

0.1658 g Sbst.: 0.1522 g CO<sub>2</sub>, 0.0549 g H<sub>2</sub>O. — 0.1340 g Sbst.: 5.9 ccm N (19.5°, 752 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NSBr<sub>2</sub>. Ber. C 24.91, H 3.81, N 4.84.  
Gef. » 25.03, » 3.71, » 5.02.

Thiobenzoësäure-Allylamid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CS.NH.C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, gelbes Oel, Sdp. 214—215° bei 17 mm Druck.

0.2905 g Sbst.: 0.7332 g CO<sub>2</sub>, 0.1710 g H<sub>2</sub>O. — 0.2619 g Sbst.: 18.5 ccm N (21°, 765 mm). — 0.1932 g Sbst.: 0.2457 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NS. Ber. C 67.8, H 6.21, N 7.91, S 18.08.  
Gef. » 68.8, » 6.54, » 8.09, » 17.46.

Das hierzu gehörige Bromadditionsproduct krystallisirt aus Eisessig in weissen, glänzenden Nadeln, Schmp. 208—209°.

0.1167 g Sbst.: 0.1315 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NSBr<sub>2</sub>. Ber. Br 47.48. Gef. Br 47.95.

### 137. Fr. Fichter und August Sulzberger: Ueber das Phenyl-benzochinon und einige Derivate des Biphenyls<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 26. Februar 1904.)

Das Phenyl-benzochinon, das Chinon des Biphenyls, ist von W. Borsche<sup>2)</sup> und von H. B. Hill<sup>3)</sup> kurz beschrieben worden: Wir haben versucht, den Körper durch Oxydation eines Aminobiphenyls zu gewinnen, also analog der Methode, die für die Darstellung des Benzochinons und seiner Homologen seit den bekannten Arbeiten von Nietzki<sup>4)</sup> allgemein angewandt wird.

Das *o*-Aminobiphenyl, das vor allem in Betracht kommt, ist nach Huebner<sup>5)</sup> aus *o*-Nitrobiphenyl nur durch Reduction mit Zinn und Eisessig chlorfrei zu erhalten; es gelang uns aber, dasselbe sehr

<sup>1)</sup> Auszug aus der im Juli 1903 erschienenen Dissertation des Hrn. Dr. Sulzberger.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 312, 220 [1900] und diese Berichte 32, 2937 [1899].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 1242 [1900].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 10, 1934 [1877] und Ann. d. Chem. 215, 125 [1882].

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 209, 349 [1881].

glatt und rein aus *o*-Nitrobiphenyl darzustellen nach folgender Methode<sup>1)</sup>:

10 g *o*-Nitrophenyl werden in Alkohol gelöst und in eine Lösung von 36–40 g Stannochlorid in 120 g concentrirter Salzsäure eingetragen. Die Reaction tritt unter langsamer Erwärmung ein und wird auf dem Wasserbade zu Ende geführt, schliesslich wird die Lösung ganz klar und beginnt, noch heiss, zu krystallisiren. Durch Zusatz von concentrirter Salzsäure wird die Ausscheidung des Chlorhydrats noch begünstigt: der abgesaugte Niederschlag giebt beim Zersetzen mit Natronlauge und Extrahiren mit Aether ein Product, das fast vollständig zwischen 296.5° und 300° übergeht und nur ganz schwache Chlorreaction zeigt. Durch einmaliges Uebertreiben mit Wasserdampf wird das *o*-Aminobiphenyl vollkommen chlorfrei erhalten und zeigt, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, den Schmp. 44–45°.

#### Phenyl-benzochinon aus *o*-Amino-biphenyl.

Die besten Resultate erhielten wir bei der Oxydation des *o*-Aminobiphenyls mit Mangandioxyd in schwefelsaurer Lösung. 5 g *o*-Aminobiphenyl wurden mit einem heissen Gemisch von 20 g concentrirter Schwefelsäure und 60 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe von 17.5 g Braunstein sofort mit dem Dampferzeuger und einem Kühler verbunden: das entstandene Phenylbenzochinon destillirt dann nach Maassgabe seiner Bildung ab und erstarrt schon im Kühler zu einer goldgelben Krystallmasse.

