

Concentrirte Schwefelsäure wird beim Erwärmen zu Schwefeldioxyd reducirt; concentrirte Salpetersäure wirkt schon in der Kälte sehr heftig auf das Borid ein, unter Entwicklung von rothen Dämpfen.

**Darstellung des Borides MnB aus den Elementen im elektrischen Ofen.**

11 g Mangan (nach dem Goldschmidt-Verfahren dargestellt) werden in einen kleinen Graphit-Tiegel gebracht, mit 2.5 g Bor bestreut und im elektrischen Ofen mit einem Strom von 100 Amp. 6—7 Minuten erhitzt. Die Componenten hatten sich nur an den Berührungstellen verbunden; das Bor war z. Th. oxydirt, während ein Theil des Mangans unter dem geschmolzenen Borid unverändert geblieben war. Letzteres wurde mechanisch möglichst von Verunreinigungen befreit, zerkleinert, bei Dunkelrothgluth mit Chlor behandelt, mit Eiswasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. Die erhaltenen Krystalle zeigen das Verhalten des Borides MnB aus dem Oxyd, sind aber durch einen geringen Gehalt an metallischem Mangan, der bisher nicht ganz entfernt werden konnte, etwas heller gefärbt.

0.169 g Sbst. <sup>1)</sup>: 0.368 g  $Mn_2P_2O_7$ .

MnB. Ber. Mn 83.3. Gef. Mn 84.34.

**217. Richard Willstätter und Ludwig Kalb:  
Ueber chinoide Derivate des Diphenyls. II<sup>2)</sup>.**

[Mittheilung a. d. chem. Lab. d. kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 13. März 1905.)

**I. Ueber Diphenochinon.**

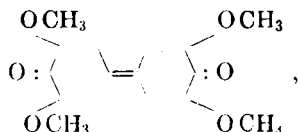
In einer Untersuchung über die Oxydation alkyilirter Benzidine haben wir vor kurzem beobachtet, dass die normalen Chinonimoniumsalze der Diphenylreihe tiefgelbe Farbe zeigen. Diese Wahrnehmung stand scheinbar im Gegensatz zu unserer Kenntniss vom Coerulignon, welches durch die schönen Arbeiten von C. Liebermann<sup>3)</sup> das am

<sup>1)</sup> Nach Abzug des unlöslichen Rückstandes.

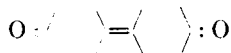
<sup>2)</sup> Die vorliegende Arbeit bildet eine Fortsetzung unserer II. Mittheilung über Chinonimine, diese Berichte 37, 3761 [1904].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 169, 221 [1873]; diese Berichte 5, 746 [1872]; 6, 781 [1873]; C. Liebermann und J. Flatau, diese Berichte 30, 234 [1897]; C. Liebermann und G. Cybalski, diese Berichte 31, 615 [1898].

genauesten bekannte Chinon des Diphenyls ist. In diesem, einem Tetramethoxydiphenochinon von der Formel:



soll die gelbe Chinonfarbe sich zu Blau vertiefen. Wir haben deshalb begonnen, die einfachsten Chinone und Chinonimine des Diphenyls zum Vergleiche heranzuziehen und durch Oxydation von ( $\gamma$ -) Diphenol<sup>1)</sup> (*p,p*-Dioxydiphenyl) in indifferenten Lösungsmitteln mit Silberoxyd oder besser mit Bleisuperoxyd Diphenochinon:



dargestellt. Diese Muttersubstanz des Coerulignons ist bisher unbekannt geblieben, nur über vergebliche Versuche, sie zu gewinnen, hat G. Magatti<sup>2)</sup> berichtet. Das Diphenochinon krystallisirt vortrefflich in zwei verschiedenartig aussehenden Formen, nämlich chromsäureähnlichen Spiessen und gelben Nadelchen; seine Lösungen sind stark gefärbt und zwar tief gelb. Es unterscheidet sich übrigens vom Coerulignon in der Farbe garnicht wesentlich: Das Pulver beider Substanzen ist rothbraun, und auch in chemischer Beziehung ist es, abgesehen von grösserer Reactionsfähigkeit, dem Coerulignon recht ähnlich. Das Diphenochinon zeigt aber ebensowenig wie die tetramethylirte Verbindung von K. Auwers und Th. v. Markovits<sup>3)</sup> die charakteristische Farbreaction des Coerulignons, das sich in concentrirter Schwefelsäure prächtig kornblumenblau auflöst, vielmehr kommt diese Reaction dem Diphenochinhydrion zu, das beim Vermischen von Diphenochinon- und Diphenol-Lösungen in dunkelgrünen Nadeln ausfällt und besonders glatt in Form eines schönen violetten Alkalisalzes bei der Oxydation von Diphenol mit rothem Blutlaugensalz entsteht.

