

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 Platinales, 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.]

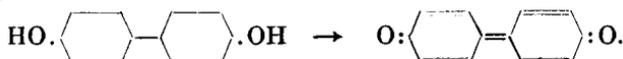
(Eingeg. am 3. October 1906; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

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 führt<sup>1)</sup>. Halten wir nun nicht schon auf Grund der immerhin hypothetischen Ketonformel der Chinone von

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

vornherein die *m*-Chinoide für ausgeschlossen, so bedeutet dieses Resultat, dass zwischen den *p*- und ähnlich zwischen den *o*-ständigen Hydroxyl- oder Amino-Gruppen eine gegenseitige Beziehung besteht, die sich in der Empfindlichkeit von zwei Wasserstoffatomen gegen Oxydationsmittel äussert.

Die Möglichkeit des Ueberganges in chinoide Systeme ist nun nicht auf solche Fälle beschränkt, in denen ein einzelner Benzolkern chinoïd wird, sondern es ist bekannt, dass die 4-4'-Substitutionsproducte des Diphenyls, Hydroxyl- und auch Amino-Derivate, sich durch Oxydation in Zweikernchinone umwandeln lassen:



Der älteste Repräsentant dieser Klasse ist das längst bekannte, von C. Liebermann aufgeklärte Coerulignon. Diesem ist, abgesehen von einigen basischen Verbindungen<sup>1)</sup>, das Tetramethyldiphenochinon<sup>2)</sup> angereicht worden, und der einfachste Körper dieser Reihe, das Diphenochinon<sup>3)</sup> selbst. Die 4-4'-Stellung im Diphenyl weist also in Bezug auf die Oxydirbarkeit der Substituenten Analogie auf mit der 1-4-Stellung im Benzol. Immerhin ist die Beziehung zwischen den Substituenten in den zwei Benzolkernen des Diphenyls abgeschwächt im Vergleich mit der Angreifbarkeit der Substituenten im einfachen Benzol. Man erkennt dies beispielsweise daran, dass Benzidin erheblich träger oxydirt wird als *p*- oder *o*-Phenylendiamin, und dass *o*-Diphenol zum charakteristischen Unterschiede von Brenzcatechin mit Silberoxyd oder Bleidioxyd nicht reagirt<sup>4)</sup>. Es fragt sich nun, ob eine ähnliche Beziehung wie der gegenseitige Einfluss *p*-ständiger Gruppen auch nachzuweisen ist zwischen Substituenten, die zwei nicht unmittelbar zusammenhängenden Benzolkernen angehören. Ob also durch eine Oxydation, die an Substituenten in zwei mittels irgend welcher Gruppen verbundenen Benzolkernen angreift, die beiden Kerne zugleich in chinoide verwandelt werden können? In diesem Falle müssen in der Gruppe, welche die zu oxydirenden Benzolreste verknüpft, vier Valenzen für die Bindung der chinoïden Kerne verfügbar sein; die Diphenylaminderivate können also keine Beispiele für solche Chinonbildungen liefern.

Wichtiges Material zu dieser Frage liegt bereits vor seit den schönen Untersuchungen von Th. Zincke<sup>5)</sup> über Stilbenchinon und

<sup>1)</sup> R. Willstätter und L. Kalb, diese Berichte 37, 3761 [1904].

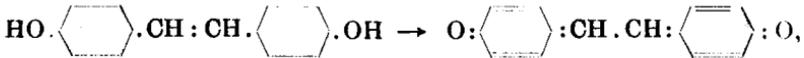
<sup>2)</sup> K. Auwers und Th. v. Markovits, diese Berichte 38, 226 [1905].

<sup>3)</sup> R. Willstätter und L. Kalb, diese Berichte 38, 1232 [1905].

<sup>4)</sup> loc. cit. S. 1233, Fussnote 1.

