

Hierauf haben auch schon *Balbiano*¹⁾, *Fanto*²⁾ und *Holde*³⁾ hingewiesen. Vielmehr dürften die von *Lewkowitsch* beobachteten hohen Acetylzahlen, ebenso wie die von mir bei alkalischer Spaltung (S. 3468) erhaltenen, auf Veränderungen der Fettsäuren (z. B. Sauerstoffaufnahme, Anhydridbildung u. s. w.) zurückzuführen sein.

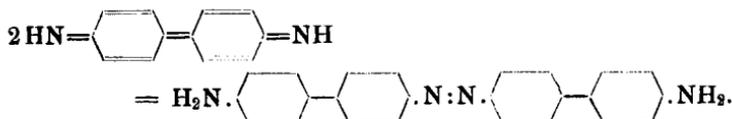
550. Richard Willstätter und Ludwig Kalb: Ueber die Oxydation des Benzidins.

(VIII. Mittheilung⁴⁾ über Chinoide.)

[Aus dem chem. Labor. der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 5. October 1906.)

Im Anschlusse an eine Arbeit über die Bildung von Diphenochinon bei der Oxydation des γ -Diphenols in indifferenten Lösungen mit Silberoxyd oder Bleisuperoxyd haben wir einige vorläufige Angaben⁵⁾ gemacht über das Verhalten von Benzidin unter den nämlichen Bedingungen. Als Hauptproduct der Oxydation trat eine in prächtigen, gelbrothen Nadeln krystallisirende Verbindung auf, die sich ihrer empirischen Formel nach vom Benzidin durch den Verlust von zwei Atomen Wasserstoff ableitet, und die sehr leicht wieder zu Benzidin reducirt werden kann. Ueber ihre Constitution vermochten wir anfangs keine bestimmte Entscheidung zu geben. Es war nicht ausgeschlossen, dass in dem Oxydationsproduct das dem Diphenochinon entsprechende Diimin vorlag; allein die Beständigkeit der Substanz, namentlich auch ihre Widerstandsfähigkeit gegen schweflige Säure, ferner ihre Diazotirbarkeit schienen eher darauf hinzudeuten, dass aus dem Imin durch Verdoppelung des Moleküls eine Aminoazoverbindung entstanden war, gemäss den Formeln:



Ueber diese Frage gab nun auch die genauere Untersuchung des schönen Oxydationsproductes keine sichere Aufklärung. Mit Chlor-

¹⁾ Diese Berichte 36, 1571 [1903]. ²⁾ Monatsh. für Chem. 25, 919–928.

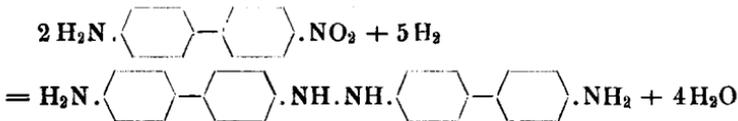
³⁾ Mineralöle und Fette 1905, 273.

⁴⁾ Die früheren Mittheilungen: diese Berichte 37, 1494, 3761, 4605, 4744 [1904]; 38, 1232, 2244, 2348 [1905].

⁵⁾ R. Willstätter und L. Kalb: diese Berichte 38, 1238 [1905].

wasserstoff liefert die Base zwei Salze, die den Formeln $C_{24}H_{20}N_4 \cdot HCl$ und $C_{24}H_{20}N_4 \cdot 2HCl$ entsprechen. Durch Essigsäureanhydrid wird sie in eine Acetylverbindung $C_{24}H_{18}N_4(COCH_3)_2$ umgewandelt. Besonderes Interesse verdienen die bei der Einwirkung von salpetriger Säure entstehenden prächtigen Diazoniumsalze, z. B. $C_{20}H_{16}N_2(N_2Cl)_2$, von deren Farbstoffcharakter weiterhin noch die Rede sein soll. Diese Resultate stimmen besser, aber doch nicht eindeutig, für die Betrachtung als Diaminoazoverbindung. Eine Molekulargewichtsbestimmung in Lösungen ist leider weder mit der Base, noch ihren Acylverbindungen ausführbar, da diese Substanzen zu schwer löslich sind.

