auf Grund einer Kaliumbestimmung für ein Diäthyldinitrotrioxybenzol angesehen wurde.

Eine ausführliche Analyse dieses Körpers, welche nunmehr unternommen wurde, hat jedoch gezeigt, dass demselben eine ganz andere Zusammensetzung zukommt, obwohl die betreffende Kaliumbestimmung richtig war.

Durch Zersetzung des Kaliumsalzes mit Salzsäure wurde die Substanz im freien Zustande dargestellt. Sie krystallisiert aus Alkohol in langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 152°.

Die Elementaranalyse zeigte deutlich, dass hier nicht, wie auf Grund der Kaliumbestimmung früher angenommen war, der Anilinrest durch Hydroxyl ersetzt, sondern dass hier einfach eine Aethylgruppe abgespalten war.

Der Körper ist nach den gefundenen Zahlen ein Aethyldioxydinitrodiphenylamin von der Formel:



<sup>1)</sup> R. Nietzki, diese Berichte XI, 1448.

<sup>2)</sup> Vergl. H. Kaufmann, Inauguraldissertation, Basel 1891. Verl. Bechtold & Co., Wiesbaden.

Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		Gefunden	
		I.	II.
C	52.66	52.71	— pCt.
H	4.08	4.70	— »
N	13.17	—	13.33 »

Die früher angenommene Formel C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub> verlangt 44.1 Kohlenstoff, 4.4 Wasserstoff und 10.3 pCt. Stickstoff.

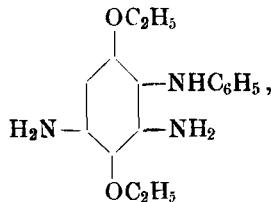
Der Kaliumgehalt der Salze ist jedoch in beiden Fällen wenig verschieden, nämlich für den ersten Körper 13.17, für den letzteren 12.58, während 12.54 pCt. Kalium gefunden wurden.

Das Einwirkungsproduct von Anilin auf Diäthyltrinitrohydrochinon wurde ferner der Reduction mit Zinnchlorid und Salzsäure unterworfen.

Durch Zersetzen des auskrystallisirenden Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man das Chlorhydrat einer neuen Base. Beim Eindampfen seiner Lösung wird dieselbe unter Blaufärbung zerstetzt, die daraus abgeschiedene Base ist jedoch ziemlich beständig.

Letztere krystallisirte, wenn die etwa 60° warme Lösung des Salzes mit Ammoniak versetzt wurde, in langen nahezu farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 77° aus. Zur Reinigung wurde dieselbe in warmer verdünnter Salzsäure gelöst und aufs Neue mit Ammoniak gefällt.

Die Analyse der exsiccatortrocknen Substanz ergab Zahlen, welche zu der Formel C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> führten, es war somit das erwartete Dioxäthyldiamidodiphenylamin:



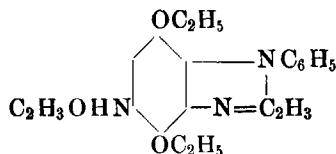
entstanden.

Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	66.90	66.31	66.44	— pCt.
H	7.32	7.74	7.61	— »
N	14.63	—	—	14.77 »

Das Chlorhydrat, welches am besten durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit concentrirter Salzsäure gewonnen wird, bildet farblose Nadeln, die sich beim Trocknen bläulich färben. Ihr Chlorgehalt entspricht der Formel C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(HCl)<sub>2</sub>.

	Berechnet	Gefunden
Cl	19.72	19.23 pCt.

Erbitzt man die Base mit Essigsäureanhydrid, so entsteht mit grosser Leichtigkeit eine acetylirte Anhydrobase, bei welcher die Anhydrisation wohl zwischen der einen Amidogruppe und der Imidgruppe entsprechend der Formel:



angenommen werden muss.

Diese Substanz bildet farblose, bei  $162^{\circ}$  schmelzende Nadeln, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem schwierig löslich sind. Die Substanz löst sich ausserdem leicht in Alkohol und Aether, sowie in verdünnten Säuren.

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	67.99	68.32	— pCt.
H	6.52	6.99	— »
N	11.90	—	11.96 »

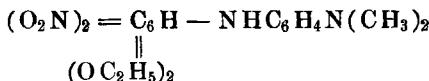
Es wurde ferner die Condensation des Trinitrodiäthylhydrochinons mit Dimethyl-*p*-phenylen diamin ausgeführt.

Zu diesem Zwecke wurde 1 Molekül des Nitrokörpers mit mindestens 2 Molekülen salzaurem Dimethyl-*p*-phenylen diamin bei Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat in alkoholischer Lösung gekocht.