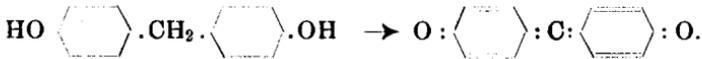
<sup>5)</sup> Th. Zincke und K. Fries, Ann. d. Chem. 325, 11 und 44 [1902] und Th. Zincke und S. Münch, Ann. d. Chem. 335, 157 [1904].

die halogenirten Stilbenchinone. Diese Chinone sind zwar hauptsächlich auf dem Umwege über die Pseudobromide aus Dioxystilbenen gewonnen worden, aber Zincke bemerkt auch, dass Stilbenchinon sich direct erhalten lässt nach dem Schema:



durch Oxydation von Dioxystilben mit Eisenchlorid unter Zusatz von Calciumcarbonat. Wir finden, dass sich für diese Oxydation auch die Behandlung der benzolischen Lösung von Dioxystilben mit Bleisuperoxyd recht gut eignet.

Die einfachste derartige Bildung eines Zweikernchinons wäre die Oxydation von Dioxidiphenylmethan gemäss den Formeln:



Es gelang aber nicht, diese Umwandlung mit Hilfe von Silberoxyd oder Bleisuperoxyd zu realisiren. Demnach unterbricht das Methylen die Beziehung zwischen den zwei Benzolringen, während sie durch die Aethylengruppe vermittelt wird.

Es war nun zu untersuchen, ob in dieser Hinsicht die Gruppe .N:N. dem Aethylenrest analog wirkt, derart, dass *p*-Azophenol ähnlich wie *p*-Diphenol oder wie *p*-Dioxystilben unter Verlust von zwei Atomen Wasserstoff in ein chinoïdes Derivat übergeführt werden kann. Das ist wirklich der Fall. Azophenol wird in ätherischer Lösung von Silberoxyd und auch von Bleisuperoxyd, dessen Anwendung aber hier keinen Vortheil bietet, zu dem wasserstoffärmeren Product oxydirt, das als Chinonazin bezeichnet werden soll:



Chinonazin ist eine schön krystallisirende Verbindung, die mit dem Diphenochinon und dem Stilbenchinon Aehnlichkeit zeigt. Sie tritt in zwei recht verschieden aussehenden Modificationen auf.

Durch Reduction, am leichtesten mit Phenylhydrazin, erhält man wieder Azophenol. Durch Schwefelsäure in ätherischer Lösung erfährt das Chinonazin eine Spaltung, bei der reichlich Chinon auftritt; daneben entsteht bei dieser Reaction, die complicirt verläuft und noch nicht aufgeklärt ist, viel Azophenol.

In Lösung ist das Chinonazin tief orangeroth gefärbt, viel tiefer als Azophenol. Dies ist bemerkenswerth, da das Molekül des Azins

eine Art verdoppelten Chinon-monoimins darstellt. Die Aufhellung des Chinonazins bei der Reduction zum Azofarbstoff stellt einen Fall dar, der sich nicht dem Satze von R. Scholl<sup>1)</sup> fügt: »Wenn Chromogene, die mehr als einen Chromophor enthalten, in der Weise reducirt werden, dass ein Theil der Chromophore erhalten bleibt, während der andere in auxochrome Gruppen verwandelt wird, so kann damit eine Vertiefung der Farbe verbunden sein.«

Als wir mit der vorliegenden Arbeit bereits beschäftigt waren, erschien in einer Abhandlung von W. Borsche<sup>2)</sup> die Notiz, Chinonazin schein aus *p*-Azophenol durch Oxydation, z. B. mit Chromsäure, zu entstehen. Hr. Borsche hatte die Güte, uns die Untersuchung des Chinonazins zu überlassen und uns eine Probe seines Oxydationsproductes zu übersenden. In diesem (schöne Krystalle vom Schmp. 179°) lag das Chinhydrone des Chinonazins vor. Wir sind Hr. Borsche für seine freundliche Rücksichtnahme sehr verbunden.