Das Diaminoazobiphenyl ist nun mittelst einer einfachen Synthese hergestellt worden. Aminonitrobiphenyl liefert bei der Reduction in stark alkalischer weingeistiger Lösung mit Zinkstaub nach folgendem Schema:



eine Hydrazoverbindung¹⁾, die vom Sauerstoff der Luft rapid oxydirt wird zu der reinen, schön krystallisirten Azoverbindung. Und diese war in jeder Hinsicht identisch mit dem Oxydationsproduct des Benzidins.

Für die Kenntniss der Reaction des Benzidins mit dem Bleisuperoxyd ist nun die Frage von Bedeutung, ob das Diaminoazobiphenyl ein direct gebildetes Oxydationsproduct darstellt, so wie es bekannt ist, dass Azokohlenwasserstoffe bei der Oxydation primärer Amine, z. B. mit Kaliumpermanganat oder Ferricyankalium, auftreten können. Es lässt sich zeigen, dass dies nicht zutrifft, dass vielmehr das Entstehen der symmetrischen Aminoazoverbindung gerade so zu erklären ist, wie die von Willstätter und Pfannenstiel²⁾ beobachtete Bildung von *o*-Azoanilin bei der Oxydation von *o*-Phenylen-diamin mit Silberoxyd. Beim Benzidin wie beim *o*-Diamin wird zunächst ein durch die (unten beschriebenen) Farbreactionen der Lösungen nachweisbares Diimin gebildet, das sehr unbeständig ist und sich sehr leicht zum Azokörper polymerisirt.

Natürlich ist dieser Verlauf des Polymerisationsprocesses nicht der einzig mögliche. Bei anderen Chinoniminen zeigt die Erfahrung,

¹⁾ Es ist von Interesse, dass eine Leukoverbindung des Aminoazokörpers auftritt. Der Aminogruppe kommt also hier ein wesentlich schwächerer Einfluss zu, als den *o*- und *p*-ständigen Substituenten im Azobenzol.

²⁾ Diese Berichte 38, 2348 [1905].

dass auch Verbindungen vom Typus der Anilidochinone (z. B. Tetraaminodiphenyl-*p*-azophenylen aus Chinondiimin) und ferner Azine oder eigentlich zunächst Dihydroazine (Diaminophenazin aus dem Imin des *o*-Phenylendiamins) durch Polymerisation unbeständiger Imine gebildet werden. In der That wird auch das Diaminoazobiphenyl bei der Oxydation des Benzidins von merkwürdigen Polymerisationsproducten anderer Constitution begleitet, über die in einer späteren Arbeit berichtet werden soll.

Färberisches über Diaminoazobiphenyl.

Es ist bemerkenswerth, dass das Azoaminobiphenyl hinsichtlich des Verhaltens gegen die Faser sehr verschieden ist von Azoanilin. Es hat fast gar keine Affinität zur Faser. Beim Kochen mit suspendirtem Chlorhydrat färbt sich zwar Wolle bräunlich an, sie verliert jedoch die Farbe durch Seifenwäsche so gut wie vollständig. Ein wenig besser haftet die Färbung auf Seide. Dies Verhalten ist als Folge geringer Basizität nicht zu verstehen (sind ja doch die einfachen Aminoazobenzole auch sehr schwache Basen), es wird vielmehr dadurch bedingt sein, dass die auxochromen Gruppen nicht dieselben Benzolkerne substituiren, wie die chromophoren.

Hingegen ist das aus dem Diaminoazokörper erhaltene Tetrazochlorid ein substantiver Baumwollfarbstoff und ein besonders schöner Seidenfarbstoff. Mercerisirte Baumwolle färbt sich mit 1 pCt. des Chlorids ockergelb, Seide feurig hellorange. Die Färbungen werden natürlich in kalter Flotte ausgeführt. Besonders auf Seide zieht der Farbstoff mit so grosser Begierde, dass die Flotte in kaum einer Viertelstunde schon entfärbt ist. Die Färbungen sind echt gegen Seifenwäsche, Alkalien, Säuren und beim Kochen mit Wasser.