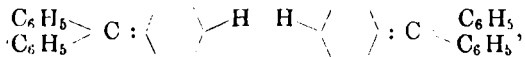
Verglichen mit den Chinonen der Benzolreihe, erscheint das Diphenochinon der Ortho- ähnlicher als der Para-Verbindung. Es ist geruchlos und nicht flüchtig, unbeständig gegen Alkalien und Säuren, sogar schon gegen Wasser. In Bezug auf seine Oxydationswirkungen

<sup>1)</sup> Das *o,o*-Diphenol (wir verdanken ein Präparat der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Dr. G. Kraemer) konnten wir nach derselben Methode nicht in das entsprechende Chinon überführen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **12**, 1863 [1879] und **13**, 224 [1880].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **38**, 226 [1905].

gleich es den Benzochinonen; so macht es aus Jodwasserstoffsäure Jod frei, bläut Guajakharzlösung<sup>1)</sup> kräftig, oxydirt Alkalisulfit, Phenylhydrazin und Anilin. Ueber manche andere chinöide Reactionen, die sich an der neuen Verbindung besser studiren lassen als an ihren Substitutionsproducten, beabsichtigen wir später zu berichten. Eines verdient schon hervorgehoben zu werden: Die Bindung zwischen den beiden Benzolkernen des Diphenochinons ist eine ausserordentlich feste, sodass es sehr schwer gelingt, sie durch Oxydation zu sprengen; nur beim Kochen mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure entsteht reichlich Benzochinon. Dieses Verhalten spricht entschieden gegen die Auffassung von Gomberg's Triphenylmethyl nach E. Heintschel<sup>2)</sup>:



die voraussetzt, dass chinöide Derivate des Diphenyls spielend leicht zwischen den Diphenylhälften gesprengt werden.

Während wir mit den beschriebenen Versuchen beschäftigt waren, veröffentlichten K. Auwers und Th. v. Markovits<sup>3)</sup> über die Oxydation von *vic. m.*-Xylenol zu Tetramethyldiphenochinon eine wichtige Abhandlung, deren theoretische Folgerungen nach unseren Resultaten wohl etwas zu modificiren sein dürften. Auwers und v. Markovits nehmen an, dass speciell *o,o*-disubstituirte Phenole sich für die Oxydation zu Diphenochinonen eignen. Indessen handelt es sich bei dieser Chinonbildung um zwei verschiedene Reactionen, die auf einander folgen. Erstens um die Oxydation zu Diphenylverbindungen, die auch bei nicht *o*-substituirten Phenolen, so bei Phenol<sup>4)</sup> selbst, wie bei Aminen (Bildung von Tetramethylbenzidin nach W. Michler<sup>5)</sup>) und Azofarbstoffen recht leicht eintritt. Die zweite Reaction ist die Oxydation der Diphenylderivate zu chinöiden Verbindungen, die auch da, wo sie sehr leicht erfolgt, wie beim Diphenol, andere Versuchsbedingungen fordern kann als die erste Reaction. Nur, wenn dieselben Bedingungen für beide Phasen zweckmässig sind, gelangt man direct von den eukernigen Benzolderivaten zu Diphenochinonen, so

<sup>1)</sup> Auf diese Reaction war Hr. Prof. Ed. Schaer in Strassburg, der sie beim *p*-Chinon vor vielen Jahren gefunden hat (Bern. Mittheil. 1867, Nr. 619), so liebenswürdig, mich aufmerksam zu machen. Es sei bemerkt, dass auch *o*-Chinon Guajakharzlösung bläut und zwar ebenso wie Diphenochinon energischer als *p*-Chinon. W.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 320, 579 [1903].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 38, 226 [1905].

<sup>4)</sup> Dianin, Zeitschr. Russ. phys.-chem. Ges. 23, 508 [1891].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 12, 1171 [1879]; 14, 2161 [1881]; 17, 115 [1884].

bei der Synthese von Coerulignon nach A. W. Hofmann<sup>1)</sup> aus Pyrogalloldimethyläther, bei der Oxydation des Xylenols und ähnlich bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Dimethylanilin in schwefelsaurer Lösung<sup>2)</sup>.