Im Gegensatz zum *p*-Azophenol lässt sich *p*-Azoanilin mit Silberoxyd nicht oxydiren und wird auch von Bleisuperoxyd nur sehr träge angegriffen. Auch von seinen Stellungsisomeren, die wir zum Vergleiche geprüft haben, unterscheidet sich *p*-Azophenol hinsichtlich seiner Oxydirbarkeit. *m*-Azophenol reagirt in ätherischer Lösung garnicht mit Silberoxyd; von Bleisuperoxyd wird es in der Wärme verschluckt und festgehalten, ohne dass ein Oxydationsproduct nachzuweisen wäre. Die früher mitgetheilte Erfahrung bestätigt sich hier, dass chinoïde Verbindungen in solchen Fällen nicht entstehen, in denen die Ketonformulirung ohne die Annahme diagonalen Bindungen versagen würde.

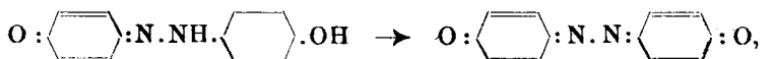
Auch *o*-Azophenol ist gegen Silberoxyd beständig, von Bleisuperoxyd wird es gleichfalls zum grossen Theil aufgenommen. In schlechter Ausbeute entstand ein Oxydationsproduct, aber dieses war kein einfaches chinoïdes Derivat, sondern eine amorphe, in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer lösliche, hochschmelzende, mit Phenylhydrazin nicht reagirende Substanz, die wir nicht weiter untersucht haben. In den bisher geprüften Fällen geben nur die Verbindungen chinoïde Oxydationsproducte, die schon mit Silberoxyd zu reagiren im Stande sind. Auch hier zeigt sich wie beim Verhalten des Azoanilins, dass die gegenseitige Beeinflussung der Substituenten im Azobenzol und im Diphenyl analog derjenigen im Benzol ist, aber abgeschwächt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 3410, 3426 [1903].

<sup>2)</sup> W. Borsche und K. A. Ockinga, Ann. d. Chem. 340, 85 und 93, Fussnote 2 [1905].

Das erwähnte Verhalten von *o*-Azophenol liesse sich schwerlich mit der Annahme in Einklang bringen, dass dieser *o*-Oxyazokörper als ein Phenylhydrazon der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}:\text{N.NH.C}_6\text{H}_4\text{OH}$  reagire.

Nach den Erfahrungen mit der Silberoxyd-Methode ist es unwahrscheinlich, dass ein derartiges Aminophenol von dem Reagens unangegriffen bliebe. Wenn nun nicht einmal die *o*-Verbindung bei dieser Reaction der chinoiden Auffassung der Azofarbstoffe entspricht, so liegt gewiss kein Grund vor, die Entstehung von Chinonazin gemäss der Phenylhydrazonformel des *p*-Azophenols als Oxydation eines *p*-Aminophenols zu betrachten:



und damit auf den Ausdruck der Analogie mit der Bildung von Diphenochinon und Stilbenchinon zu verzichten.

#### Experimenteller Theil.

Zur Gewinnung von reinem Chinonazin eignet sich am besten die Anwendung von Silberoxyd. Es ist nicht nothwendig, das Oxydationsmittel mit so umständlichen Cautelen zu präpariren, wie für die Darstellung von *o*-Chinon; es genügt hier, das frisch gefällte Silberoxyd nach gründlichem Waschen mit Wasser fünf bis sechs Mal mit Alkohol und ebenso oft mit Aether zu decantiren, und den Aether dafür wie auch für den Oxydationsprocess nur mit Chlorcalcium zu trocknen.