Das Kuppelungsproduct des Tetrazosalzes mit 2 Mol. Naphtionsäure besitzt weniger substantives Färbevermögen als Congoroth. In der Kälte färbt es nämlich fast garnicht an, in der Hitze blautichiger rot als Congo, aber viel dünner und matter. Zu dem Versuche diente mercerisirte Baumwolle, auf nicht mercerisirte zieht der Farbstoff noch viel schlechter auf¹⁾.

Verhalten von Benzidin gegen Oxydationsmittel²⁾.

a) In indifferenten Lösungen: Schüttelt man ätherische Benzidinlösungen kurze Zeit mit Bleisuperoxyd, so färben sie sich braungelb;

¹⁾ Die Angabe in unserer vorigen Mittheilung, dass dieses Kuppelungsproduct nicht auf Baumwolle aufziehe, sei hierdurch ergänzt. Irrthümlich war die Bemerkung, der Farbstoff sei gelbstichiger als Congoroth.

²⁾ Vergl. L. Kalb: Ueber Diphenochinon und Derivate des Diphenochinondiimins. Inaug.-Diss., München [1905].

wird nun eine abfiltrirte Probe mit sehr verdünnter Essigsäure versetzt, so nimmt diese beim Umschütteln indigoblaue Farbe an, die mit mehr Säure in Violett umschlägt. Diese Farbreaction kann nur von einem Gehalt der Lösung an Diphenochinondiimin herrühren. Engt man indessen solche ätherische Lösungen ein, so krystallisirt unverändertes Benzidin in den früher beschriebenen¹⁾ tafligen Krystallen aus, die $\frac{1}{2}$ Mol. Krystalläther enthalten. Sie sind durch geringe Beimischungen von Oxydationsproduct granatroth gefärbt. Beim Wiederauflösen in Aether geben aber diese Krystalle die Blaufärbung mit verdünnter Säure nicht mehr. In beträchtlicherer Menge, nach der Stärke der Blaufärbung mit Essigsäure zu urtheilen, tritt das Imin bei der Oxydation des Benzidins in Chloroform auf. Sobald man aber auf die Oxydation eines reichlichen Antheils vom Ausgangsmaterial hinarbeitet (wie bei der Vorschrift, die wir in der citirten Mittheilung gegeben haben), verschwindet das sehr unbeständige, primäre Oxydationsproduct aus der Lösung.

b) In wässriger Lösung²⁾: Giebt man zu einer durch Sättigen von verdünnter Essigsäure mit Benzidin erhaltenen Lösung wenig Bleisuperoxyd oder Permanganatlösung, so färbt sie sich tief indigoblau; mit mehr Oxydationsmittel entsteht eine rein gelbe Färbung. Beide Lösungen sind unbeständig. Die blaue verfärbt sich allmählich, schneller auf Zugabe von Säuren, in eine wenig charakteristische violettrothe; die gelbe wird nach einiger Zeit blau und schliesslich unter Abscheidung dunkler Flocken farblos.

Diese Farberscheinungen sind am einfachsten zu verstehen, wenn man in der gelben Lösung das Diimoniumsalz, in der blauen ein chinhydronartiges Zwischenproduct annimmt — in Uebereinstimmung mit der Ansicht, die F. Kehrman³⁾ über farblose und gefärbte Chinonimine vor kurzem geäussert hat⁴⁾. Damit würde aber auf die Parallele verzichtet mit den zwei verschiedenen gefärbten Imoniumsalzreihen aus Tetramethylbenzidin und Dimethylbenzidin, die wir be-

¹⁾ R. Willstätter und L. Kalb, diese Berichte 38, 1239 [1905].

²⁾ Das Verhalten in essigsaurer Lösung gegen Bleisuperoxyd hat schon Ch. Lauth zum Theil beschrieben (Bull. soc. chim. [3] 5, 63 [1891]). — Vergl. auch A. Claus und E. Risler, diese Berichte 14, 82 [1881]. Das von P. Julius (Monatsh. für Chem. 5, 193 [1884]) beschriebene charakteristische Chromat aus Benzidin und das unlängst von J. N. Barzilowsky (Chemikerztg. 1905, 292) erwähnte Ferrocyanat sind jedenfalls Salze des blauen Oxydationsproductes von Benzidin.