#### Diphenochinon, $C_{12}H_8O_2$ .

Zur Darstellung des Chinons im Reagirglase genügt es, wenig Diphenol, in Benzol suspendirt, ein paar Minuten lang mit Bleisuperoxyd oder Silberoxyd zu kochen; die filtrirte Lösung scheidet das Oxydationsproduct in schönen Nadeln aus. Bei der Gewinnung grösserer Mengen ist es vorzuziehen, den Process in zwei Phasen auszuführen, indem man zunächst in kalter ätherischer Lösung das Chinhydron entstehen lässt und dann in Benzol bei Siedetemperatur die Oxydation vervollständigt.

Die Lösung von 10 g Diphenol in 1 kg Aether schüttelten wir mit 100 g Bleisuperoxyd einen Tag lang mittels der Maschine. Die ätherische Lösung wurde dann vom Schlamme getrennt, abgedampft und der hinterbleibende Rückstand von wenig unreinem Chinhydron zusammen mit dem Bleisuperoxydschlamm, der die Hauptmenge des entstandenen Chinhydrons enthält, mit 2 L Benzol eine viertel bis eine halbe Stunde unter Zugabe eines weiteren Ueberschusses von Bleisuperoxyd am Rückflusskühler unter häufigem Umschütteln gekocht. Die abfiltrirte, dunkelgelbrothe Lösung scheidet beim Erkalten ca. 3.5 g Diphenochinon in derben, chromsäureähnlichen Krystallen aus. Das Bleisuperoxyd extrahirt man noch 2 Mal mit je 1 L Benzol bei Siedehitze und engt diese Extracte, vereinigt mit der Mutterlauge der ersten Krystallisation, mässig ein. Es lieferten diese Lösungen noch durchschnittlich 1.5—2 g Chinon in Form heller, feiner Nadelchen. Ein kleiner, unreiner Rest der Substanz bleibt in den letzten Laugen, und einen beträchtlicheren Antheil hält hartnäckig das Bleisuperoxyd zurück.

Das so gewonnene Oxydationsproduct ist vollkommen rein; für die erste Bestimmung dienten die derben Krystalle, für die zweite die feinen Nadelchen.

I. 0.2350 g Stbst.: 0.6724 g  $CO_2$ , 0.0920 g  $H_2O$ . — II. 0.2900 g Stbst.: 0.8327 g  $CO_2$ , 0.1118 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_8O_2$ . Ber. C 78.23, H 4.38.  
Gef. » I. 78.04, II. 78.31, » I. 4.38, II. 4.31.

Die zwei Modificationen, in denen das Chinon auftritt, erscheinen auf den ersten Blick merkwürdig verschiedeuntig. Die erste Form besteht aus harten, glänzenden Nadeln, die sich oft zu Blättern aneinander reihen. Ihre Oberflächenfarbe ist blauroth bis braunroth, im durchfallenden Licht sind sie rubinroth, die Farbe des Pulvers ist

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 329 [1878].

<sup>2)</sup> R. Willstätter und L. Kalb, diese Berichte 37, 3761 [1904].

rothbraun. Die zweite Form bildet ganz weiche, feine Nadelchen (gewöhnlich Zwillinge), von goldgelber bis bronceartiger Farbe und erinnert in der Eigenthümlichkeit, sich netzartig zusammenzufügen, an die Bedeutung des Namens »Cedriret« für die Substanz von Reichenbach. Die erste Form wird in die hellere, weiche umgewandelt, wenn man ihren heiss gesättigten Lösungen eine Spur Diphenol zufügt, oder die benzolische Lösung mit Ligroïn fällt; hingegen ist uns umgekehrt die Verwandlung der zweiten Form in die erste noch nicht gelungen. Dass es sich hier um zwei Ausbildungsformen derselben Krystalle handelt, bestätigte uns eine vorläufige krystallographische Untersuchung, für die wir Hrn. Dr. H. Steinmetz verpflichtet sind; die verschiedenen Krystalle zeigen übereinstimmend eine Auslöschungsschiefe von  $31^{\circ}$ .