Die Lösung von 5 g krystallwasserhaltigen Azophenols in 1 L Aether schüttelten wir an der Maschine mit dem Doppelten der theoretisch erforderlichen Menge Silberoxyd (d. i. aus 15 g Silbernitrat) unter Zugabe von ca. 10 g geglühtem Natriumsulfat. Die Reaction begann schon nach einigen Minuten. Die Flüssigkeit färbte sich grünlich, der Silberschlamm schwarz, später nahm die Lösung tief orangerothe Farbe an. Der Process nahm etwa eine Stunde in Anspruch; man erkennt daran das Ende der Reaction in der Kälte, dass eine Probe der Flüssigkeit keine sofortige Fällung von orangerothem Azophenolblei mehr giebt, wenn man sie mit Wasser und ein wenig verdünntem Ammoniak durchschüttelt und einen Tropfen Bleiacetat zufügt.

Durch Eindampfen der ätherischen Lösung erhielten wir nur etwa 2 g annähernd reines Chinonazin. Das Uebrige enthielt der Silberniederschlag, und zwar nicht mechanisch beigemischt, sondern gebunden,

vermuthlich als ein Salz des unten beschriebenen Chinhydrons. Die Bildung des Oxydationsproductes wird vervollständigt durch dreimaliges Auskochen des Schlammes mit Chloroform (je 15 Minuten mit 100 ccm). Aus der Chloroformlösung krystallisirt der Rest nach starkem Einengen direct oder nach Vermischen mit Aether. Die Ausbeute beläuft sich im ganzen auf 90 pCt. der Theorie.

Die Oxydation von wasserfreiem Azophenol, gleichviel ob die Präparate bei 100° oder im Vacuumexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wurden, führt zum nämlichen Resultat, aber sie verläuft viel langsamer. Erst nach einer Stunde tritt die Grünfärbung der Lösung ein, und es dauert 4 Stunden, bis diese kein Azophenol mehr enthält.

Die Anwendung von Bleidioxid bietet keine Vortheile. Für die Oxydation von 5 g wasserhaltigem Azophenol in einem Liter Aether sind 50 g Superoxyd mit 20 g Natriumsulfat anzuwenden und das Schütteln erfordert 3 Stunden. Das Reactionsproduct muss auch in diesem Falle zum grössten Theil mit siedendem Chloroform aus dem Schlamme isolirt werden; man erhält es, mit ein wenig Chinhydron verunreinigt, in einer Ausbeute von 70 pCt. der Theorie. Am bequemsten lässt sich wohl das Chinonazin mit Hilfe von Ferricyankalium<sup>1)</sup> gewinnen: doch erhält man es auf diese Weise in einer Form, die nicht haltbar ist, nämlich als orangegelbe Paste. Man nimmt das Azophenol in 1-proc. Kalilauge auf (2 Mol.) und versetzt es unter Schütteln mit der Lösung von Ferricyankalium (2 Mol.). Es ist zweckmässig, beide Flüssigkeiten zuvor mit Kochsalz zu sättigen, um zu verhüten, dass das Oxydationsproduct in unfiltrirbarem Zustand abgeschieden wird. Beim Zufließen des Oxydationsmittels fällt zuerst dunkles Chinhydronsalz aus, das sich weiterhin rasch in Azin umwandelt.

#### Chinon-azin, $O:C_6H_4:N:N:C_6H_4:O$ .

Die Verbindung lässt sich leicht rein erhalten durch Umkrystallisiren aus siedendem Essigester, mit der Vorsicht, dass man die Substanz unter Zusatz von geglühtem Natriumsulfat in Lösung bringt. Sie ist darin in der Wärme leicht, kalt mässig löslich. Aehnlich ist die Löslichkeit in Aceton und in Eisessig; in absolutem Alkohol löst sich das Azin beim Kochen leicht, in der Kälte schwer, in Benzol und in Chloroform ist es leicht, in Aether schwer, in Petroläther kaum löslich. Wasser löst in der Siedehitze ein wenig, in der Kälte so gut wie gar nichts. Bei kurzem Aufkochen mit viel Wasser (ca.

<sup>1)</sup> Dieses Verfahren hat zuerst mein Mitarbeiter L. Kalb als eine bequeme Darstellungsweise von Diphenochinon ausgearbeitet, cfr. L. Kalb, Ueber Diphenochinon und Derivate des Diphenochinondiimins. Inaug.-Diss., München 1905. Die Methode eignet sich auch zur Gewinnung von rohem Stilbenchinon.

