

sämtlicher Portionen wurde, wie vorher beschrieben, weiter verarbeitet. Beim Zersetzen mit Wasser hinterblieben 10.5 g als harziger Rückstand. Mit CaCO_3 neutralisiert und eingedampft, erhielt man 630 g Calciumsalze mit einem Gehalt von 19 % Ca. Der ausgeätherte rohe Aldehydanteil betrug 154 g. Durch Wasserdampf wurde aus dem mit Kochsalz versetzten ausgeätherten Destillat von den Calciumsalzen noch etwas Lävulinaldehyd übergetrieben, der mit Phenylhydrazin 10 g Phenylmethylpyridazin ergab.

Es wurden so erhalten (angewandt 330 g Rohkautschuk):

Ozonisierungsrückstand	30 g	
Harz bei der Ozonidspaltung	10.5 »	
Aldehyd aus Pyridazin	6.0 »	
roher Aldehydanteil	154.0 »	
Calciumsalze	630 g	
davon ab Calcium	119.7 »	
Essigsäure	233.7 »	
Säuren aus Kautschuk	276.6 g	276.6 »
Summe	467.1 g	

Darin sind näher charakterisiert worden:

Lävulinaldehyd (rein)	53.0 g
Lävulinsäure	248.0 »
Ameisensäure	6.2 »
Bernsteinsäure	1.2 »
(Essigsäure)	233.7 »
	542.1 g
ohne Essigsäure	308.4 «.

Es bleibt also ein Verlust von 158.0 g, der erst bei der Verarbeitung entstand. Derselbe ist besonders auf Kosten des Lävulinaldehyds und des Lävulinsäuremethylesters, der sehr flüchtig ist, zu setzen. Wir glauben aber sicher annehmen zu können, daß sich trotz dieses Verlustes irgend welche andre Körper von Wichtigkeit in den Spaltungsprodukten der Untersuchung nicht entzogen haben dürften.

Kiel, Chemisches Institut der Universität.

145. M. M. Richter: Über das 2.6-Dinitro-hydrochinon.

(Eingegangen am 24. Mai 1916.)

Das von Strecker¹⁾ aus dem Arbutin und von Hesse²⁾ und von Nietzki³⁾ aus dem Hydrochinon-diacetat dargestellte Dinitrohydrochinon enthält nach Nietzki⁴⁾ die Nitrogruppen wahrscheinlich in *meta*-Stellung und ist also als das 2.6-Dinitro-hydrochinon anzu-

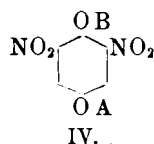
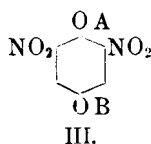
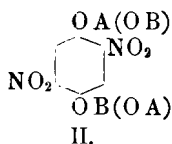
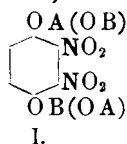
¹⁾ A. 118, 294 [1861].

²⁾ A. 200, 245 [1879].

³⁾ A. 215, 142 [1882].

⁴⁾ B. 23, 1217 [1890].

sprechen. Ein Beweis ist hierfür aber noch nicht geliefert worden. Im Anschluß an eine von mir schon veröffentlichte Arbeit über Nitrochinhydrone¹⁾ bin ich heute in der Lage, obige Ansicht zu bestätigen. Wenn die Beweisführung auch nur eine indirekte ist, so ist sie doch eine zwingende. Sie beruht auf einer stufenweisen Einführung zweier verschiedener Säurereste in das Hydrochinonmolekül. Der Einfachheit halber sollen A = Acetyl und B = Benzoyl bedeuten. Von den drei möglichen Dinitro-hydrochinonen können das 2.3-Derivat und das 2.5-Derivat wegen ihrer symmetrischen Struktur nur je ein derartiges gemischtes Acetat-Benzooat bilden (I und II). Von dem unsymmetrisch gebauten 2.6-Dinitroderivat sind jedoch zwei Formen möglich (III und IV).



Das Hydrochinon-monobenzoat liefert, nitriert und hierauf acetyliert, schwach gelbgrünliche, rechteckige, dünne Blättchen, Schmp. 153°. Das Dinitro-hydrochinon-monoacetat dagegen gibt beim Benzoylieren kleine, weiße Nadeln, Schmp. 128—129°. Beide Verbindungen haben die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_8N_2$ und geben bei der Verseifung dasselbe in Frage stehende Dinitro-hydrochinon vom Schmp. 136°.

Die Verbindung vom Schmp. 153° ist demnach als das 2.6-Dinitro-hydrochinon-1-acetat-4-benzoat (III) und die Verbindung vom Schmp. 128—129° als das 2.6-Dinitro-hydrochinon-4-acetat-1-benzoat (IV) anzusprechen.

Das den Verbindungen zugrunde liegende und seiner Konstitution nach fragliche Dinitro-hydrochinon, Schmp. 136°, ist somit als das 2.6-Dinitro-hydrochinon bestimmt.

2.6-Dinitro-hydrochinon-4-benzoat.

