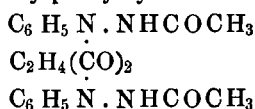


während durch Einwirkung von Fumarylchlorid auf salzsaures Phenyl- oder Tolyldhydrazin nur unkrystallinische Substanzen erhalten wurden. Ebenso setzt sich das Phtalylchlorid leicht mit salzsaurem Phenylhydrazin (in Benzol suspendirt) um, indem das schon früher dargestellte β -Phtalylphenylhydrazin entsteht, das sich auf diese Weise am besten darstellen lässt. Hr. Eiger erhielt in entsprechender Weise aus Succinylchlorid und salzsaurem *p*-Tolyldhydrazin das schön krystallisirende Tolyorthopiperazon

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NC}_7\text{H}_7 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \end{array}$$

in relativ guter Ausbeute.

Die Einwirkung von Succinylchlorid auf Acetylphenylhydrazin, die deshalb ausgeführt wurde, weil dadurch vielleicht das von Hermens und mir erhaltene 1. Phenyl. 2. acetyl. 3. 6. orthopiperazon entstehen konnte, lieferte jedoch Verbindungen von ganz anderer Art. Es wirkt hier 1 Mol. Succinylchlorid auf 2 Mol. der Acetylverbindung ein, indem das Acetyl- α -Succinylphenylhydrazin



entsteht¹⁾. Die Wirkung des zweibasischen Säurechlorides entspricht also durchaus den Erfahrungen, die Widmann²⁾ bei der Einwirkung der einbasischen Säurechloride gemacht hat. Hr. Klamroth hat auch die entsprechende Verbindung vom Tolyldhydrazin, sowie die Derivate des Fumarylphenyl- und -tolylhydrazins erhalten, die sich alle durch grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnen.

Ich möchte bitten, mir die weitere Ausarbeitung dieses Gebietes auf einige Zeit zu überlassen.

Rostock, August 1893.

418. R. Nietzki und Fr. Moll: Ueber Dinitrobrencatechin und seine Ueberführung in Nitransilsäure.

(Eingegangen am 14. August.)

Ausser dem Mononitrobrencatechin waren bisher nur einige Nitroderivate der alkylirten Brencatechine bekannt. Wir haben nun in ähnlicher Weise, wie es bisher mit Hydrochinon und Resorcin ausgeführt worden war, das Diacetylbrencatechin in ein Nitroderivat überzuführen gesucht.

¹⁾ Wie mir Hr. Dr. M. Fr und mittheilte, hat auch Hr. Dr. S. Wischewiansky dieselbe Verbindung erhalten.

²⁾ Diese Berichte 26, 945.

Das von Nachbaur¹⁾ beschriebene Diacetylbrenzcatechin wurde in die achtfache Menge höchstconcentrirter Salpetersäure (es wurde mit Schwefelsäure destillirte, sogenannte absolute Säure angewendet) eingetragen, und die Temperatur des Gemisches stets in der Nähe des Nullpunktes gehalten. Giesst man die entstandene Lösung auf Eis, so fällt ein gelber krystallinischer Körper aus, welcher aus Alkohol in hübschen, bei 124° schmelzenden Nadeln zu erhalten ist.

Die Verseifung dieses Acetylderivats lässt sich am glattesten durch Lösen in kalter concentrirter Schwefelsäure und Ausfällen mit Wasser bewerkstelligen.

Es wird so ein Dinitrobrenzcatechin erhalten, welches aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 164° krystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 36.00, H 2.00, N 14.00.

Gef. » » 36.35, » 2.53, » 14.51.

Trägt man das Dinitrobrenzcatechin in sehr gut gekühlte Salpeterschwefelsäure ein und versetzt die entstandene Lösung mit Eis, so scheidet sich keine feste Substanz aus. Uebersättigt man die entstandene gelbe Lösung mit Kaliumcarbonat, so fällt ein gelber, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag aus. Die erhaltene Substanz erwies sich mit dem Kaliumsalz der Nitranilsäure als identisch. Krystallform und Löslichkeit zeigten völlige Uebereinstimmung und durch partielle Reduction mit Zinnchlorür konnte daraus das sehr charakteristische, in stahlblauen Nadeln krystallisirende Nitroamidotetraoxybenzol erhalten werden.