2000 : 1) und raschem Abkühlen krystallisirt das Chinonazin unzersetzt aus. Im allgemeinen aber ist es bei Berührung mit Wasser recht leicht zersetzlich. Schon die Lösung in wasserhaltigem Alkohol trübt sich beim Erhitzen und scheidet dann braune Schmieren ab. Alkalien verwandeln die Substanz in amorphe, schwarzgrüne Massen. Mineralsäuren lösen ein wenig auf mit carminrother Farbe.

Die Lösungen des Chinonazins sind intensiver gefärbt und zeigen eine viel tiefere Nuance, als die des Azophenols. Während ätherische Azophenollösung rein gelb gefärbt ist, sind die verdünnten Lösungen des Oxydationsproductes tief orangeroth.

Das Chinonazin krystallisirt aus organischen Solventien in zwei Modificationen von ganz verschiedenartigem Aussehen, nämlich in grossen, dunkelorangerothern Prismen oder Nadeln, welche ziegelrothes Pulver geben, und in dunkelgelben, rhomboëdrischen Blättchen und Täfelchen, deren Pulver tiefgelb ist. Der Winkel der Auslöschung ist bei der prismatischen Form ganz klein, nur 2–3°, bei den Täfelchen ca. 42°. Beide Formen zeigen, namentlich unter dem Mikroskop, blauen Reflex.

Die langen Nadeln erhält man gewöhnlich bei rascher Ausscheidung, z. B. aus der concentrirten Lösung in warmem Chloroform, oder beim Vermischen dieser mit Aether, die Täfelchenform tritt häufiger auf beim langsamen Auskrystallisiren. Für die Krystallisationen aus Aether lassen sich die Bedingungen nicht präcisiren, unter denen die zwei Formen entstehen. Verschieden von diesen beiden Modificationen erscheint die Form, in der das Chinonazin aus Wasser krystallisirt; man erhält es so in hellbraunen, seidenglänzenden, haarfeinen Nadeln. Aus benzolischer Lösung fällt Petroläther kurze, gelbe Nadeln.

Das Chinonazin ist luftbeständig, geruchlos und nicht flüchtig; es schmilzt nicht beim Erhitzen, sondern verpufft bei 158°, zuvor färbt es sich dunkel. Seine Lösungen färben die Haut grünlich schwarz.

Chinonazin in Aether bläut angesäuerte Jodkalium-Stärke-Lösung. Auch wirkt die Substanz oxydirend auf Hydrochinon, wobei sie selbst in ihr Chinhydrion übergeht.

Für die erste Analyse diente die prismatische Modification des Chinonazins, für die zweite die Blättchenform. Die Substanz bildet sehr schwer verbrennliche, stickstoffhaltige Kohle.

I. 0.1476 g Sbst.: 0.3663 g CO<sub>2</sub>, 0.0510 g H<sub>2</sub>O. — 0.2706 g Sbst.: 32.9 ccm N (23°, 721 mm). — II. 0.2504 g Sbst.: 0.6247 g CO<sub>2</sub>, 0.0857 g H<sub>2</sub>O. — 0.2097 g Sbst.: 25.2 ccm N (15°, 706 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 67.88, H 3.80, N 13.24.

Gef. • I 67.68, II 68.04, » I 3.87, II 3.83, » I 12.98, II 13.06.

