

weisen. Wir gedenken, diese Frage sowie weitere Untersuchungen, die auf verwandte Verbindungen (Phenazine usw.) ausgedehnt wurden, später zusammenhängend zu erläutern.

Mülhausen i. E., Organ. Laboratorium der Höheren Chemie-Schule.

#### 439. M. M. Richter: Über Nitro-chinhydrone.

(Eingegangen am 25. Oktober 1913.)

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> habe ich besonders darauf hingewiesen, daß die Chinhydrone-Bildung bei Einführung von negativen Gruppen erschwert und verlangsamt und schließlich verhindert wird.

Meine hierfür gegebene Erklärung lautete:

»Der Eintritt von Substituenten, besonders von stark negativen Gruppen, in das Chinon-Molekül schwächt ersichtlich die basische Funktion des Sauerstoffs und vereitelt so die Salz- und damit auch die Chinhydrone-Bildung.«

Von C. Loring Jackson und E. K. Bolton<sup>2)</sup> ist nun vor einiger Zeit eine für diese Frage wichtige Verbindung, nämlich das Octojod-chinhydrone,  $C_6O_2J_4, C_6(OH)_2J_4$ , aufgefunden worden. Die Entstehung dieser Verbindung ist deshalb von besonderem Interesse, weil die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen bisher nicht dargestellt werden konnten. Sie weisen darauf hin, daß die Auffindung des Octojod-chinhydrone mit obiger Erklärung im Einklang steht, da vorausgesetzt werden mußte, daß das weniger stark negative Jod die Fähigkeit des Sauerstoffs zur Salzbildung weniger stark herabmindern würde als die beiden anderen Halogene.

Aus dem gleichen Grunde konnte man annehmen, daß der Eintritt der stark negativen  $NO_2$ -Gruppe die Tendenz zur Chinhydrone-Bildung herabsetzen würde. — Zur Darstellung derartiger Chinhydrone standen zur Verfügung das Nitro-hydrochinon und das 2,6-Dinitro-hydrochinon; das erstere ist noch zur Chinhydrone-Bildung befähigt, das letztere dagegen nicht mehr. — Der Einfluß der  $NO_2$ -Gruppe macht sich bei der Chinhydrone-Bildung also noch in höherem Maße geltend, als wie der weniger stark negativen Halogene Chlor und Brom, von denen noch Dichlor- und Trichlor-hydrochinon Chinhydrone liefern.

<sup>1)</sup> B. 43, 3603 [1910].    <sup>2)</sup> B. 45, 871 [1912].

Nitro-chinhydrone,  $C_6H_4O_2, C_6H_3(OH)_2 \cdot NO_2$ .

2.16 g Chinon und 3.10 g Nitro-hydrochinon werden in wasserfreiem Äther warm gelöst und der Ätherüberschuß sofort wieder entfernt, indem man das mit einem Uhrglas bedeckte und mit Ausguß versehene Becherglas auf einer elektrischen Heizplatte erwärmt, weil schon Spuren von Feuchtigkeit das Entstehen der Verbindung verhindern. Sobald auf der Oberfläche kreisende schwarze Krystalle erscheinen, läßt man langsam erkalten.

$C_{12}H_9O_6N$ . Ber. C 54.7, H 3.4, N 5.3.

Gef. » 54.6, • 3.7, » 5.5.

Beim schnellen Krystallisieren werden kleine undeutliche Nadeln, beim langsamen Krystallisieren derbe, schief abgeschnittene Prismen erhalten. Wählt man als Lösungsmittel Benzol, so ist die Ausbeute nur sehr gering. Die Verbindung bildet in der Aufsicht fast schwarze und in der Durchsicht dunkelrote Krystalle, welche bei 89--90° schmelzen, wobei aber schon bei 84° schwache Zersetzung wahrnehmbar ist. Sie kann unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit aus wasserfreiem Äther umkrystallisiert werden. — Sie besitzt einen stark chinonartigen Geruch und wandelt sich bei mehrtägigem Liegen an der Luft unter Verlust von Chinon um in Nitro-hydrochinon.

Es handelt sich hier also doch schon um ein recht labiles Chinhydrone.

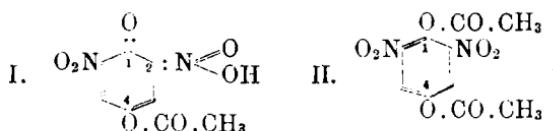
Die Versuche, Chinon und 2.6-Dinitro-hydrochinon (wasserfrei) in Äther oder Benzol zu vereinigen, verliefen resultatlos.