Das Diphenochinon ist luftbeständig, nicht flüchtig und geruchlos, es färbt die Haut nicht. Seine derben Krystalle zersetzen sich bei ca.  $165^{\circ}$  mit einem Schlage, indem sie sich der Hauptmenge nach in eine graue, unschmelzbare, sehr hart krystallinische Masse (vielleicht eines Polymerisationsproductes) verwandeln, die ein Mantel weisser Nadelchen von Diphenol einhüllt.

In kaltem Wasser ist das Chinon unlöslich, von warmem wird es zersetzt, noch leichter von Eisessig; in Alkohol löst es sich in der Hitze schwer und wird beim Kochen allmählich verändert. In diesen Fällen entstehen immer als Zersetzungsproducte braune, dem Chinhydron ähnliche Substanzen. Aus Benzol lässt es sich gut umkrystallisiren; es ist darin bei Sedetemperatur ziemlich schwer, in der Kälte recht schwer löslich. Auch aus Nitrobenzol, in welchem es warm leicht, kalt sehr schwer löslich ist, krystallisirt die Verbindung unzersetzt aus. In Chloroform und Essigester ist es in der Kälte sehr schwer, in der Wärme etwas leichter löslich. Die Lösungen von Diphenochinon sind tief gelb und zwar sind sie viel intensiver gefärbt als die von Benzochinon. Sie weisen keine Absorptionsbänder auf und zeigen Auslöschung im Violett, beginnend bei  $\lambda 445$  (Schicht 2 mm). In concentrirter Schwefelsäure löst sich Diphenochinon mit tiefbrauner Farbe, an der Gefässwandung grünlich orange gelb tingirend. Beim Verdünnen schlägt die Farbe in Folge von Chinhydronbildung in Blau um.

Verschiedene Reductionsmittel, wie Zinkstaub mit Essigsäure oder Alkali, oder Zinnoxidulsalz in saurer oder alkalischer Lösung reduciren das Chinon schon in der Kälte zum Diphenol (Schmp.  $273-274^{\circ}$ ); ebenso wirken Alkalisulfit und Bisulfit beim Erwärmen. Auch von Anilin und besonders glatt von Phenylhydrazin wird das Chinon schon in der Kälte reducirt. Hydroxylaminchlorhydrat in wässrig-alkoholischer Lösung reducirt zu Chinhydron. Aus angesauerter Jodkaliumlösung wird Jod in Freiheit gesetzt. Die benzolische Lösung

von Diphenochinon entfärbt rasch sodaalkalisches Permanganat. Bei Einwirkung der meisten üblichen Oxydationsmittel gelingt es nicht, Benzochinon aus Diphenochinon entstehen zu sehen, nur beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd bildet sich *p*-Chinon in reichlicher Menge.

Auf Zusatz von ätherischer Salzsäure färbt sich die benzolische Lösung unseres Chinons tiefblau, um sich rasch unter Ausscheidung dunkelblauer Flocken zu entfärben.

#### Diphenochinhydrone, $C_{24}H_{18}O_4$ .

Diphenochinon wird selbst aus verdünnter benzolischer Lösung durch Diphenol gefällt. Man erhält das Chinhydrone beim Vermischen molekularer Mengen von Diphenochinon und Diphenol, wobei man am besten Ersteres in benzolischer, Letzteres in ätherischer Lösung anwendet, in dunkelgrünen Nadeln, die im auffallenden Lichte schwarzblau erscheinen. In Benzol ist das Chinhydrone noch weit schwerer als das Chinon löslich und zwar unter Zerfall in die Componenten. Bei ca.  $180^\circ$  beginnt das Chinhydrone, sich unter Entfärbung zu zersetzen.

0.1755 g Sbst.: 0.5002 g  $CO_2$ , 0.0770 g  $H_2O$ .

$C_{24}H_{18}O_4$ . Ber. C 77.81, H 4.90.

Gef. » 77.73, » 4.98.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Diphenochinhydrone mit derselben kornblumenblauen Farbe wie Coerulignon. Die gleiche Reaction zeigt Diphenol, in Schwefelsäure gelöst, auf Zugabe von einer Spur Oxydationsmittel.

Von Zinnoxidulalkali wird das Chinhydrone farblos gelöst zu Diphenolsalz, wobei es die berechnete Menge Reductionsmittel verbraucht. (0.1316 g Sbst. erforderten Zinnoxidul entsprechend 0.00070 g II, statt berechnet 0.00071 g).