³⁾ Diese Berichte 38, 3777 [1905].

⁴⁾ Die unserer Mittheilung zu Grunde liegende Dissertation von L. Kalb war vor der Publication des Hrn. Kehrman erschienen.

geschrieben haben¹⁾. Diese zwei Reihen von grüner und gelber Farbe scheinen der nämlichen Oxydationsstufe zu entsprechen; der Eine von uns behält sich vor, demnächst auf die Constitution dieser verschieden gefärbten Chinoniminsalze und der sogenannten Wurster'schen Salze genauer einzugehen.

4.4'-Dinitro-biphenyl.

Bei der Darstellung aus Biphenyl erscheint uns die Nitrirung mit Salpeterschwefelsäure nach G. Schultz²⁾ wegen des gleichzeitigen Auftretens von viel Mononitroproduct und Isodinitrobiphenyl weniger vortheilhaft, als die Nitrirung nach den alten Angaben von R. Fittig³⁾. Durch Eintragen von 20 g Biphenyl in 20 ccm rauchende Salpetersäure und kurzes Aufkochen gewannen wir das Dinitrobiphenyl, welches, nach Fittig gereinigt und schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt, 6 g betrug und bei 234—235° schmolz (nach Schultz 233°). Zur Gewinnung grösserer Mengen ist die Reduction von *p*-Nitrodiazobenzol zweckmässiger. D. Vorländer und F. Meyer⁴⁾ haben diese Reaction mit Hülfe ammoniakalischer Kupferoxydullösung ausgeführt. Es gelang uns aber nicht, die von diesen Autoren verzeichnete Ausbeute zu erzielen, und wir fanden die Reduction mit Kupferchlorür und Salzsäure geeigneter, wie sie F. Ullmann und W. R. Forgan⁵⁾ bei der *o*-Verbindung angegeben haben.

Die heisse Lösung von 138 g *p*-Nitroanilin in einem Liter fünfmal normaler Salzsäure wird rasch abgekühlt, der Brei von Chlorhydrat dann mit 70 g Natriumnitrit in concentrirter Lösung diazotirt. Die von ein wenig Diazoaminoverbindung abfiltrirte Lösung verdünnt man mit 10 L Wasser und Eis und reducirt sie mit dem Oxydulsalz. Dieses ist bereitet worden durch Auflösen von 285 g Kupfervitriol in einem Liter heissen Wassers, Vermischen mit 300 g concentrirtem Ammoniak, Versetzen der noch warmen Flüssigkeit mit der Lösung von 70 g Hydroxylaminchlorhydrat, Neutralisation mit Salzsäure und Abkühlen.

Das Reactionsproduct, das sich in sehr fein vertheilter Form ausscheidet, wird beim Durchschütteln der Flüssigkeit mit etwas Aether gut filtrirbar; man wäscht es zur Beseitigung von anhaftendem Kupferchlorür mit verdünnter Salzsäure gut aus. Nach dem Trocknen haben wir den Nitrokörper unter Anwendung von Thierkohle aus Eisessig umkrystallisirt. Ausbeute 35 g. Aus der eingeeengten Mutterlauge wird durch Wasser rohes *p*-Chlornitrobenzol gefällt. Letzteres tritt als ausschliessliches Reactionsproduct auf, wenn man die Reduction der Diazoverbindung in viel stärker salzsaurer Lösung ausführt.

¹⁾ Diese Berichte 37, 3761 [1904].

²⁾ Ann. d. Chem. 174, 201, 221 [1874].

³⁾ Ann. d. Chem. 124, 275 [1862].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 320, 122, 134 [1902].

⁵⁾ Diese Berichte 34, 3802 [1901]. Vergl. auch F. Ullmann und J. Bielecki, diese Berichte 34, 2174 [1901], sowie St. v. Niementowski, diese Berichte 34, 3325 [1901].

4-Amino-4'-nitro-biphenyl.

