

440. R. Nietzki und Friedrich Schmidt: Ueber Dioxychinon und Tetroxybenzol.

(Eingegangen am 23. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon vor längerer Zeit hat der Eine von uns versucht, vom Diamidoresorcin zum Dioxychinon und Tetroxybenzol zu gelangen. Diese Versuche, welche zu keinem positiven Resultat führten, erstreckten sich auf das von Fitz durch Reduction des Dinitrosoresorcins dargestellte Diamidoresorcin, welchem man damals allgemein die symmetrische Constitution zuzuertheilen geneigt war.

Erst vor Kurzem hat Goldschmidt einige Zweifel an der Richtigkeit dieser Annahme ausgesprochen und v. Kostanecki hat mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen, dass dem Dinitrosoresorcin, mithin auch dem daraus erhaltenen Diamidoresorcin, die benachbarte Stellung zukommt.

Ein zweites Diamidoresorcin ist von Typke aus dem Dinitrosoresorcin dargestellt worden, und dieser Körper zeichnet sich durch die Eigenschaft aus, bei der Oxydation in ein schön krystallisirtes Imid überzugehen.

Wie uns Hr. v. Kostanecki mittheilt, lassen verschiedene von ihm beobachtete Thatsachen auf die symmetrische Constitution dieser Verbindung schliessen.

Wir haben nach Typke's Angaben dieses Diamidoresorcin und daraus den in prachtvollen stahlblauen Nadeln krystallisirenden Imidkörper dargestellt.

Typke giebt an, dass der Körper sich in Alkalilauge löst, scheint jedoch nicht beobachtet zu haben, dass dabei schon in der Kälte ein intensiver Ammoniakgeruch auftritt.

Durch geeignete Behandlung mit Alkalilauge gelingt es, sämtlichen Stickstoff in Form von Ammoniak zu entfernen und so zum Dioxychinon zu gelangen.

Da eine zu energische Alkalibehandlung letzteren Körper jedoch völlig zerstört, so wurden folgende Bedingungen dabei eingehalten:

1 Theil des Imidkörpers wurde in 10 Theilen 10procentiger Kali- oder Natronlauge gelöst und die Lösung einige Zeit auf einer Temperatur von 70° gehalten.

Man übersättigt von Zeit zu Zeit eine Probe mit Salzsäure. Während diese zu Anfang das rothgefärbte Imid abscheidet, fällt sie nach vollendeter Reaction das Dioxychinon in Form von strohgelben Nadeln, und der sauren Flüssigkeit kommt ebenfalls eine rein gelbe Farbe zu.

Sobald dieser Punkt erreicht ist, versetzt man mit überschüssiger Alkalilauge und lässt erkalten. Die Flüssigkeit scheidet alsdann ziegel-

rothe, sternförmig gruppirte Nadelchen des entsprechenden Dioxychinonsalzes ab.

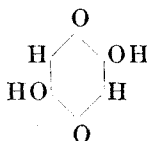
Die Alkalisalze des Dioxychinons (Kali- und Natronsalz sind einander sehr ähnlich) lösen sich in Wasser leicht mit rother Farbe, welche an diejenige der chloranilsauren Salze erinnert. Sie sind schwierig löslich in überschüssigem Alkali sowie in Weingeist. Aus reinem Wasser krystallisiren sie beim Verdunsten in langen, dunkel-rothen Nadeln. Durch Alkalilauge oder Weingeist abgeschieden, bilden sie nach dem Trocknen ein orangegelbes Pulver. Säuren scheiden aus ihrer Lösung das freie Dioxychinon in dunkelgelben, gezackten Nadeln aus.

Letzteres ist fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, wird jedoch durch Kochen zersetzt. In Alkohol, Eisessig und Essigäther löst es sich leicht. Aus letzterem Lösungsmittel konnte es in prachtvollen, stets an den Rändern gezackten Nadeln erhalten werden, welche, von dunkelgelber Farbe, einen bläulichen Flächenschimmer zeigen.

Der Körper ist nicht schmelzbar, lässt sich jedoch ziemlich leicht sublimiren. Die Analyse zeigte die Abwesenheit von Stickstoff, und bestätigte die Formel $C_6H_2(OH)_2O_2$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	51.42	50.98	51.84 pCt.
H	2.85	2.99	2.98 »

In der Absicht, die hier vorhandenen Hydroxyle in eine zweite Chinongruppe umzuwandeln, trugen wir die Substanz in kalte, concentrirte Salpetersäure ein. Gewöhnliche Salpetersäure wirkte wenig ein, rauchende löste den Körper, und nach einiger Zeit erstarrte die Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei. Die Krystalle waren in Wasser leicht löslich, Kalilauge bewirkte in der Lösung einen gelben, krystallinischen Niederschlag, welcher alle Eigenschaften des nitranilsauren Kaliums zeigte. Da die Nitranilsäure ein Paradinitrodioxychinon ist, und dieselbe hier wohl nur durch Austausch der beiden noch im Kern vorhandenen Wasserstoffatome gegen Nitrogruppen entstehen konnte, so mussten diese beiden Wasserstoffatome wohl ebenfalls zu einander in Parastellung stehen, dem Dioxychinon mithin die symmetrische Formel:



zukommen.