Die in Form von salpetriger Säure austretende Nitrogruppe reagirt hier auf das zweite Molekül des Diamins, es entwickelt sich reichlich Stickstoff, und beim Vermischen der Flüssigkeit mit Wasser macht sich der Geruch nach Dimethylanilin bemerkbar, welches mit Wasserdampf übergetrieben und identificirt werden konnte.

Das Hauptproduct der Reaction krystallisiert aus heissem Alkohol in schön rothen, bei  $148^{\circ}$  schmelzenden Nadeln, und zeigt deutlich basische Eigenschaften.

Seine Analyse bewies, dass hier die Reaction ganz im Sinne der Einwirkung von Anilin verlaufen war, und dem Körper die Formel:



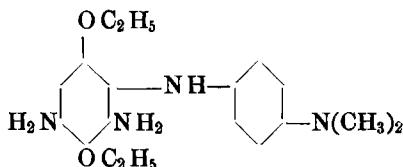
zugeschrieben werden musste.

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_6$	Gefunden	
		I.	II.
C	55.38	55.68	— pCt.
H	5.64	5.98	— »
N	14.36	—	14.74 »

Kocht man den Körper mit verdünnter Salzsäure, so entsteht des in schön grünschillernden Nadeln krystallisirende Chlorhydrat, welches jedoch durch Waschen mit Wasser zerlegt wird.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird der Körper leicht reducirt, aber die Reindarstellung der entstandenen Amidobase scheiterte an ihrer grossen Oxydirbarkeit.

Es musste hier eine Triamidoverbindung von der Constitution:

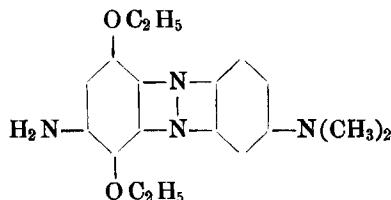


enstanden sein. Ein solcher Körper ist nichts anderes, als die Leuko-  
verbindung eines dem Toluylblau analogen Indamins, und sollte  
durch Oxydation in der Kälte in ein solches, in der Hitze in ein De-  
rivat des Diamidophenazins übergehen.

In der That oxydirt sich die entzinnte Lösung des Reductions-  
productes sehr leicht unter Bildung eines blauen Farbstoffes. Zur  
Darstellung eines Azinfarbstoffs wurde in folgender Weise verfahren.

Das Reductionsproduct von 20 g Nitrobase wurde nach dem Ver-  
jagen der überschüssigen Salzsäure mit Schwefelwasserstoff entzinnit,  
die Lösung mit Calciumcarbonat neutralisiert und noch 2 g Kalkhydrat  
hinzugefügt. Man setzt 40 g 60 procentigen Weldonbraunstein hinzu,  
kocht, bis sich die anfangs blaue Farbe der Flüssigkeit in eine  
bräunliche umgewandelt hat und filtrirt. Das Azin findet sich nebst  
überschüssigem Braunstein im Rückstand und muss diesem durch  
Auskochen mit Alkohol entzogen werden. Nach theilweisem Ver-  
dampfen des letzteren krystallisiert es in schön grünglänzenden Nadeln,  
welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt  
werden.

Die Analyse zeigte, dass hier, wie zu erwarten, ein Dioxäthyl-  
dimethyldiamidophenazin von der Formel:

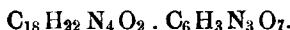


entstanden war.

	Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	66.28	65.71	65.85	— pCt.
H	6.75	7.15	6.85	— »
N	17.18	—	—	17.21 »

Der Körper zeigt alle Eigenschaften der Witt'schen Eurhodine (amidirten Azine); in concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit grüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser durch Blau in Roth übergeht. Seide färbt er mit violettstichig rother Nüance an. Die Lösung der Base ist braungelb und zeigt keine Fluorescenz. Die rothe Farbe kommt ohne Zweifel den einsäurigen Salzen zu, doch konnte, ausser dem Pikrat, keines derselben im analysenreinen Zustande erhalten werden.

Das Letztere, durch Fällen der alkoholischen Azinlösung mit Pikrinsäure erhalten, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in grünschillernden Nadeln. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel



Ber. für C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> N <sub>7</sub> O <sub>9</sub>	Gefunden
C 51.89	52.47 pCt.
H 4.50	4.82 »

Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht das Azin in ein Acetyl derivat über, welches in Folge seiner basischen Eigenschaften beim Verdünnen des Reactionsgemisches mit Wasser nur zum kleinen Theil gefällt wird. Man erhält es beim Abstumpfen der Essigsäure mit Ammoniak in Form eines mennigrothen Niederschlages. Es wird in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit heissem Wasser verdünnt und mit Ammoniak neutralisiert. Beim Erkalten krystallisiert es in schön hellrothen bei 179° schmelzenden Nadeln. Mit Säuren bildet es rothgefärbte Salze.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel

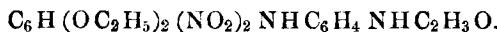


Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden
N . 15.22	15.18 pCt.