Ich benutze diese Gelegenheit, um einen in der Literatur befindlichen Irrtum richtig zu stellen. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß das von Hesse<sup>1)</sup> und Nietzki<sup>2)</sup> durch Nitrieren von Hydrochinon-diacetat erhaltene gelbe 2.6-Dinitro-hydrochinon-diacetat,  $C_{10}H_8O_6N_2$  (Schmp. 96°), nicht das Diacetat, sondern das Monoacetat,  $C_8H_6O_7N_2$ , ist. Hiermit im Einklang befindet sich die Beobachtung von Kehrmann und Brasch<sup>3)</sup>, daß beim Nitrieren von Hydrotoluchinon-diacetat eine Acetylgruppe abgespalten wird und das Monoacetat des 4.6-Dinitro-hydrotoluchinons entsteht. Der gleiche Vorgang geht, wie ich weiter zeigen werde, auch beim Nitrieren des Hydrochinon-diacetats vor sich. — Das angebliche Diacetat

<sup>1)</sup> A. 200, 245 [1879].    <sup>2)</sup> A. 215, 143 [1882].

<sup>3)</sup> J. pr. [2] 89, 385 [1889].

bildet nämlich wohl charakterisierte Salze und läßt sich noch acetylieren und benzoylieren. Mit Rücksicht darauf, daß das Monoacetat stark gelb gefärbt ist, also noch chinoid ist, muß die Acetylgruppe sich in der 4-Stellung befinden.



Dem gelben Monoacetat,  $C_8H_6O_7N_2$  (Schmp. 96°), von Hesse und Nietzki ist demnach die Formel I und dem aus ihm mittels Essigsäureanhydrid erhaltenen wahren weißen Diacetat,  $C_{10}H_8O_8N_2$  (Schmp. 135—136°), die Formel II zuzuerteilen. Die Salze des gelben Monoacetats sind starke Sprengstoffe.

#### *aci*-2.6-Dinitro-hydrochinon-4-acetat (Formel I).

Die beim Nitrieren von Hydrochinon-diacetat erhaltene Verbindung enthält einen unbekannten Fremdkörper, welcher nur durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol zu entfernen ist. Der Schmelzpunkt steigt hierbei von 94° auf 95.6°.

$C_8H_6O_7N_2$ . Ber. C 39.6, H 2.5, N 11.6.

Gef. » 39.5, » 2.7, » 11.7.

Die Salze entstehen am einfachsten mit Hilfe von Nitriten.

8 g Dinitro-hydrochinon-monoacetat und 6 g Kaliumnitrit puriss. werden in 150 ccm Wasser bis höchstens 95° erwärmt und nach erfolgter Lösung sofort abgekühlt. Ein größerer Überschuß an Kaliumnitrit und längeres Erwärmen bewirkt das Entstehen dunkler gefärbter Salze. Das in roten Nadeln sich abscheidende Kaliumsalz wird aus wenig Wasser umkristallisiert. Das Kaliumsalz enthält kein Krystallwasser.

Das ebenfalls wasserfreie, goldgelbe Bariumsalz ist in Wasser sehr schwer löslich und ergab auf das Bariumsalz stimmende Werte:

$(C_8H_6O_7N_2)_2Ba$ . Ber. Ba 22.1. Gef. Ba 22.3.

Das Natriumsalz bildetponceaurote Nadeln und enthält 3 Mol. Wasser, welche schon unter dem Einfluß des direkten Sonnenlichts entweichen.

$C_8H_5O_7N_2 \cdot Na + 3H_2O$ . Ber. Na 7.2,  $H_2O$  17.0.

Gef. » 7.4, » 16.8.

Das wasserfreie Natriumsalz ist orange gefärbt.

Die Salze ähneln den Pikraten. Das Kaliumsalz ist schwerer löslich als das Natriumsalz. Sie verpuffen beim Erhitzen in wasserfreiem Zustand oft unter Feuererscheinung, jedoch etwas schwächer als die Pikrate.

### 2.6-Dinitro-hydrochinon-diacetat (Formel II).

Das Monoacetat, bzw. das Kalium- oder wasserfreie Natriumsalz wird mit der vierfachen Menge Essigsäure-anhydrid längere Zeit bis zum Sieden erhitzt und die bis 50° abgekühlte Lösung mit Wasser zersetzt. Die aus heißem Alkohol zweimal umkristallisierte Verbindung bildet feine, lichtbrechende, farblose Nadeln vom Schmp. 135—136°, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem Alkohol und Essigsäure.

$C_{10}H_8O_8N_2$ . Ber. C 42.2, H 2.8, N 9.9.  
Gef. » 42.4, » 3.1, » 10.1.