Das vorliegende Dioxychinon muss mithin als die Muttersubstanz der Chlor-, Brom- und Nitranilsäure betrachtet werden.

Dieser Auffassung entsprechen die Eigenschaften des Körpers, sowie diejenigen seiner Salze, durchaus.

Das Dioxychinon ist eine starke zweibasische Säure, deren Salze durch Essigsäure nicht zerlegt werden.

Das Natriumsalz entspricht der Formel $C_6(ON_2)_2O_2$.

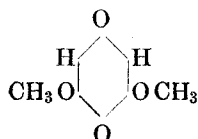
	Berechnet	Gefunden
Na	25.00	24.60 pCt.

Durch doppelte Umsetzung mit Chlorbaryum wird daraus ein schwer lösliches Baryumsalz erhalten. Dasselbe scheidet sich zunächst in Form eines flockigen, gelbbraunen Niederschlags ab, welcher sich bei längerem Stehen, schneller beim Erhitzen der Flüssigkeit in prachtvoll blauschillernde fast schwarze Nadeln verwandelt.

Dieses Salz besitzt bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $C_6H_2BaO_4 + H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
C	24.24	24.37 pCt.
H	1.36	1.80 »
Ba	46.75	46.51 »

Das Silbersalz bildet einen unlöslichen, braunen Niederschlag. Jodmethyl reagirt auf dasselbe äusserst heftig, man thut daher gut, dasselbe mit Methylalkohol zu verdünnen. Bei dieser Reaction entstehen zwei Producte, ein in hellgelben Blättchen krystallisirender Dimethyläther und ein Monomethyläther, welcher sich von ersterem vermöge seiner Löslichkeit in wässrigem Ammoniak trennen lässt. Ein Dimethyldioxychinon wurde schon vor längerer Zeit von A. W. Hofmann aus dem Propyldimethylpyrogallol dargestellt. Vor Kurzem untersuchte Will¹⁾ denselben Körper und wies nach, dass ihm die unsymmetrische Constitution:



zukommt.

Von diesem Körper zeigte sich unser Product, wie vorausszusehen war, verschieden.

Abgesehen von dem Schmelzpunkt, welchen Will auf 249° angiebt, während sich unsere Substanz gegen 220° zersetzte, zeigte Letztere nicht die charakteristische Rothfärbung durch concentrirte

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2020.

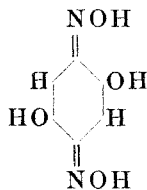
Schwefelsäure, es trat vielmehr nur eine vorübergehende bräunlich-rothe Färbung auf. Hofmann erhielt ferner aus seinem Dioxychinonäther ein sehr charakteristisches, rothgefärbtes Bromderivat. Unser Dioxychinonäther wurde durch Brom in eine farblose, zähe Substanz verwandelt.

Diese Verschiedenheit bildet ein weiteres Argument für die symmetrische Formel des Dioxychinons.

Die unsymmetrische Formel ist dadurch ausgeschlossen, und da die benachbarte Formel unzweifelhaft dem Fitz'schen Diamidoresorcin zukommt, bleibt für das Typke'sche Diamidoresorcin mithin auch für unser Dioxychinon nur die symmetrische übrig.

Suspendirt man das Dioxychinon in einer etwas angesäuerten Hydroxylaminlösung, so verwandeln sich die gelben Krystalle im Laufe einiger Tage in fast farblose, silberglänzende Blättchen.

Die Stickstoffbestimmung zeigte, dass hier das Dioxim:



gebildet war.

	Berechnet	Gefunden
N	16.47	16.36 pCt.

Das Dioxim löst sich in Alkalien mit bräunlicher Farbe, und wird durch Säuern daraus unverändert abgeschieden. Concentrirte Salzsäure färbt es violett.

Tetroxybenzol.

Saure Zinnchlorürlösung führt das Dioxychinon beim Erwärmen in das farblose Tetroxybenzol über.

Dieser Körper krystallisirt aus der zinnhaltigen, stark mit Salzsäure versetzten Lösung in Form von zarten, langgestreckten Blättchen. Er ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in concentrirter Salzsäure sowie in Eisessig. Aus letzterem Lösungsmittel konnte er umkrystallisirt werden und bildet schliesslich etwas grau gefärbte, silberglänzende Blättchen, welche unscharf zwischen 215 und 220° schmelzen.