Die Reduction des Dinitrodiphenyls führten wir im wesentlichen nach Fittig aus, indem wir 12 g der fein gepulverten Substanz in 700 ccm Sprit suspendirten, 100 g 25-procentiges Ammoniak zufügten und bei gelinder Wärme unter Schütteln ca. 4 g Schwefelwasserstoff einleiteten. Die entstandene klare, braunrothe Lösung wurde abgedampft, aus dem Rückstand etwas Benzidin durch wiederholtes Auskochen mit Wasser beseitigt und die Base von Schwefel durch Auflösen in möglichst wenig heisser, verdünnter Salzsäure getrennt.

Die in der Hitze gesättigte, salzsaure Lösung ist farblos, das entsprechende farblose Salz wird beim Verreiben des Aminonitrobiphenyls mit warmer, concentrirter Salzsäure erhalten. Gewöhnlich erhält man säureärmere, gefärbte Chlorhydrate, z. B. scheidet die heisse Salzlösung beim Erkalten ein dunkelorange-rothes Chlorhydrat (nicht freie Base, wie Fittig angiebt) als krystallinisches Pulver (mikroskopische Blättchen) aus. Dieses Salz wird bei Wasserbadtemperatur oder langsamer im Exsiccator unter Gewichtsverlust (8.67, 8.18 pCt.) hellorange-farben.

Das freie Aminonitrobiphenyl erhielten wir in grossen, oft prismatisch ausgebildeten Krystallblättern, die dem Helianthin an Farbe und Oberflächenglanz ähnlich sind. Schmp. 200—201° (nach Schultz 198°).

4-Acetylamino-4'-nitro-biphenyl, $C_{14}H_{12}O_3N_2$. Die Lösung des Amins in heissem Eisessig wird mit etwas Essigsäureanhydrid versetzt, wobei die rothe Farbe in gelb umschlägt, und kurz gekocht. Durch Wasser wird die Acetylverbindung als weisses Pulver gefällt, das aus Alkohol in hellgelben, stark lichtbrechenden Prismen vom Schmp. 240° krystallisirt¹⁾.

0.2330 g Sbst.: 23.8 ccm N (16°, 715 mm).

$C_{14}H_{12}O_3N_2$. Ber. N 10.95 Gef. N 11.19.

Diaminoazobiphenyl (4'-Azo-4-amino-biphenyl),



Man löst 1 g Aminonitrobiphenyl in 250 g Alkohol in der Wärme auf und giebt 150 g Wasser und 75 g 33-procentige Natronlauge hinzu; findet dabei eine Ausscheidung statt, so bringt man sie durch Erhitzen wieder in Lösung. In die heisse Flüssigkeit trägt man unter Schütteln 5 g Zinkstaub ein, wodurch sie entfärbt wird. Dann wird noch ganz kurz aufgeköcht, bis die Luft aus dem Kolben verdrängt

¹⁾ H. Schmidt und G. Schultz (Ann. d. Chem. 207, 320, 347 [1881]) verzeichnen den Schmelzpunkt 264°, den wir nicht bestätigen können. Die Angabe dieser Autoren über die Acetylverbindung ist wohl in Folge eines Versehens bei der empirischen Formel nicht in die Literatur übergegangen.

ist, und möglichst rasch vom Zinkschlamm abfiltrirt. Die Lösung wird rapid orangefarben, man vervollständigt die Oxydation durch Einleiten von Luft. Nun entsteht im Filtrat eine flimmernde Ausscheidung gelbrother, mikroskopischer Nadeln von Diaminoazobiphenyl (0.4 g). Daneben ist Benzidin gebildet, das dem Mutterlaugenantheil beigemischt ist; dieses lässt sich in Folge seiner Löslichkeit in heissem Wasser und der Leichtlöslichkeit seines Chlorhydrats vollständig abtrennen.

Die synthetische Azoverbindung stimmt in sämtlichen Merkmalen und in den Eigenschaften der Derivate mit dem früher beschriebenen Oxydationsproduct des Benzidins genau überein. Sie zeigte nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol den constanten Schmelzpunkt 287° , während wir von dem Oxydationsproduct $285\text{--}286^{\circ}$ angegeben haben. Charakteristisch ist besonders die sehr intensiv blutorangerothe Färbung mit concentrirter Schwefelsäure, die bei der reinen Substanz von grosser Beständigkeit ist. Für die Verbrennung wurde das synthetische Präparat zur Gewichtsconstanz bei $150\text{--}160^{\circ}$ getrocknet; die Analyse bestätigte die Identität.

