

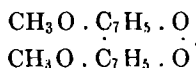
## 226. R. Nietzki und R. Bernard: Zur Kenntniss der Cedirete.

(Eingegangen am 17. Mai; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

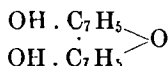
Im Jahre 1878 hat A. W. Hofmann<sup>1)</sup> nachgewiesen, dass ein eigenthümliches Chinon, welches Liebermann unter dem Namen Cörolignon beschrieben und als ein Tetramethoxy-Diphenylchinon erkannt hatte, seine Bildung der Oxydation des Pyrogallol-Dimethyläthers verdankte. Hofmann zeigte ferner, dass bereits Reichenbach einen Körper von gleichen Eigenschaften und gleicher Herkunft unter dem Namen »Cediret« fast 40 Jahre früher beschrieben hatte, und hat letzteren Namen als den ältesten wieder rehabilitirt.

In demselben Jahre (1878) fand der Eine<sup>2)</sup> von uns, dass durch Oxydation des Hydrotoluchinon-Dimethyläthers Körper von vermuthlich analoger Constitution und ähnlichen Eigenschaften entstehen.

Durch Oxydation geht das Dimethyl-Hydrotoluchinon unter Abspaltung einer Methylgruppe in einen cediretartigen Körper über, welchem die nachfolgende Constitutionsformel ertheilt wurde.

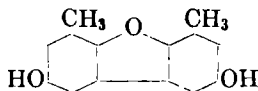


Durch Reduction wurde das Hydrochinon erhalten. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure liessen sich die in den Hydroxylen vorhandenen Methylgruppen abspalten, gleichzeitig trat aber eine Anhydrisation im Sinne der Formel



ein.

In dieser Anhydrisation sehen wir heute wohl den Beweis, dass die beiden Hydroxyle, welche die Wasserabspaltung erleiden, zur Bindung der beiden Kerne in der Orthostellung stehen, der Körper mithin ein Derivat des Orthodiphenylenoxyds von der Formel:



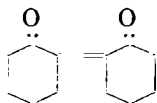
ist. Bezüglich der Cediretformel aber herrscht heut zu Tage weniger Klarheit als vor 20 Jahren.

Die alte Superoxydformel, welche Gräbe für die Chinone aufgestellt hat, wird wohl jetzt ganz allgemein zu den überwundenen Standpunkten gezählt, und doch liegt dieser Formel der obige Ausdruck der Cedirete zu Grunde. Bei Anwendung der Ketonformel

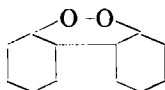
<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 335.

<sup>2)</sup> R. Nietzki, diese Berichte 11, 1278.

auf diese Körper kommt man einigermaassen in Vorlegenheit, es bliebe hier nichts anderes übrig als der etwas gezwungene Ausdruck:



für das denkbar einfachste Cedrret, während bei Beibehaltung der Sauerstoffbindungen der hier entstehende Sechsring:



etwas Verlockendes hat.

Die hier obwaltende Unsicherheit veranlasste uns, die Arbeiten auf diesem Gebiete wieder aufzunehmen.

Inzwischen hatte K. Brunner durch Oxydation des Hydrotoluchinons einige Körper dargestellt, welche offenbar zu derselben Klasse von Verbindungen gehören<sup>1)</sup>.

Das früher beschriebene Oxydationsproduct des Hydrotoluchinon-Methyläthers versuchten wir zunächst in ein Oxim überzuführen. Erhitzt man den Körper mit einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, so gehen die violetten Krystalle bald in Lösung und beim Erkalten scheiden sich bronceglänzende Nadeln von verändertem Aussehen aus. Der neue Körper, welcher nicht ohne Zersetzung schmelzbar ist, löst sich in den meisten indifferenten Lösungsmitteln sehr schwierig. Am besten lässt er sich aus Amylalkohol umkrystallisiren. Von Alkalilauge wird er leicht aufgenommen und durch Uebersättigung mit Säure daraus theilweise unverändert abgeschieden. Die Analyse zeigte deutlich, dass hier ein Monoxim vorlag, doch wurde, trotz des einheitlichen Aussehens, Kohlenstoff und Stickstoff etwas zu hoch gefunden.

$C_{16}H_{17}NO_4$ . Ber. C 66.9, H 5.92, N 4.9.  
Gef. » 67.74, 68.3, » 6.43, 6.6, » 5.44, 5.54.

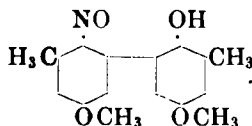
Vielleicht findet zwischen zwei Molekülen der Substanz eine partielle Anhydridisation statt. Durch Essigsäureanhydrid wird das Oxim in ein Monacetylderivat übergeführt.

$C_{18}H_{19}NO_5$ . Ber. C 65.65, H 5.77, N 4.25.  
Gef. » 65.99, 65.38, » 5.95, 5.89, » 4.45.

Die Constitution des Oxims kann verschieden aufgefasst werden. Einmal als wahres Oxim des Chinons nach einer der für dieses an-

<sup>1)</sup> K. Brunner, Wiener Monatsh. 98, II.

genommenen Formeln, andererseits als Nitrosophenol nach der Formel:



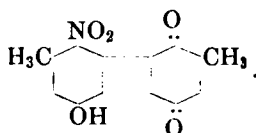
So wenig plausibel die letztere Formel auch erscheinen mag, schien sie uns doch am besten im Stande, das Verhalten des Körpers gegen Salpetersäure zu erklären.