Die Analyse bestätigte die Formel $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	50.70	50.50 pCt.
H	4.23	4.43 »

Die wässrige Lösung des Tetroxybenzols färbt sich an der Luft schnell braun, alkalische Lösungen gehen rasch in die des entsprechenden Dioxychinonsalzes über.

Eisenchlorid fällt aus der wässrigen Tetroxybenzollösung sofort das Dioxychinon.

Kocht man den Körper mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von trockenem Natriumacetat, so entsteht ein in farblosen, rhombischen Täfelchen krystallisirendes Acetylderivat. Dasselbe lässt sich durch Krystallisation aus Eisessig leicht rein erhalten und schmilzt bei 217° .

Die Analyse bestätigte die Formel $C_6H_2(O C_2H_3O)_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	54.19	54.11 pCt.
H	4.52	4.38 »

Da jedoch die verschiedenen Acetylderivate in ihrem Kohlenstoffgehalt nur sehr wenig von einander verschieden sind, wurde noch eine Bestimmung der Acetylgruppen vorgenommen.

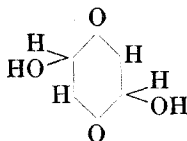
Zu diesem Zwecke wurde eine gewogene Menge durch Kalilauge verseift, unter Zusatz von Phosphorsäure, die Essigsäure abdestillirt und diese im Destillat durch Titration bestimmt. Die Resultate sind, wenn auch nicht sehr scharf, so doch für den vorliegenden Zweck völlig ausreichend.

	Berechnet	Gefunden
4 Mol. Essigsäure	77.41	80.2 pCt.

Vor etwa 2 Jahren hat Hr. Karl Loewy¹⁾ im Laboratorium des Hrn. A. Hantzsch zwei Körper dargestellt, die er für das symmetrische Tetroxybenzol und das entsprechende Dioxychinon hielt.

Es war dabei auffallend, dass das angebliche Tetroxybenzol gelb gefärbt ist, während ein solcher Körper, nach allen über Hydroxylderivate des Benzols vorliegenden Erfahrungen, farblos sein musste.

Hr. Hantzsch hat später diesen Widerspruch durch die Annahme aufzuklären gesucht, dass in dem gelbgefärbten Körper ein dem Tetroxybenzol desmotropes Dioxychinonhydrür:



vorliegt.

Hr. Hantzsch hatte die Güte, die von uns dargestellten Substanzen mit den von Loewy untersuchten zu vergleichen, und hat dabei die völlige Verschiedenheit beider Kategorien constatirt. Da

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2385.

keine der betreffenden Substanzen Neigung zeigt, in die andere Modification überzugehen, so kann hier nicht gut von einer labilen oder Pseudoform die Rede sein.

Trotzdem scheint uns die von Hantzsch gegebene Erklärung der Constitution von Loewy's Substanz vorläufig die annehmbarste zu sein. Nur müssen in diesem Fall beide desmotrope Modificationen stabil sein. Die Existenz des farblosen Tetroxybenzols liefert aber ein neues Argument für die Richtigkeit der Behauptung, dass alle wahren Hydroxylderivate der Kohlenwasserstoffe als solche farblos sind, und dass in gefärbten Verbindungen dieser Art die Existenz von Ketogruppen angenommen werden muss.

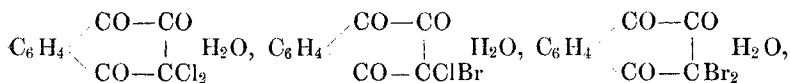
Basel. Universitätslaboratorium.

441. Th. Zincke und C. Gerland: Einwirkung von unterchloriger und unterbromiger Säure auf Chlor- und Bromoxynaphtochinon: Ueberführung derselben in Hydrinden- und Indenderivate.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

[Eingegangen am 25. Juli.]

Im Anschluss an unsere Versuche über die Einwirkung von Brom auf Bromamido- α -naphtochinon¹⁾ haben wir auch die Einwirkung von Chlor und Brom auf Chloroxy- resp. Bromoxynaphtochinon untersucht und die dabei erhaltenen drei Triketoderivate



bereits beschrieben; erwähnt wurde auch, dass dieselben als Keto-hydrate, die Gruppe $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ enthaltend, anzusehen sein und dass sie bemerkenswerthe Verschiedenheiten bezüglich der Beständigkeit zeigen. Aus dem Dichlortriketon lässt sich bei etwa 100°, ohne dass bedeutende Zersetzung eintritt, sämtliches Wasser austreiben²⁾, bei

¹⁾ Diese Berichte XX, 3216.

²⁾ Bei einem quantitativen Versuch wurden 7.32 pCt. Wasser gefunden, während sich 6.90 pCt. berechnen, das Wasser zeigte schwach saure Reaction. Bei dem Chlorobromid betrug der Verlust 3.76 pCt., während sich für 1 Mol. Wasser 5.89 pCt. berechnen.