Das Phenyl-benzochinon krystallisirt am besten aus Petroläther in grossen, taflichen, oft langgestreckten Krystallen (bis zu 1 cm lang) von dunkelgelber Farbe: es ist geruchlos und schmilzt bei 114° (Borsche 107–108°, Hill 112–113°). Es ist in Aether, in kaltem Alkohol und in Petroläther ziemlich schwer löslich. Auch in Wasser, namentlich in warmem, ist es etwas löslich.

$C_{12}H_8O_2$ . Ber. C 78.26, H 4.35.  
Gef. » 78.41, 78.08, » 4.49, 4.28.

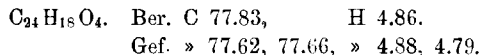
Die wässrigen Mutterlaugen von der Gewinnung des Phenylbenzochinons enthalten noch eine kleine Menge dieses Körpers: aber hauptsächlich findet sich darin Benzoëssäure in grosser Quantität. Sie entsteht durch einfache Zerstörung der die Aminogruppe tragenden

<sup>1)</sup> An der Verwendung der schönen Methode von Graebe und Rateanu, Ann. d. Chem. 279, 257 [1894], zur Darstellung von *o*-Aminobiphenyl aus Fluoren wurden wir durch den eigenthümlichen Umstand verhindert, dass Hr. Dr. Sulzberger vermuthlich durch das Biphenyl-*o*-carbonsäurechlorid jedes Mal von unangenehmen Gesichtsausschlägen, verbunden mit starker Anschwellung der betroffenen Stellen, befallen wurde.

Molekelhälfte und ihre Bildung drückt die Ausbeute an Chinon auf etwa 11 pCt. der Theorie herab: bei Verwendung von Chromsäure als Oxydationsmittel wird das Verhältniss noch ungünstiger.

Das Phenyl-benzochinon zeichnet sich vor dem Benzochinon durch grössere Beständigkeit aus. Bei der Reduction mit Schwefeldioxyd erhält man nur das entsprechende Chinhydron, und das mit Hilfe kräftigerer Reduktionsmittel darstellbare Hydrochinon, das 2.5-Dioxybiphenyl, oxydirt sich in Lösung am Sauerstoff der Luft sofort wieder zum Chinhydron.

Das Phenyl-benzochinhydron bildet, aus ganz verdünntem Alkohol oder ebensolcher Essigsäure umkrystallisirt, durchsichtige Blättchen von violetter Farbe, die im auffallenden Licht schönen Metallglanz zeigen. Der Schmelzpunkt liegt bei  $177^{\circ}$  (Borsche  $174$ — $176^{\circ}$ ), doch beginnt schon zwischen  $150^{\circ}$  und  $160^{\circ}$  eine merkliche Zersetzung, und auch beim Umkrystallisiren aus heissen Lösungsmitteln zersetzt sich immer ein Theil des Körpers.



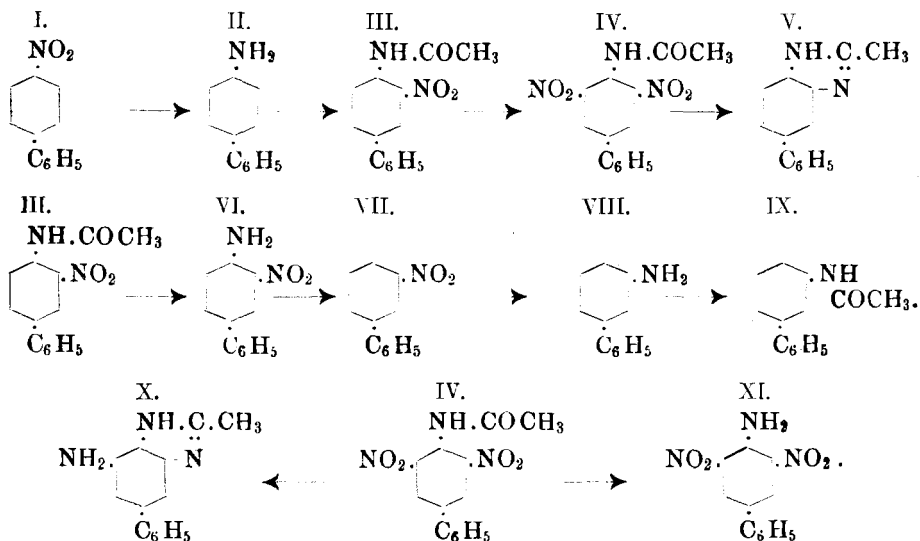
Neben dem *o*-Nitro-biphenyl, das uns über das *o*-Amino-biphenyl zum Phenyl-benzochinon geführt hatte, erhält man bei der Nitrirung von Biphenyl<sup>1)</sup> reichliche Mengen von *p*-Nitro-biphenyl; in dem Bestreben, auch dieses für unsere Zwecke nutzbar zu machen, wandelten wir es durch eine Reihe einfacher Reactionen in *m*-Amino-biphenyl um, das nun seither auch von Jacobson und Loeb<sup>2)</sup> beschrieben worden ist. Die von uns schliesslich nach genauer Charakterisirung sämtlicher Zwischen- und Neben-Producte erhaltene Menge von *m*-Aminobiphenyl erlaubte übrigens keinen Versuch der Oxydation desselben zum Phenyl-benzochinon.