Als ein Derivat des Benzochinons erweist sich Chinonazin bei der Spaltung durch ätherische Schwefelsäure; im übrigen haben wir diese Reaction, die einen complicirten Verlauf nimmt, noch nicht aufgeklärt. Wir schüttelten 2 g fein zerriebenes Chinonazin mit 500 ccm wasserfreiem Aether, dem 10 g Monohydrat zugemischt waren, etwa 3 Stunden lang. Dabei entstand eine dunkel braunrothe, krystallinische Ausscheidung von Sulfaten (2.3 g); der carminroth gefärbte Aether wurde davon abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Die Farbe schlug dabei in reines Gelb um; beim Abdampfen hinterblieb Chinon (0.45 g). Der abfiltrirte Niederschlag war eine Mischung vom Schwefelsäure-Additionsproduct des Azophenols mit dem farblosen Sulfat (0.8 g) einer leicht zersetzlichen Base; mit Wasser und Aether lassen sich diese beiden Bestandtheile trennen und reines Azophenol isoliren (1 g).

#### Chinhydrone des Chinon-azins, $C_{24}H_{18}O_4N_4$ .

Wenn man äquimolekulare Mengen von Chinonazin und Azophenol in ätherischer Lösung vereinigt, so färbt sich die Mischung zunächst grün und lässt dann das Additionsproduct quantitativ in bläulich schwarzen, bronzeschimmernden Nadelchen auskrystallisiren, die sich zu einem sehr voluminösen Filz vereinigen. In den üblichen Solventien ist das Chinhydrone fast unlöslich, beim Erwärmen mit Alkohol erleidet es Dissociation und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Schmp. 181—182°.

0.2557 g Sbst.: 0.6339 g  $CO_2$ , 0.0993 g  $H_2O$ .

$C_{24}H_{18}O_4N_4$ . Ber. C 67.56, H 4.25.

Gef. » 67.61, » 4.34.

#### Reduction des Chinon-azins.

Kräftige Reductionsmittel, wie Aluminiumamalgame, Zinkstaub und Wasser, Zinnchlorür und Salzsäure, verwandeln das Azin leicht in *p*-Aminophenol, hingegen reducirt schweflige Säure nur sehr träge zum Azophenol. Wir digerirten die Suspension von 1 g Chinonazin in 100 ccm Aether mit dem gleichen Volumen gesättigter, schwefliger Säure an der Schüttelmaschine. In einigen Stunden erfolgte die Umwandlung in das Chinhydrone; die weitere Reduction erforderte aber ein paar Tage. In der ätherischen Lösung war dann 0.5 g Azophenol, in der wässrigen Schicht ebensoviel von einer Sulfosäure des Farbstoffs enthalten. Am glattesten lässt sich die Reduction zum Azophenol mit der theoretischen Menge von Phenylhydrazin bewirken. Unverdünnt reagiren die beiden Stoffe heftig unter Verpuffung; in benzolischer Lösung erfolgt in der Kälte sofort die Bildung des Chinhydrone, und bei gelindem Erwärmen die quantitative Umwandlung

in reines Azophenol. Mit Phenylhydrazin in erheblichem Ueberschuss entsteht das Phenylhydrazinsalz des Oxyazokörpers.

Das so erhaltene Azophenol ist nicht identisch mit dem Ausgangsmaterial, seine Eigenschaften sollen in der nachstehenden Mittheilung beschrieben werden.

#### Oxydation des *p*-Dioxy-stilbens.

2 g Dioxystilben wurden in 500 ccm Aether suspendirt und mit 25 g Bleisuperoxyd einige Stunden geschüttelt. Der alsdann abfiltrirte Bleischlamm enthielt fast die ganze Menge organischer Substanz; er wurde mit 500 ccm Benzol unter Zusatz von weiteren 50 g Superoxyd kurze Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Aus der filtrirten, benzolischen Lösung, die orangeroth gefärbt war und grüngelb tingirte, krystallisirte das Chinon beim Erkalten in braunen Nadeln (0.4 g) aus. Dem Bleischlamm liess sich durch Auskochen mit Benzol noch etwa 0.3 g Stilbenchinon entziehen.

Auch mit Ferricyankalium lässt sich die Oxydation des *p*-Dioxystilbens bewirken, so wie dies oben bei dem Azophenol beschrieben worden ist. Durch Phenylhydrazin wird Stilbenchinon wieder zum ursprünglichen Dioxystilben vom Schmp. 284° reducirt (281° nach Th. Zincke und K. Fries<sup>1</sup>).