Erwärmt man das Oxim mit der sechsfachen Menge Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.3, so geht es unter Entwicklung rother Dämpfe in Lösung und beim Erkalten scheidet sich ein Körper ab, welcher aus Alkohol in schön rothen, nicht unzersetzt schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die Analyse führte zu der Formel  $C_{14}H_{11}NO_5$ .

Ber. C 61.54, H 4.2, N 5.13.

Gef. » 61.61, 61.48, » 5.06, 4.52, » 5.29, 5.17.

Es waren hier also zwei Methylgruppen entfernt, der entstehende Körper ist gleichzeitig Nitrokörper und Chinon und ihm kommt ohne Zweifel die nachstehende Constitutionsformel zu:

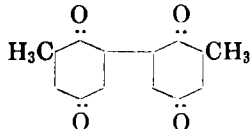


Dass hier in der That eine Hydroxylgruppe vorhanden ist, beweist die Existenz eines Monacetylderivats, welches leicht beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht. Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in hellgelben, bei  $143^{\circ}$  schmelzenden Nadeln.

$C_{14}H_{10}NO_5(C_2H_3O)$ . Ber. C 60.95, H 4.12.

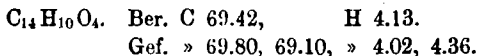
Gef. » 60.95, » 4.45.

K. Brunner stellte durch Oxydation von Hydrotoluchinon zwei Körper dar, von welchen er den einen als Ditolyl-dichinon von der Constitution:

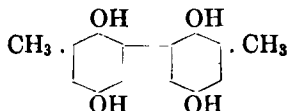


bezeichnet; der andere dagegen, welcher viel Aehnlichkeit mit unserem Oxydationsproduct aus Dimethylhydrotoluchinon (welches wir schlechtweg als Ditolyl-Cedrirt bezeichnen wollen) hat, wird als eine chinhydronartige Verbindung des ersteren mit seinem Hydrokörper angesehen. Es gelang uns nun, das Ditolyl-dichinon von Brunner

aus unserem Ditolyl-Cediret zu erhalten. Man hatte nur nöthig, letzteren Körper mit verdünnter Salpetersäure zu kochen und erhielt so die Verbindung in gelben Krystallen vom Schmp.  $163^{\circ}$ . Auch durch directe Oxydation des Dimethylhydrotoluchinons, nach der früher angegebenen Methode, konnte der Körper erhalten werden, wenn man nach der Bildung des Cedirets weiteres Chromat zusetzt und die Temperatur auf ca.  $50^{\circ}$  steigert. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich der Körper in gelben Krystallen aus. Wir haben den Körper analysirt und bestätigen die von Brunner angegebene Zusammensetzung.

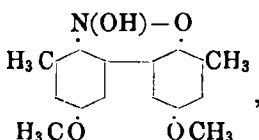


Durch Reduction mit Schwefelammonium geht der Körper in das ebenfalls von Brunner beschriebene Tetraoxyditolyl:

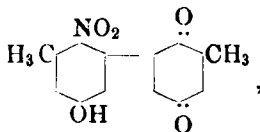


(Schmp.  $203^{\circ}$ ) über.

Die obigen Thatsachen werfen nun ein ganz neues Licht auf das Oxydationsproduct des Hydrotoluchinouäthers, vielleicht auf die ganze Klasse der Cediretkörper. Sie sprechen dafür, dass Ersteres nicht, wie man bisher glaubte, symmetrisch, sondern unsymmetrisch constituirt ist. Aus dem Ditolyl-Cediret ist ein Monooxim entstanden, welchem nach der symmetrischen Formel die Constitution:

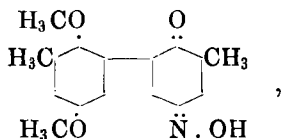


oder eine entsprechende Ketonformel zukommen sollte. Dieses geht bei der Oxydation unter gleichzeitiger Abspaltung zweier Methylgruppen in einen Körper über, der gleichzeitig ein Nitrophenol und ein Chinon ist. Kommt aber diesem Körper wirklich die oben angenommene Constitution:



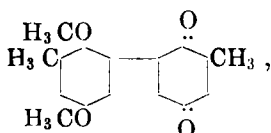
zu, und eine andere ist kaum möglich, so ist seine Bildung aus einem Oxim obiger Constitution kaum verständlich.

Anders wäre es, wenn dieser Substanz die unsymmetrische Formel:

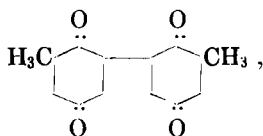


oder die tautomere Nitrosoformel zukäme. Hier würde zunächst der Chinonoximrest nach Art des Nitrosophenols zum Nitrophenol oxydiert, während der andere Kern seine beiden Methylgruppen verliert und in einen weiteren Parachinonrest übergeht.

Dem Cedririt aus Dimethylhydrotoluchinon käme alsdann die Formel:



zu. Bei weiterer Oxydation geht es unter Abspaltung von zwei Methylgruppen in den Brunner'schen Körper:



über.

Diese Anschauung bedarf allerdings noch einer weiteren experimentellen Prüfung, und wenn sie sich bestätigt, würden diese Körper von den Liebermann-Hofmann'schen Cedrireten zu trennen sein, deren Bildung sich nicht gut mit obiger Anschauung in Einklang bringen lässt.

Basel. Organ. Laboratorium von R. Nietzki.