Um vom *p*-Nitro-biphenyl (I) zum *m* Aminobiphenyl (VIII) zu gelangen, haben wir das Erstere reducirt zum *p*-Aminobiphenyl (II), dieses acetylirt und das Acetylderivat nitriert, wodurch nebeneinander ein Mononitroacetaminobiphenyl (III) und ein Dinitroacetaminobiphenyl (IV) entstanden. Das Mononitroderivat wurde als 3-Nitro-4-acetamino-biphenyl charakterisirt durch die Reduction zur entsprechenden Anhydrobase, dem  $\mu$ -Methyl-3.4-biphenylimidoazol (V); andererseits wurde das 3-Nitro-4-acetamino-biphenyl entacetylirt zum 3-Nitro-4-amino-biphenyl (VI), das durch Diazotiren und Verkoeben in absolut-alkoholischer Lösung das 3-Nitro-biphenyl (VII) lieferte, aus welchem das 3-Amino-biphenyl (VIII) und dessen Acetylderivat (IX) erhalten wurden.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 207, 352 [1881] und 209, 340 [1881].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 4084 [1903].

Das 3,5-Dinitro-4-acetaminobiphenyl wurde näher charakterisirt einerseits durch Reduction zum 5-Amino- $\mu$ -methyl-3,4-biphenylimidazol (X), und andererseits durch Verseifung zum 3,5-Dinitro-4-amino-biphenyl (XI):



*p*-Amino-biphenyl wird sehr glatt erhalten durch Eintragen einer alkoholischen Lösung von *p*-Nitrobiphenyl in die stark salzsaure Lösung von in geringem Ueberschuss angewandtem Stannochlorid: nach Ablauf der heftigen Reaction krystallisirt reines *p*-Aminobiphenylchlorhydrat aus. Es wird mit Hülfe von Alkali in die ohne weiteres reine Base verwandelt<sup>1)</sup>.

3-Nitro-4-acetamino-biphenyl: In eine Lösung von *p*-Acetaminobiphenyl in der 10-fachen Menge Eisessig, die auf 70° erwärmt ist, lässt man ein dem angewandten Acetaminobiphenyl gleiches Gewicht Salpetersäure ( $d=1.51$ ), die mit dem gleichen Volumen Eisessig verdünnt ist, eintröpfeln. Nach einigem Stehen bei der angegebenen Temperatur lässt man abkühlen und fällt mit Wasser aus: der gelbe Niederschlag enthält geringe Mengen das Dinitroderivates, das in Folge seiner Unlöslichkeit in heissem Alkohol leicht vom Hauptproduct getrennt werden kann.

<sup>1)</sup> Elektrolytische Reductionsversuche mit Lösungen von *p*-Nitrobiphenyl in alkoholischer Schwefelsäure an Platin- oder Blei-Kathoden bei 60–80° lieferten nach Aufwendung etwa des Doppelten der berechneten Ampère-Stunden ziemlich glatt *p*-Aminobiphenylsulfat als farblosen, seideglänzenden Niederschlag.

Das 3-Nitro-4-acetamino-biphenyl krystallisirt aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 132°.

$C_{14}H_{12}O_3N_2$ . Ber. C 65.62, H 4.68, N 10.94.  
Gef. » 65.38, 65.41, » 4.33, 4.80, » 11.14.