0.2038 g Sbst.: 0.5896 g CO_2 , 0.1012 g H_2O . — 0.2758 g Sbst.: 38.6 ccm N (13° , 718 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4$. Ber. C 79.06, H 5.53, N 15.41.

Gef. » 78.90, » 5.55, » 15.61.

Zur Beschreibung der Aminoazoverbindung sind noch einige Derivate nachzutragen, für welche das Oxydationsproduct des Benzidins als Ausgangsmaterial gedient hat.

Chlorhydrate. Die Salze des Diaminoazobiphenyls mit Mineralsäuren sind wasserunlöslich. So verbindet sich die Base mit 1 und mit 2 Mol. Salzsäure zu Salzen, die von kochendem Alkohol sehr schwer gelöst werden, in anderen Lösungsmitteln unlöslich sind und erst über 300° schmelzen.

Das Monochlorhydrat wird aus der alkoholischen Lösung der Aminoverbindung durch Chlorwasserstoff in blassbräunlichen Flocken gefällt, die aus mikroskopischen, kurzen Prismen bestehen.

0.1165 g Sbst.: 0.0751 g AgCl .

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$. Ber. Cl 8.84. Gef. Cl 8.58.

Das Dichlorhydrat scheidet sich beim Einleiten von überschüssigem Salzsäuregas in die benzolische Lösung der Base (Analyse I) in Form bräunlicher Flocken ab, die nicht erkennbar krystallisirt sind. Man erhält es auch, wenn man die fein gepulverte Base mit concentrirter Salzsäure übergiesst und einen Tag lang damit stehen lässt. Für die Analyse (II) kurze Zeit auf Thon gepresst, bildet das Salz ein schön ockerbraunes Pulver.

I. 0.1054 g Sbst.: 0.0719 g AgCl. — II. 0.2510 g Sbst.: 0.1640 g AgCl.
 $C_{21}H_{20}N_4 \cdot 2 HCl$. Ber. Cl 16.22. Gef. Cl I. 16.86, II. 16.15.

Diacetylverbindung (Azo-acetyl-amino-biphenyl).

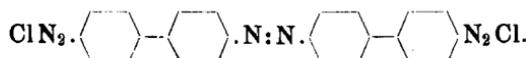
Diaminoazobiphenyl wird durch kochenden Eisessig, worin es schwer löslich ist, theilweise acetyliert, vollständig durch Zusatz von etwas Essigsäureanhydrid. Wir lösten 1 g Base in 0.5 L siedenden Eisessigs und fügten 4—5 ccm Anhydrid hinzu, wobei momentan die rein gelbe Acetylverbindung ausfiel; zur Vervollständigung der Reaction erhitzen wir noch kurze Zeit unter Rückfluss. Die Flüssigkeit bildete dann eine milchige Suspension von äusserst kleinen, flimmernden Blättchen. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist die Substanz fast unlöslich, in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit blutoranger Farbe, an der Gefässwand bläulich roth tingirend. Die Substanz schmilzt unscharf bei ca. 373° (unter Zersetzung).

0.2619 g Sbst.: 0.7189 g CO_2 , 0.1286 g H_2O . — 0.2400 g Sbst.: 26.3 ccm N (13°, 720 mm).

$C_{28}H_{24}O_2N_4$. Ber. C 74.95, H 5.39, N 12.52.

Gef. » 74.68, » 5.50, » 12.22.

