

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 Arbeit¹⁾ habe ich besonders darauf hingewiesen, daß die Chinhydron-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 Chinhydron-Bildung.«

Von C. Loring Jackson und E. K. Bolton²⁾ ist nun vor einiger Zeit eine für diese Frage wichtige Verbindung, nämlich das Octojod-chinhydron, $C_6O_2J_4$, $C_6(OH)_2J_4$, 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-chinhydrons 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 Chinhydron-Bildung herabsetzen würde. — Zur Darstellung derartiger Chinhydrone standen zur Verfügung das Nitro-hydrochinon und das 2,6-Dinitro-hydrochinon; das erstere ist noch zur Chinhydron-Bildung befähigt, das letztere dagegen nicht mehr. — Der Einfluß der NO_2 -Gruppe macht sich bei der Chinhydron-Bildung also noch in höherem Maße geltend, als wie der der weniger stark negativen Halogene Chlor und Brom, von denen noch Dichlor- und Trichlor-hydrochinon Chinhydrone liefern.

¹⁾ B. 43, 3603 [1910]. ²⁾ B. 45, 871 [1912].

Nitro-chinhydron, $C_6H_4O_2, C_6H_3(OH)_2.NO_2$.

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 $89-90^\circ$ 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 Chinhydron.

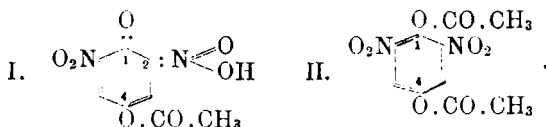
Die Versuche, Chinon und 2.6-Dinitro-hydrochinon (wasserfrei) in Äther oder Benzol zu vereinigen, verliefen resultatlos.

Ich benutze diese Gelegenheit, um einen in der Literatur befindlichen Irrtum richtig zu stellen. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß das von Hesse¹⁾ und Nietzki²⁾ durch Nitrieren von Hydrochinon-diacetat erhaltene gelbe 2.6-Dinitro-hydrochinon-diacetat, $C_{10}H_8O_8N_2$ (Schmp. 96°), nicht das Diacetat, sondern das Monoacetat, $C_8H_6O_7N_2$, ist. Hiermit im Einklang befindet sich die Beobachtung von Kehrman und Brasch³⁾, 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

¹⁾ A. 200, 245 [1879]. ²⁾ A. 215, 143 [1882].

³⁾ J. pr. [2] 89, 385 [1889].

bildet nämlich wohl charakterisierte Salze und läßt sich noch acetylieren und benzoyleieren. 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, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_7\text{N}_2$ (Schmp. 96°), von Hesse und Nietzki ist demnach die Formel I und dem aus ihm mittels Essigsäureanhydrid erhaltenen wahren weißen Diacetat, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2$ (Schmp. $135-136^\circ$), 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 Umkrystallisieren aus Alkohol zu entfernen ist. Der Schmelzpunkt steigt hierbei von 94° auf 95.6° .

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_7\text{N}_2$. 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 umkrystallisiert. Das Kaliumsalz enthält kein Krystallwasser.

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

$(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_2)_2\text{Ba}$. Ber. Ba 22.1. Gef. Ba 22.3.

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

$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_2 \cdot \text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$. 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, bezw. 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 umkrystallisierte 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 kohle-sauren Alkalien beim Erwärmen mit blauvioletter Farbe (Bildung von Dinitro-hydrochinon) und in salpetrigsaurem Kalium mit roter Farbe (Bildung von Monoacetat). Im ersteren 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 umkrystallisiert.

$C_{15}H_{10}O_8N_2$. 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 (+ 1½ H₂O) heiß in 50 ccm Wasser gelöst. Die in dunkelroten Nadeln anschießende Additionsverbindung schmilzt bei 102—103° unter Zersetzung, ist leicht löslich in Alkohol und Äther, und so beständig, daß sie aus Wasser umkrystallisiert 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 β,β' -Diamino- α,α' -dioxy-
adipinsäure¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1913.)

Der eine von uns hat vor längerer Zeit²⁾ die β,β' -Diamino-adipin- α,α' -dicarbonsäure (I) durch Reduktion der β,β' -Diimino-adipin- α,α' -dicarbonsäure (II) dargestellt, welche letztere in Gestalt ihres Ester-dilactams (III) durch Anlagerung von zwei Molekülen Malonsäureester an ein Dicyan-Molekül gewonnen worden war.

Die β,β' -Diamino-adipin- α,α' -dicarbonsäure konnte einerseits durch Abspaltung von Kohlendioxyd in die β,β' -Diamino-adipinsäure selbst übergeführt werden, andererseits 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 α,α' -Dibrom- β,β' -diamino-adipin- α,α' -dicarbonsäure (IV). Beim Kochen mit Mineralsäuren verlor letztere Verbindung zwei Moleküle Kohlensäure und ein Molekül Wasser und

¹⁾ Vergl. Arthur Lazar, Inauguraldissertation, Berlin 1912.

²⁾ W. Traube, B. **35**, 4121 [1902].