$\mu$ -Methyl-3.4-biphenylimidazol wird aus dem 3-Nitro-4-acetaminobiphenyl erhalten durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, wobei eine Lösung entsteht, aus der namentlich bei Salzsäurezusatz das Chlorhydrat ausfällt: die mit Alkali daraus gewonnene Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder aus heissem Wasser in Form kleiner, farbloser Blättchen vom Schmp. 116°.

$C_{14}H_{12}N_2$ . Ber. N 13.46. Gef. N 13.54.

3-Nitro-4-amino-biphenyl resultirt aus dem 3-Nitro-4-acetaminobiphenyl durch Verseifen mit alkoholischem Kali: nach dem Abdestilliren eines Theiles des Lösungsmittels krystallisirt die dunkelrothe Nitrobase aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol eigenthümlich gekrümmte, prachtvolle, rothe Nadeln mit gelbgrünem Flächenschimmer vom Schmp. 167° bildet.

$C_{12}H_{10}O_2N_2$ . Ber. C 67.29, H 4.67, N 13.08.  
Gef. » 67.59, 67.17, » 4.54, 5.01, » 13.35.

3-Nitro-biphenyl: 3 Nitro-4-aminobiphenyl wird in eiskalter, schwefelsaurer, alkoholischer Lösung mit einem Ueberschuss von Aethylnitrit diazotirt; da das zuerst entstehende Sulfat des 3-Nitro-4-aminobiphenyls aus dem Alkohol in feinen Nadelchen ausfällt, so kann man an dem schliesslichen Verschwinden dieses Niederschlages das Ende der Diazotirung erkennen. Beim Verkochen auf dem Wasserbade entweichen Stickstoff, Aldehyd und Alkohol, und es hinterbleibt ein dunkelgelbes Oel, das, durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt, erstarrt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in blassgelben Blättchen erhalten wird: den Schmelzpunkt unserer Präparate bestimmten wir zu 58.5° (Jacobson und Loeb: 61°).

$C_{12}H_9O_2N$ . Ber. C 72.36, H 4.52, N 7.03.  
Gef. » 72.83, 72.66, » 4.94, 4.64, » 7.02.

3-Amino-biphenyl: Die Reduction unseres 3-Nitrobiphenyls mit Stannochlorid und Salzsäure, in der bei den Isomeren beschriebenen Art durchgeführt, ergab ein nicht sofort reines Product: die erhaltene Base wurde nach Destillation mit Wasserdampf in das Sulfat übergeführt, das aus heissem Wasser in langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln herauskommt<sup>1)</sup>.

$(C_{12}H_{11}N)_2 \cdot H_2SO_4$ . Ber. S 7.34. Gef. S 7.73.

<sup>1)</sup> Die von Jacobson und Loeb am Sulfat beobachtete Hygroskopicität zeigte unser Präparat nicht.

Die aus dem Sulfat freigemachte, mit Aether extrahirte Base erstarrt nach dem Abdestilliren des Aethers: sie wird aus verdünntem Alkohol durch Verdunsten im Vacuumexsiccator in dünnen, farblosen Blättchen vom Schmp.  $30^{\circ}$  (Jacobson und Loeb:  $30^{\circ}$ ) erhalten, die sich an Licht und Luft bald dunkel färben.

$C_{12}H_{11}N$ . Ber. C 85.25, H 6.51, N 8.28.  
Gef. » 85.31, » 6.66, » 8.47.

3-Acetamino-biphenyl bildet sich aus dem 3-Aminobiphenyl durch Erhitzen der benzolischen Lösung mit Essigsäureanhydrid und krystallisirt dann direct aus: es wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder noch besser<sup>1)</sup> aus Benzol rein erhalten in Form farbloser Nadeln vom Schmp.  $148^{\circ}$ .

$C_{14}H_{13}ON$ . Ber. C 79.62, H 6.16, N 6.63.  
Gef. » 79.49, » 6.28, » 6.67.

3.5-Dinitro-4-acetamino-biphenyl, das in heissem Alkohol fast unlösliche Nebenproduct der Nitrirung des 4-Acetaminobiphenyls, dessen Bildung durch höhere Temperatur und grösseren Ueberschuss an Salpetersäure begünstigt wird, wird am besten aus heissem Eisessig oder aus heissem Nitrobenzol krystallisirt in Gestalt äusserst feiner, hellgelber, seidglänzender Nadelchen vom Schmp.  $240-241^{\circ}$ .