Azo-biphenyl-diazoniumchlorid,



Diaminoazobiphenyl giebt mit verdünnter Salzsäure und Nitrit eine tief braungelbe Lösung, aus der das Tetrazosalz leicht in feinen, gelben Nadelchen auskrystallisirt. Zur Diazotirung grösserer Portionen verfährt man am besten so, dass man das Chlorhydrat des Azokörpers thunlichst fein zerrieben mit viel verdünnter Salzsäure (4 g mit ca. 400 ccm 1-procentiger Säure) anschlämmt und unter guter Kühlung und Schütteln mit einem grossen Ueberschuss von Natriumnitrit (40 ccm 10-procentiger Lösung) versetzt. Mit der berechneten Menge Nitrit verläuft die Diazotirung sehr träge und unvollständig, und es bleibt ein grosser Theil der Ausgangssubstanz ungelöst, während die Diazoverbindung sich schon zersetzt. Unter den angegebenen Bedingungen entsteht bald eine klare Lösung, die man noch eine halbe Stunde in Eis stehen lässt. Dabei beginnt die Krystallisation des Diazoniumchlorides, die durch Zufügen von ca. 40 ccm concentrirter Salzsäure in einer weiteren halben Stunde vervollständigt wird. Das Salz wird auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure gewaschen; man kann es aus warmem Wasser umkrystallisiren, doch erleidet es leicht Zersetzung. Zur Reinigung löst man es besser in wenig Wasser auf und lässt es durch Versetzen mit Salzsäure erneut auskrystallisiren. Es ist in Wasser und in Alkohol leicht, in ver-

dünnter Salzsäure sehr schwer löslich. Das Chlorid liefert undeutlich ausgebildete, prismatische Krystalle mit violetter Oberflächenglanz, zerrieben ein orangerotes Pulver. An der Luft ist es ziemlich beständig, beim Erhitzen verpufft es unter Ausstossen gelber Dämpfe (im Schmelzpunktsapparat bei ca. 95°). Die Analyse der im Vacuum zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab Werthe, die auf einen Gehalt von 2 Mol. Wasser hinzudeuten scheinen.

0.3088 g Sbst.: 0.1818 g AgCl. — 0.2022 g, 0.1752 g Sbst.: 30.2 ccm N (14.5°, 714 mm), 26.7 ccm N (12°, 720 mm).

$C_{24}H_{16}N_6Cl_2 \cdot 2H_2O$. Ber. N 17.00, Cl 14.31.
Gef. » 16.45, 17.12, » 14.55.

Aus der wässrigen Lösung des Tetrazochlorides werden durch verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure die entsprechenden Salze krystallinisch gefällt, von denen sich besonders das Nitrat (feine, hellgelbe Nadeln) durch Schwerlöslichkeit auszeichnet.

Platinchlorid giebt einen gelben, flockigen Niederschlag des Platinitates, das in Wasser wie in verdünnten Säuren fast unlöslich ist. Auch dieses Salz scheint nach der Analyse wasserhaltig zu sein.

0.2258 g, 0.2288 g Sbst.: 0.0536 g, 0.0550 g Pt.

$C_{24}H_{16}N_6Cl_6Pt$. Ber. Pt 24.47.

$C_{24}H_{16}N_6Cl_6Pt + H_2O$. Ber. Pt 23.93. Gef. Pt 23.74, 24.04.

551. Richard Willstätter und Max Benz: Ueber Chinonazin.

(IX. Mittheilung über Chinoide.)

[Aus dem chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums in Zürich.]

(Eingeg. am 3. October 1906; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Hydroxyl- und Amino-Verbindungen des Benzols, die der *p*- und *o*-Reihe angehören, lassen sich durch Oxydation in chinoide Verbindungen überführen. Diese Oxydationsproducte zeigen recht verschiedenartige Beständigkeit. Sind die entstehenden Chinone unbeständig, so wird die Prüfung in Bezug auf Oxydirbarkeit zu Chinoïden ermöglicht durch Behandlung der Benzolderivate in indifferenten Lösungen mit Silberoxyd; Bleisuperoxyd kann öfters an dessen Stelle treten. Diese Methode hat dem längst bekannten Benzochinon die beiden Imine und das *o*-Chinon anzureihen erlaubt, während sie in der *m*-Reihe zu einem negativen Ergebniss führt¹⁾. Halten wir nun nicht schon auf Grund der immerhin hypothetischen Ketonformel der Chinone von

¹⁾ R. Willstätter und A. Pfannenstiel, diese Berichte 38, 2350 [1905].