#### *p*-Azoanilin.

Zum Vergleiche hinsichtlich des Verhaltens gegen Metalloxyde haben wir das schon öfters untersuchte *p*-Azoanilin nach den Angaben von R. Nietzki<sup>2</sup>) aus Diazoacetanilid und Anilin dargestellt. Die noch nicht beschriebenen Diazoamidverbindungen, die dabei als Zwischenproducte erhalten werden, haben wir in reinem Zustand dargestellt.

*p*-Acetamino-diazoaminobenzol, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>4</sub>. Durch Auflösen des Rohproductes in Essigester und Ausschütteln mit einprocentiger Salzsäure, wobei viel von einer stärker basischen Beimischung mit rother Farbe extrahirt wird, lässt es sich reinigen. Aus der im Vacuum concentrirten, Essigester-Lösung krystallisirt die Substanz beim Versetzen mit Petroläther in orangefelben Nadeln, die an beiden Enden zugespitzt sind. Schmp. 150—152° unter Aufschäumen. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Aether und Benzol, sehr schwer in Petroläther.

0.2574 g Sbst.: 0.6227 g CO<sub>2</sub>, 0.1291 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 66.07, H 5.55.

Gef. » 65.98, » 5.61.

<sup>1</sup>) Ann. d. Chem. 325, 26 [1902].

<sup>2</sup>) Diese Berichte 17, 343 [1884].

*p*-Amino-diazoaminobenzol,  $C_{12}H_{12}N_4$ . Die Diazoaminoverbindung wird durch Verseifung des Acetylderivates mit Natriumäthylat gewonnen und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Braungelbe Nadeln, die bei  $157^\circ$  unter Zersetzung schmelzen und beim Erhitzen im Rohr verpuffen. In Alkohol schon kalt ziemlich leicht löslich, wenig in Aether, unlöslich in Petroläther, sowie in Wasser.

0.2448 g Sbst.: 0.6111 g  $CO_2$ , 0.1254 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{12}N_4$ . Ber. C 67.84, H 5.70.

Gef. » 68.08, » 5.73.

*p*-Azoanilin. Bei der Umlagerung von Acetaminodiazoaminobenzol durch Erwärmen mit Anilin und Anilinchlorhydrat (wie Nietzki vorschreibt) und darauffolgender Abspaltung des Acetylrestes durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht das Azoanilin nicht glatt, sondern es wird von einer überwiegenden Menge Amino-azobenzol begleitet. Die beiden Azofarbstoffe lassen sich auf Grund ihrer verschiedenen Basicität trennen; beim Ausschütteln der ätherischen Lösung des Gemisches mit einprocentiger Salzsäure wird fast nur Azoanilin aufgenommen, und Aminoazobenzol bleibt im Aether. Aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle mehrmals umkrystallirt, bildet Azoanilin stark glänzende Blättchen, die bei  $237^\circ$  zu sintern beginnen und bei  $241$ – $243^\circ$  schmelzen. (R. Nietzki: Nadeln vom Schmp.  $235^\circ$ , W. G. Mixer<sup>1</sup>):  $235$ – $240^\circ$ , E. Nölting und F. Binder<sup>2</sup>):  $241^\circ$ ).

Die reine Substanz giebt mit concentrirter Schwefelsäure nicht die von Nietzki erwähnte dunkelgrüne Färbung, sondern eine orangerothe Lösung, die grünlich gelb tingirt.

In ätherischer Lösung wird Azoanilin von Silberoxyd nicht angegriffen, von Bleisuperoxyd wird die benzolische Lösung selbst beim Kochen nur träge oxydirt. Dabei gewinnt man die Hauptmenge unverändert wieder, aber begleitet von einer tiefgefärbten Beimischung.

<sup>1</sup>) Amer. chem. Journ. 5, 282 [1883]. <sup>2</sup>) Diese Berichte 20, 3016 [1887].