Das Chinhydrone bildet ein schön violett gefärbtes Natriumsalz, das sich bei vorsichtiger Reduction von Diphenochinon mit alkalischer Zinnoxidullösung ausscheidet. Es entsteht auch beim Schütteln der Lösung des Dinatriumsalzes des Diphenols mit einer Benzollösung des Chinons, ferner beim Anreiben des reinen Chinhydrons mit sehr wenig Natronlauge. Es ist luftbeständig und wird von Wasser und Alkohol mit brauner Farbe gelöst.

In grösserer Menge lässt sich das Natriumsalz des Chinhydrons leicht direct durch Oxydation des Diphenols in natronalkalischer Lösung mit Ferricyankalium gewinnen; zur Analyse diente ein im Vacuum über Schwefelsäure getrocknetes Präparat.

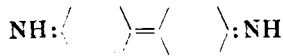
0.2172 g Sbst.: 0.0721 g  $Na_2SO_4$ .

$C_{24}H_{16}O_4Na_2$ . Ber. Na 11.13. Gef. Na 10.77.

Ein ähnliches, aber weniger beständiges Natriumsalz entsteht übrigens, was noch nicht bekannt ist, aus Benzochinhydrone; es entspricht den von C. L. Jackson und G. Oenslager<sup>1)</sup> dargestellten Additionsproducten aus Chinon und (2 Mol.) Natriumphenolaten.

## II. Ueber die Oxydation des Benzidins.

Ähnlich wie Diphenol wird Benzidin in indifferenten Solventien von Silberoxyd oder besser von Bleisuperoxyd leicht oxydirt; als Hauptproduct liefert es dabei eine prächtig krystallisirende, um zwei Wasserstoffatome ärmere Verbindung, die in vielen Beziehungen dem Diphenochinon analog erscheint und vielleicht das Diimin des Chinons von der Formel:



darstellt. Wir können diese Vermuthung freilich nur mit allem Vorbehalt äussern, da es uns noch nicht geglückt ist, sie durch Bestimmung des Molekulargewichts, sei es direct oder mittelbar beim Studium der Reactionen, zu bestätigen. Um die ungestörte, gründlichere Untersuchung des merkwürdigen Oxydationsproductes uns zu sichern, dessen Reinigung uns lange Zeit aufgehalten hat, geben wir eine vorläufige Mittheilung unserer bisherigen Beobachtungen.

Das Oxydationsproduct des Benzidins ist in Lösungen tiefgelb gefärbt, bei weitem intensiver als Lösungen von Benzochinon und auch Diphenochinon. Die Iminogruppe lässt sich durch Säuren oder Alkalien ebensowenig hydrolytisch abspalten, wie bei den alkylierten Chinonimmoniumverbindungen der Diphenylreihe, die wir vor kurzem beschrieben haben. Von schwefliger Säure wird die Verbindung nicht angegriffen<sup>2)</sup>, und es beruht darauf eine vortreffliche Reinigung von dunkelgefärbten Beimengungen, die auch bei häufigem Umkrystallisiren hartnäckig anhaften. Hingegen reducirt Zinkstaub und verdünnte Säure schon in der Kälte leicht zu Benzidin. Neue Kohlenstoff-Stickstoff Bindungen wird demnach das Oxydationsproduct nicht enthalten; indessen könnte man danach in ihm einen Azokörper folgender Formel:



vermuthen, namentlich auch in Rücksicht auf das Verhalten gegen salpetrige Säure, wenn nicht der gänzliche Mangel an Affinität zur

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1614 [1895].

<sup>2)</sup> Auch Diphenochinon lässt sich von freier schwefliger Säure nicht glatt reduciren, und das Tetramethyldiphenochinon widersteht nach Auwers und v. Markovits der schwefligen Säure vollständig.

Faser diese Annahme unwahrscheinlich machte. Von salpetriger Säure wird die Base unter Bildung tief gelber Diazoniumsalze leicht gelöst; das Product der Kuppelung mit Naphtionsäure ist gelbstichiger roth als Congo und zieht nicht substantiv auf Baumwolle.

Beim kurzen Schütteln mit den angeführten Oxydationsmitteln färben sich ätherische Benzidinlösungen braungelb. Beim Einengen scheiden sie aber unveränderte Base in schönen, tafelligen Krystallen aus, die durch Spuren von Oxydationsproduct granatroth gefärbt sind. Die Krystalle zeigen, wie reines Benzidin, das aus Aether in rasch verwitternden Prismen und tetraëderartigen Formen herauskommt, die unseres Wissens noch nicht erwähnte Eigenthümlichkeit, mit einem halben Molekül Aether zu krystallisiren:

2.6684 g. 1.5470 g Subst. verloren im Vacuum 0.4452, 0.2482 g Aether.