Ein Versuch, das Trinitrodiäthylhydrochinon mit Paraphenylen-diamin zu condensiren, ergab ein wenig befriedigendes Resultat; besser verlief die Reaction jedoch bei Anwendung von Monacetyl-Paraphenyldiamin.

Der entstehende Körper bildet gelbe seidenartige Nadeln, welche wenig in kaltem Alkohol, etwas leichter in heissem löslich sind. Schmelzpunkt 199°.

Die Analyse bestätigte die erwartete Formel:



	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{18}H_{20}N_4O_7$	I.	II.
C	53.47	53.61	— pCt.
H	4.95	5.50	— »
N	13.86	—	14.06 »

Beim Kochen mit verdünnter alkoholischer Kalilauge wird merkwürdigerweise nicht die Acetylgruppe, sondern eine Aethylgruppe verseift, es entsteht ein Körper von sauren Eigenschaften, dessen Analyse zu der Formel:  $(NO_2)_2C_6H_4OC_2H_5 \cdot OHNH C_6H_4NHC_2H_3O$  führte.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{16}H_{16}N_4O_7$	I.	II.
C	51.06	50.76	— pCt.
H	4.26	4.83	— »
N	14.89	—	14.97 »

Der Körper bildet gelbbraune, in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 206°.

Versucht man hier durch Einwirkung stärkerer Lauge eine Abspaltung der Acetylgruppe vorzunehmen, so findet eine gänzliche Spaltung des Moleküls statt. Man bewirkt diese Reaction am leichtesten durch Kochen der Substanz mit wässriger 20 prozentiger Kalilauge.

Die entstandene gelbe Lösung giebt mit Säure einen schmutzigen gelben Niederschlag, aus welchem durch Krystallisation aus Alkohol ein neuer Körper in gelben, bei 210° schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Die Analyse dieser Substanz führte zu der Formel:



	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	39.34	39.82	—	— pCt.
H	3.28	3.79	—	— »
N	11.48	—	11.51	11.57 »

Es war hier somit der eingetretene Paraphenylendiaminrest wieder abgespalten, und das entstandene Product musste als ein Dinitroäthyl-trioxybenzol von der Formel

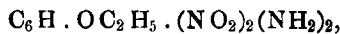


angesehen werden.

Ein derartiger Körper wurde bereits von dem Einen von uns<sup>1)</sup> früher beschrieben. Er bildete sich aus dem Einwirkungsproduct von

<sup>1)</sup> R. Nietzki, Ann. Chem. Pharm. 215, 125.

Ammoniak auf Trinitrodiäthylhydrochinon durch Kochen mit Kalilauge. Dieses Ammoniakeinwirkungsproduct ist ein Diamidotinitrophenetol,



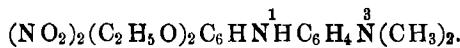
welches beim Kochen mit Kalilauge seine beiden Amidogruppen gegen Hydroxyle umtauscht.

Dieser Körper ist jedoch mit dem oben beschriebenen nicht identisch. Er zeigt einen sehr viel niedrigeren Schmelzpunkt (143°) und unterscheidet sich von diesem ferner durch das gänzliche Fehlen des starken Dichroismus seiner Krystalle. Jedenfalls ist hier die Stellung der Hydroxyl- und Nitrogruppen eine andere.

Trinitrodiäthylhydrochinon wurde ferner mit Dimethylmetaphenylendiamin und mit  $\alpha$ -Naphtylamin condensirt.

Der mit ersterer Base erhaltene Körper bildet orangegelbe, in heissem Alkohol, Benzol und Aether leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 106°.

Die Analyse bestätigte die Formel:



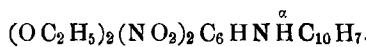
Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_6$	Gefunden	
	I.	II.
C 55.38	55.52	— pCt.
H 5.64	6.13	— »
N 14.36	—	14.34 »

Gleich seinem oben beschriebenen Isomeren besitzt dieser Körper schwach basische Eigenschaften.

Der durch Einwirkung von  $\alpha$ -Naphtylamin entstehende Körper bildet gelbe, bei 128° schmelzende Nadeln.

Von dem gleichzeitig entstehenden  $\alpha$ -Amidoazonaphthalin lässt er sich auf Grund seiner geringeren Löslichkeit in Alkohol leicht trennen.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
C 60.45	60.44	— pCt.
H 4.79	5.30	— »
N 10.58	—	10.80 »

Basel, Universitäts-Laboratorium.