Vor längerer Zeit erhielt Gruber²⁾ durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Protocatechusäure eine Substanz, welche er durch Analyse des schwer löslichen Natriumsalzes als Dinitrodioxychinon charakterisirte. Der Eine von uns (R. N.) sandte nach Erscheinen der diesbezüglichen Abhandlung ein Präparat der 2 Jahre früher entdeckten Nitranilsäure behufs Vergleichung an Hrn. Gruber. Letzterer hatte das Salz nur in sehr kleinen Quantitäten in Händen gehabt und konnte nicht mit Bestimmtheit über die Identität oder Verschiedenheit beider Körper entscheiden. Seitdem figurirt in den chemischen Handbüchern neben der Nitranilsäure noch immer das Dinitrodioxychinon von Gruber.

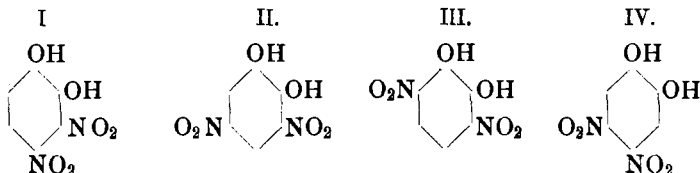
Der Umstand, dass aus Brenzcatechin die Nitranilsäure entsteht, lässt keinen Zweifel zu, dass der aus seiner Carbonsäure, der Protocatechusäure entstehende Körper ebenfalls nichts Anderes ist als Nitranilsäure, und das Gruber'sche Dinitrodioxychinon wäre somit aus der Reihe der chemischen Individuen zu streichen.

Nitranilsäure bildet sich übrigens auch, wenn statt des Dinitrobrenzcatechins direct das Diacetylbrenzcatechin in Salpeterschwefel-

¹⁾ Ann. d. Chem. 107, 246.

²⁾ Diese Berichte 12, 519.

säure eingetragen wird. Dem Dinitrobrencatechin kann eine der nachstehenden Constitutionsformeln zukommen:



Die an und für sich unwahrscheinlichen Formeln I und IV werden durch das Verhalten der unten beschriebenen Amidoverbindung ausgeschlossen. Die Thatsache, dass beim Nitriren der Acetylderivate von Hydrochinon und Resorcin die Nitrogruppen stets zu einander in die Metastellung treten, macht Formel II wahrscheinlich.

In allen Fällen, Formel III ausgenommen, muss bei dem Uebergang in Nitranilsäure eine Wanderung der Nitrogruppe stattfinden, und auch hier lässt sich dieselbe nur ungezwungen durch Annahme der Bildung eines Tetranitroderivats, welches zwei Nitrogruppen nach Art der Chloratome des Chloranils austauscht, erklären.

Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure wird das Dinitrobrencatechin in die Amidoverbindung übergeführt. Vortheilhaft bedient man sich zur Darstellung dieser Substanz direct des Dinitrodiacetylderivates.

Der Körper wird durch Einleiten von Salzsäure in die Reductionsflüssigkeit als zinnfreies Chlorhydrat ausgefällt.

Die exsiccatorrockene Substanz ergab analytische Resultate, welche zu der Formel $C_6H_2(OH)_2(NH_2)_2 + 2HCl$ führten.

Analyse: Ber. Proc.: C 33.8, H 4.69, N 13.14, Cl 33.33.

Gef. » » 34.16, 33.85, » 5.21, 5.16, » 13.27, » 33.42, 33.76.

Versucht man aus dem Salz durch Zusatz von Ammoniak die Base frei zu machen, so findet sofort Oxydation an der Luft statt, die Flüssigkeit färbt sich blau und es scheiden sich stahlblaue Nadeln einer Imidverbindung aus, welche der von Typke aus dem Diamidoresorcin in gleicher Weise erhaltenen Verbindung sehr ähnlich sehen.

Die Analyse führte zu der Formel eines Diimidobrencatechins, $C_6H_2(NH)_2(OH)_2$.

Analyse: Ber. Procente: C 48.97, H 4.76, N 19.04.

Gef. » » 48.93, 48.41, » 4.5, » 18.71.

Durch Einwirkung von Alkalilauge wurde der Körper zersetzt, ohne dass eine gut charakteristische Substanz erhalten werden konnte.

Das Diamidobrencatechin reagirt nicht auf Orthodiketone, die Orthostellung der Amidgruppen ist somit ausgeschlossen.

Basel. Universitätslaboratorium.