$C_{12}H_{12}N_2 \cdot \frac{1}{2}C_4H_{10}O$ . Ber.  $C_4H_{10}O$  16.74. Gef.  $C_4H_{10}O$  16.68, 16.05.

Um einen beträchtlichen Antheil des Benzidins zu oxydiren, muss man entweder tagelang mit Bleisuperoxyd schütteln oder besser die Einwirkung in der Wärme vornehmen. 20 g Benzidin wurden in 1 L Chloroform mit 100 g Bleisuperoxyd unter vielfachem Umschütteln eine halbe Stunde lang gekocht; nach dem Abfiltriren der Lösung extrahirten wir den Bleischlamm noch so lange mit siedendem Chloroform, bis die Lösungen hellfarbig wurden. Die vereinigten, dunkelrothbraun gefärbten Chloroformlösungen, auf etwa 400 ccm eingedampft, gaben beim Stehen in der Kälte durchschnittlich 3 g einer Ausscheidung von Krystallhäufchen, die in der Farbe dem Bleisuperoxyd ähnlich waren. Die Mutterlauge enthält, ausser unverändertem Benzidin, ein dunkelroth gefärbtes, in Aether leicht lösliches Nebenproduct, dessen Untersuchung uns zur Zeit noch beschäftigt.

Das Hauptproduct der Oxydation lässt sich, allerdings recht schwierig, durch sehr häufiges Umkrystallisiren aus Benzol und Aceton reinigen. Weit vortheilhafter ist folgendes Reinigungsverfahren, das auf der Unbeständigkeit der Beimengungen gegen schweflige Säure beruht. Man verreibt die Substanz gründlich mit kalt gesättigter, schwefliger Säure und lässt ein paar Stunden lang damit stehen; das entstandene Salz wird abfiltrirt (die Verunreinigung ist in Lösung gegangen) und darnach durch Erwärmen mit Ammoniak auf dem Wasserbade die Base in Freiheit gesetzt. Man saugt ab und trocknet in der Wärme. Nun genügt einmaliges Umkrystallisiren aus Benzol, von dem 2.5 Liter zur Lösung nöthig sind (von einem geringen unlöslichen Rückstand wird abfiltrirt), um das Oxydationsproduct vollkommen rein in wunderschönen, langen, an beiden Seiten zugespitzten Nadeln von rötlich-brauner Oberflächenfarbe zu erhalten.

Die Substanz schliesst leider sehr hartnäckig Lösungsmittel ein. Je nachdem Benzol (Analyse I, II, III, IV, V) oder Chloroform (VI, VII, VIII) zum



Umkrystallisiren diente, entfernten sich die Analysenresultate nach verschiedener Richtung von den berechneten Werthen.

I. 0.2012 g Sbst.: 0.5871 g CO<sub>2</sub>, 0.1033 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.2321 g Sbst.: 0.6786 g CO<sub>2</sub>, 0.1186 g H<sub>2</sub>O. — III. 0.1740 g Sbst.: 0.5091 g CO<sub>2</sub>, 0.0867 g H<sub>2</sub>O. — IV. 0.2116 g Sbst.: 27.6 ccm N (14°, 721 mm). — V. 0.2312 g Sbst.: 31.6 ccm N (15°, 725 mm). — VI. 0.2744 g Sbst.: 0.7788 g CO<sub>2</sub>, 0.1342 g H<sub>2</sub>O. — VII. 0.2098 g Sbst.: 0.5986 g CO<sub>2</sub>, 0.1012 g H<sub>2</sub>O. — VIII. 0.1847 g Sbst.: 25.9 ccm N (15°, 707 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 79.06, H 5.53, N 15.41.

Gef. C I. 79.58, II. 79.74, III. 79.80, VI. 77.41, VII. 77.81.

» H I. 5.74, II. 5.71, III. 5.57, VI. 5.47, VII. 5.39.

» N IV. 14.58, V. 14.91, VIII. 15.26.

Die beste Annäherung wurde erreicht, als ein aus Benzol krystallisirtes Präparat bei 150—160° zur Gewichtsconstanz getrocknet wurde, was etwa vier Tage beanspruchte.