Die Verbindung verhält sich bei der Verbrennung schwach explosiv. Sie löst sich in freien und kohlensauren Alkalien beim Erwärmen mit blauvioletter Farbe (Bildung von Dinitro-hydrochinon) und in salpetrigsaurem Kalium mit roter Farbe (Bildung von Monoacetat). Im ersten Fall werden zwei Acetylgruppen, in letzterem Fall nur eine Acetylgruppe abgespalten.

### 2.6-Dinitro-hydrochinon-1-benzoat-4-acetat.

4.84 g Monoacetat werden in 50 ccm Benzol warm gelöst und 2.8 g Benzoylchlorid und 1.7 g Pyridin zugegeben. Das erhaltene, gelblich gefärbte Rohprodukt wird aus heißem Alkohol zweimal umkristallisiert.

$C_{15}H_{10}O_8N_2$ . Ber. C 52.0, H 2.9, N 8.0.  
Gef. » 52.4, » 3.1, » 8.4.

Kleine weiße Nadeln vom Schmp. 128—129°, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, mäßig löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in Benzol.

### Anilin-Verbindung des 2.6-Dinitro-hydrochinons.

Das Dinitro-hydrochinon und sein Monoacetat sind verhältnismäßig stark saure Substanzen, welche mit Aminen auch in wässriger Lösung farbige Verbindungen eingehen, so z. B. mit Anilin, Toluidin, Benzidin, Diphenyl-formamidin, Harnstoff, Hydrazin, Pyridin usw.

Zur Darstellung der Anilin-Verbindung werden 2 g Anilin und 5 g Dinitro-hydrochinon (+ 1/2 H<sub>2</sub>O) heiß in 50 ccm Wasser gelöst. Die in dunkelroten Nadeln anschließende Additionsverbindung schmilzt bei 102—103° unter Zersetzung, ist leicht löslich in Alkohol und Äther, und so beständig, daß sie aus Wasser umkristallisiert werden kann.

$C_{12}H_{11}O_6N_3$ . Ber. C 49.1, H 3.7, N 14.3.  
Gef. » 49.3, » 3.5, » 14.4.

Anilin-Verbindung des *aci*-2,6-Dinitro-hydrochinon-4-acetats.

0.97 g Anilin und 2.42 g Diacetat werden in je 50 ccm Alkohol warm gelöst. Aus der roten Mischung kommt die Verbindung in orangen Nadeln heraus, welche bei 120° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{14}H_{13}O_7N_3$ . Ber. C 50.2, H 3.9, N 12.5.  
Gef. \* 50.0, » 4.1, » 12.8.

Das von Hesse und auch von Nietzki beschriebene angebliche gelbe Diacetat (Schmp. 96°) ist demnach als das Monoacetat anzusprechen. Das wahre, von mir hergestellte Diacetat (Schmp. 135—136°) ist weiß und besitzt total abweichende Eigenschaften.

Karlsruhe i. B., Privatlaboratorium, Oktober 1913.

**440. Wilhelm Traube und Arthur Lazar:**  
**Über Tetraamino-adipinsäure und  $\beta,\beta'$ -Diamino- $\alpha,\alpha'$ -dioxy-adipinsäure<sup>1)</sup>.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1913.)

Der eine von uns hat vor längerer Zeit<sup>2)</sup> die  $\beta,\beta'$ -Diamino-adipin- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure (I) durch Reduktion der  $\beta,\beta'$ -Diimino-adipin- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure (II) dargestellt, welch letztere in Gestalt ihres Ester-dilactams (III) durch Anlagerung von zwei Molekülen Malonsäureester an ein Dicyan-Molekül gewonnen worden war.

Die  $\beta,\beta'$ -Diamino-adipin- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure konnte einerseits durch Abspaltung von Koblendioxyd in die  $\beta,\beta'$ -Diamino-adipinsäure selbst übergeführt werden, anderseits ließ sie sich, da sie noch zwei den ursprünglichen Malonester-Molekülen angehörige reaktionsfähige Wasserstoff-Atome besaß, direkt bromieren. Hierbei entstand, indem neben der Bromierung eine Lactambildung einherging, das Monolactam der  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom- $\beta,\beta'$ -diamino-adipin- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure (IV). Beim Kochen mit Mineralsäuren verlor letztere Verbindung zwei Moleküle Koblensäure und ein Molekül Wasser und

<sup>1)</sup> Vergl. Arthur Lazar, Inauguraldissertation, Berlin 1912.

<sup>2)</sup> W. Traube, B. 35, 4121 [1902].