$C_{14}H_{11}O_5N_3$ . Ber. C 55.81, H 3.65, N 13.95.  
Gef. » 55.90, » 3.84, » 14.00.

Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure löst sich das Dinitroderivat auf zum Chlorhydrat des 5-Amino- $\mu$ -methyl-3.4-biphenylimidazols; die in Aether ziemlich schwer lösliche Base wird zur Reinigung aus alkoholischer Lösung durch Salzsäure als Chlorhydrat gefällt, aus dem Salz wieder freigemacht und dann aus warmem Wasser umkrystallisirt: sie schmilzt bei  $94^{\circ}$  und löst sich leicht in Alkohol und in heissem Wasser.

$C_{14}H_{13}N_3$ . Ber. C 75.33, H 5.83, N 18.83.  
Gef. » 75.30, » 5.99, » 19.03.

Das 5-Amino  $\mu$ -methyl-3.4-biphenylimidazol zeigt in seinem ganzen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem von Niementowski<sup>1)</sup> beschriebenen Aethenyltriamidotoluol.

3.5-Dinitro-4-amino-biphenyl: 3.5-Dinitro-4-acetaminobiphenyl wird in überschüssiger, verdünnter, alkoholischer Kalilauge suspendirt und langsam zum Sieden erhitzt: nach und nach löst sich alles auf, und im nächsten Moment beginnt das Verseifungsproduct in laugen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 719 [1886].

Nadeln auszukristallisiren. Das 3.5-Dinitro-4-aminobiphenyl kann aus Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, umkristallisirt werden und bildet orangegelbe, dünne Nadeln oder Täfelchen vom Schmp. 233<sup>o</sup>.

$C_{12}H_9O_4N_3$ . Ber. C 55.59, H 3.47, N 16.21.

Gef. » 55.51, » 3.61, » 16.31.

Basel, Februar 1904. Universitätslaboratorium I.

### 138. J. Lewkowitsch: Zur Theorie des Verseifungsprocesses.

(Eingegangen am 15. Februar 1904.)

Auf den Aufsatz des Hrn. Balbiano<sup>1)</sup> sei erwidert, dass, wenn mir Hr. Balbiano Unkenntniß der Literatur über die Acetylzahlen oder ein Vergessen der Industrie der »geblasenen Oele« vorwirft, er meine »Chem. Anal. of Oils, Fats & Waxes«, deren 2. Auflage bereits 1898 erschienen ist, und eine Anzahl von Aufsätzen, die ich seit einer Reihe von Jahren über die »Acetylzahl« veröffentlicht habe, sowie meine letzte ausführliche Arbeit über »die Bedeutung der Acetylzahl in der Fettanalyse« im »Analyst« 1899, 319, nicht gelesen haben kann. Diese letzte Arbeit behandelt auch die Oxydation der Oelsäure und der »geblasenen Oele«, und auf diese Arbeit habe ich in meinen Aufsätzen über die »Theorie der Verseifung« mehrfach hingewiesen. Sie ist von mir selbst im »Jahrbuch der Chemie« IX, 355 besprochen worden, und auch in den Referaten verschiedener Zeitschriften — möglicherweise nicht im »Moniteur scientifique du Dr. Quesneville« — erwähnt worden. Die speciell hierher gehörende Tabelle ist in meinem »Laboratoriumsbuch für die Fett- und Oel-Industrie«<sup>2)</sup> S. 80 abgedruckt.

Hr. Balbiano hätte dort finden können, dass die Oelsäure durch Einblasen von Luft sogar bei 120<sup>o</sup> oxydirt wird und dann Acetylzahlen liefert.

Hr. Balbiano legt sich die Sache wie folgt zurecht: Oelsäure wird durch Einblasen von Luft bei 200<sup>o</sup> oxydirt und liefert Acetylzahlen; Leinölsäureester sind leicht oxydirbar und liefern Acetylzahlen; ergo muss während der Verseifung von Talg in der in der Industrie üblichen Weise die im Talg enthaltene Oelsäure »mittelst des Hydroxylmechanismus« oxydirt werden.

London.

<sup>1)</sup> Heft 1, S. 155.

<sup>2)</sup> Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1902.