Eine Lösung von 6.4 g Hydrochinon-monobenzoat in 60 ccm Eisessig wird mit 5 ccm rauchender Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1.5) unter Kühlung versetzt, so daß die Temperatur nicht über 40 steigt. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle werden mit Eisessig gewaschen und aus heißem Alkohol zweimal umkrystallisiert. Die Verbindung kann auch mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.3 erhalten werden, wobei jedoch der obige Ansatz auf 70—80° erwärmt werden muß. Beim Umkrystallisieren und Waschen sind dem Alko-

¹⁾ B. 46, 3434 [1913].

hol zweckmäßig einige Tropfen Salzsäure hinzuzufügen. Haarfeine, gelbe Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 151—152°, leicht löslich in heißem Eisessig, wenig löslich in kaltem Eisessig, schwer löslich in heißem Alkohol und fast unlöslich in kaltem Alkohol. Die Abspaltung der Benzoylgruppe mittels sehr verdünnter Kalilauge erfolgt erst bei etwa 40°. Die Verseifung ist also eine erheblich langsamere als bei dem entsprechenden Acetylderivat. Das Benzoat färbt sich an der Luft wie viele Nitrophenole leicht orange, wohl infolge Bildung des Ammoniumsalzes (Ammoniakgehalt der Luft). Das durch Erwärmen mit essigsauerm Natrium dargestellte Natriumsalz bildet feine, rote Nadeln. Das aus dem Natriumsalz mittels Chlorkalium erhaltene Kaliumsalz bildet in Wasser schwer lösliche irisierende rote Nadelchen. Beide Salze verpuffen beim Erhitzen, jedoch schwächer als die Pikrate. Durch Digerieren der feingepulverten Substanz mit einer 5-proz. Lösung von Ammoniumbicarbonat wird das Ammoniumsalz erhalten, das beim Umkrystallisieren aus Wasser in orangen Nadeln anschießt. Das Salz verpufft nicht.

$C_{13}H_8O_7N_2$. Ber. C 51.3, H 2.6, N 9.2.

Gef. » 51.5, » 2.6, » 9.0.

2.6-Dinitro-hydrochinon-dibenzoat.

Aus dem 2.6-Dinitro-hydrochinon-4-benzoat mittels Benzoylchlorid und Pyridin in Aceton. Lichtbrechende, feine Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 152—153°, schwer löslich in kochendem Alkohol. Die Verbindung kann auch direkt aus dem 2.6-Dinitro-hydrochinon mittels Benzoylchlorid und Pyridin in Aceton mit den gleichen Eigenschaften erhalten werden. Beim Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol setzt man zweckmäßig nach erfolgter Lösung einige Tropfen Salzsäure zu.

$C_{20}H_{12}O_8N_2$. Ber. C 58.8, H 2.9, N 6.9.

Gef. » 59.0, » 3.0, » 6.9.

2.6-Dinitro-hydrochinon-1-acetat-4-benzoat (III).

Aus dem 2.6-Dinitro-hydrochinon-4-benzoat mittels Essigsäureanhydrid in der Wärme. Schwach gelblichgrüne, dünne, rechteckige Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). Schmp. 153°, schwer löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in heißem Eisessig.

$C_{15}H_{10}O_8N_2$. Ber. C 52.0, H 2.9, N 8.0.

Gef. » 52.2, » 3.0, » 8.4.

2.6-Dinitro-hydrochinon-4-acetat-1-benzoat (IV).

Der Vollständigkeit halber sei dieses schon früher¹⁾ von mir beschriebene stellungsisomere 4-Acetat-1-benzoat hier kurz erwähnt.

¹⁾ B. 46, 3437 [1913].

Kleine, weiße Nadeln, Schmp. 128—129°, mäßig löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in Benzol.

Nitro-hydrochinon.

Das von Elbs¹⁾ aus *o*-Nitrophenol, Kalilauge und perschwefelsaurem Ammonium gewonnene Nitro-hydrochinon ist eigenartigerweise auf dem Wege der Nitrierung bisher noch nicht dargestellt worden. Es läßt sich in einfacher Weise aus dem nachstehend aufgeführten 2-Nitro-hydrochinon-4-benzoat durch vorsichtige Verseifung mittels kalter, verdünnter Kalilauge erhalten. Das mit Salzsäure abgeschiedene Gemisch von Benzoesäure und Nitro-hydrochinon wird nach dem Trocknen mit kaltem Benzol behandelt, wobei das Nitro-hydrochinon nicht gelöst wird. Beim Umkrystallisieren aus Wasser wird es mit den von Elbs angegebenen Eigenschaften leicht in reinem Zustande erhalten.

2-Nitro-hydrochinon-4-benzoat.

Wird die Nitrierung des Hydrochinon-monobenzoats in Alkohol und mit verdünnter Salpetersäure vorgenommen, so tritt nur eine Nitrogruppe ein. 10 g Hydrochinon-monobenzoat werden in 150 ccm Alkohol warm gelöst und zu der 50° warmen Lösung 25 ccm Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1.3) zugegeben und 10 Minuten auf 75° erwärmt. Die beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle werden mit Wasser gewaschen und aus 100 ccm Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 9.2 g. Wollige, goldgelbe Nadelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 95—96°, etwas löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem Alkohol.

$C_{13}H_9O_5N$. Ber. C 60.2, H 3.5, N 5.4.
Gef. » 60.5, » 3.5, » 5.3.

Nitro-hydrochinon-dibenzoat.

Aus dem 2-Nitro-hydrochinon-4-benzoat mittels Benzoylchlorid und Pyridin in Aceton. Identisch mit dem von Elbs²⁾ aus dem Nitro-hydrochinon dargestellten Dibenzoat. Schmp. 142°.

$C_{20}H_{13}O_6N$. Ber. C 66.1, H 3.6.
Gef. » 66.3, » 3.6.

Hydrochinon-1-acetat-4-benzoat.

Aus dem Hydrochinon-monobenzoat und Essigsäureanhydrid in der Wärme. Undeutliche Krystalle, Schmp. 122° (aus Alkohol), leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol.

$C_{15}H_{12}O_4$. Ber. C 70.3, H 4.7.
Gef. » 70.5, » 4.9.

Karlsruhe i. B., Privatlaboratorium, Mai 1916.

¹⁾ J. pr. [2] 48, 179 [1893].

²⁾ J. pr. [2] 48, 182 [1893].