IX. 0.2094 g Sbst.: 0.6097 g CO<sub>2</sub>, 0.1036 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 79.06, H 5.53.

Gef. » 79.41, » 5.53.

In Wasser ist die Base unlöslich, in Aether ausserordentlich schwer löslich, aber die Lösung in Letzterem zeigt doch ebenso tiefe, reingelbe Farbe wie concentrirte Benzochinonlösung. Am reichlichsten, wenngleich ziemlich schwer, löst sie sich mit tief-rothgelber Farbe in siedendem Aceton, schwer in kaltem; daraus (tief-rothgelbe, spindelförmige Krystalle) und ferner aus Benzol sowie Chloroform (gelbrothe Nadeln), worin sie in der Hitze schwer, in der Kälte sehr schwer löslich ist, lässt sich die Substanz gut umkrystallisiren; im übrigen auch aus Anilin. In warmem Alkohol schwer löslich, unlöslich in Gasolin. Schmp. 285—286° (uncorr.).

Das Absorptionsspectrum der benzolischen Lösung gleicht dem des Diphenochinons; die Auslöschung im Violett (3 mm Schicht) beginnt bei λ 440. Concentrirte Schwefelsäure löst die Substanz mit starker, blutorangerother Farbe, die erst bei nicht unbeträchtlicher Verdünnung verschwindet.

Aus der benzolischen Lösung der Verbindung fällt ätherische Salzsäure ein Chlorhydrat in Form hellbräunlicher Flocken. Eisessig verwandelt beim Kochen die Base in eine sehr schwer lösliche, dunkelgelb gefärbte Acetylverbindung.

Reduction. Die Acetonlösung des Imins wird durch Zinkstaub und wenige Tropfen Eisessig entfärbt unter glatter Bildung von Benzidin, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein ist.

Auch durch Kochen der fein gepulverten Substanz mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man in fast quantitativer Ausbeute Benzidin, dessen Schmelzpunkt wir übereinstimmend mit der Angabe von V. Merz und H. Strasser<sup>1)</sup> bei 127—128° finden.

### 218. Otto Stillich: Die Rolle der Schwefelsäure bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid.

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirtschaftl. Hochschule in Berlin]

(Eingegangen am 15. Februar 1905.)

Seit Franchimont<sup>2)</sup> weiss man, dass concentrirte Schwefelsäure ausserordentlich begünstigend auf den Verlauf einer Acetylierung mittels Essigsäureanhydrid einwirkt. Derselbe Forscher zeigte in einer späteren Arbeit<sup>3)</sup>, dass sich Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure zu Sulfoessigsäure umsetzen. Jedoch nahm er an, dass der Bildung derselben jene einer Acetylschwefelsäure vorausgehen müsse, ohne einen Beweis erbringen zu können.

Die gleiche Vermuthung haben auch Andere, wie Joh. Thiele<sup>4)</sup>, Zd. H. Skraup<sup>5)</sup>, ausgesprochen.

Es ist mir nun gelungen, einen experimentellen Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung zu erbringen.

Ich fand, wie ich bereits veröffentlichte<sup>6)</sup>, bei der Acetylierung der Nitroamidobenzyl-*p*-nitranilins mittels Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, je nach den Mengenverhältnissen, zwei Verbindungen, von denen die eine sich bei 213°, die andere bei 268° zersetzte; beide wurden als essigsulfosaures Salz des 3-(*N*)-*p*-Nitrophenyl-2-methyl-6-nitro-3,4-dihydrochinazolins beschrieben, da sie bei der Spaltung mit Ammoniak diese Base geben.

Schon damals hielt ich es für wahrscheinlich, dass die niedriger schmelzende Verbindung ein acetylschwefelsaures Salz des Dihydrochinazolinderivates ist, da mit verdünntem Alkali Essigsäure und Schwefelsäure entstehen.

Dies hat sich bestätigt, ebenso, dass das andere Product ein sulfosaures Salz ist.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 60, 186 [1899].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 12, 1941 [1879]. — Compt. rend. 89, 711 [1879].

<sup>3)</sup> Compt. rend. 92, 1054 [1881].    <sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 311, 341 [1900].

<sup>5)</sup> Monatsh. für Chem. 19, 458 [1898].

<sup>6)</sup> Diese Berichte 36, 3115 [1903].