

*N*-Benzidinchinhydron-dijodhydrat-perjodid.

Das Perjodid wird in gleicher Weise aus Jod und Benzidin, beide gelöst in Benzol, dargestellt.



Gef. » 5.4, » 66.3.

Es bildet ein grauschwarzes Pulver, welches sich in Alkohol unter Zersetzung löst und schon bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator Jod abspaltet.

Salze des *N*-Benzidinchinhydrons sind schon von Barzilowsky<sup>1)</sup>, von Schlenk<sup>2)</sup>, sowie von Willstätter und Piccard<sup>3)</sup> beschrieben worden.

2.3-Diamino-phenazin,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4$ .

Die Einwirkung von Jod auf *o*-Phenylendiamin verläuft wesentlich anders. Es entsteht keine chinhydronartige Verbindung, sondern das bekannte 2.3-Diamino-phenazin.

Die Bildungsweise erinnert an die von Hübner und Frerichs<sup>4)</sup> studierte Einwirkung von Jodcyan auf *o*-Phenylendiamin, wobei nach O. Fischer und Hepp<sup>5)</sup> das 2.3-Diamino-phenazin entsteht.

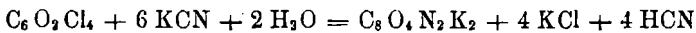
Karlsruhe i. B., Privatlaboratorium, November 1911.

**462. M. M. Richter: Über Fluorescenz in der *p*-Benzochinon-Reihe.**

(Eingegangen am 21. November 1911.)

Bei meinen Arbeiten über Chinhydrone bin ich einer Verbindung begegnet, welche ihrer Fluorescenz wegen das besondere Interesse des Chemikers in Anspruch nehmen dürfte; sie ist, worauf Hr. Professor H. Kauffmann mich besonders aufmerksam machte, das erste bekannte, fluorescierende *p*-Benzochinon-Derivat.

Diese Verbindung entsteht aus Chloranil und einer Lösung von Cyankalium in 85-prozentigem Methylalkohol nach folgender Gleichung:



und ist ihrem Verhalten nach als ein Dicyan-dioxy-benzochinon zu formulieren.

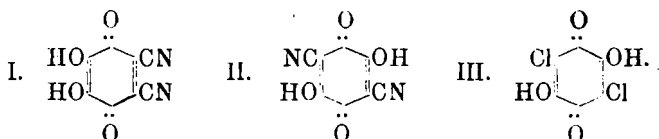
<sup>1)</sup> Barzilowsky, Ch. Z. **29**, 292.    <sup>2)</sup> Schlenk, A. **863**, 313 [1909].

<sup>3)</sup> Willstätter und Piccard, B. **41**, 3249 [1908].

<sup>4)</sup> Hübner und Frerichs, B. **9**, 778 [1876]; **10**, 1715 [1877].

<sup>5)</sup> O. Fischer und Hepp, B. **23**, 844 [1890].

Die Frage, ob die beiden CN- und OH-Gruppen in *ortho*-Stellung (I) oder in *para*-Stellung (II) zu einander stehen, ist zugunsten der Formel II entschieden worden.



Es ist hierbei zu berücksichtigen, daß nach den Forschungen von H. Kauffmann<sup>1)</sup> bei OH-Gruppen die *ortho*-Stellung ein die Fluorescenz wenig begünstigendes Moment bildet, und daß es mir nicht möglich war, beim Behandeln des Nitrils mit konzentrierter Schwefelsäure das Imid der entsprechenden Säure zu erhalten.

Es gelang aber, das Nitril, wenn auch nur in geringer Ausbeute, noch auf einem anderen Wege zu erhalten, nämlich durch Kochen von Chloranilsäure (III) mit einer Lösung von Cyankalium in 85-prozentigem Methylalkohol. Hierdurch ist die *para*-Stellung der CN- und OH-Gruppen eindeutig festgelegt, denn die Konstitution der Chloranilsäure entspricht zweifellos der Formel III.

In Anlehnung an die Namen Nitranilsäure und Chloranilsäure ist die Verbindung als Cyananilsäure zu bezeichnen.

Sie ist eine starke Säure und besitzt, wie schon bemerkt, ein hervorragendes Fluorescenzvermögen, welches namentlich bei ihren Salzen oft in prächtiger Weise in Erscheinung tritt. Die Cyananilsäure setzt sich mit dieser Eigenschaft zu der herrschenden Fluorescenztheorie nun in direkten Gegensatz, so daß mir anfangs oft Zweifel kamen, ob hier wirklich noch ein wahres Chinonderivat vorlag. Ihre Eigenschaften aber, nämlich ein schwacher Chinongeruch, die tiefe Färbung der freien Säure und namentlich ihrer Salze, die große Beständigkeit gegen Reduktionsmittel, welche schließlich zu gleichfalls fluoreszierenden, farblosen Benzolderivaten führen, und der auf das Chinon gut stimmende Wasserstoffgehalt bekunden in zwingender Weise, daß die Cyananilsäure chinoid konstituiert ist.

Sie ist aber, wie auch das Chloranil, nicht mehr zur Chinhydrone-Bildung befähigt, was auch vorauszusehen war, da die Häufung negativer Gruppen im Chinonmolekül auf die Basizität des Sauerstoffes schwächend wirkt<sup>2)</sup> und damit auch die Salz- und Chinhydrone-Bildung vereitelt.

<sup>1)</sup> B. 40, 838 [1907].

<sup>2)</sup> M. M. Richter, B. 43, 3607 [1910].

Nach H. Kauffmann<sup>1)</sup> wird die Fluorescenz durch die Anwesenheit von zwei verschiedenen Gruppen im Molekül einer chemischen Verbindung herbeigeführt, welche er als luminophore und fluorogene Gruppen bezeichnete.

Als Luminophor kommt in der Regel der Benzolkern in Betracht. Als Fluorogene haben sich besonders erwiesen die ungesättigten Gruppen CO, COOH und Derivate, die Cyan-Gruppe, die Äthylen-Gruppe usw.

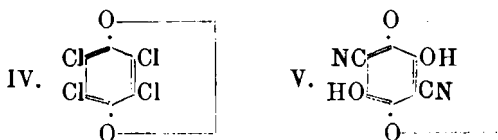
H. Kauffmann konnte aus seinen Arbeiten dann noch den allgemeinen Satz ableiten: »Je mehr ein Fluorogen zu seiner Bindung an ein Luminophor Partialvalenz beansprucht, desto größer ist seine Wirkung«.

Die Fluorescenz ist demnach abhängig in erster Linie von dem Vorhandensein von Luminescenz, in zweiter Linie von dem Eintritt einer fluorogenen Gruppe und in dritter von der Maximalbindung von Partialvalenz.

Diese Bedingungen werden nun aber vom Benzochinon nicht erfüllt, denn schon die Grundbedingung für die Fluorescenz, nämlich die Luminescenz, ist beim Benzochinon nicht vorhanden. H. Kauffmann<sup>2)</sup> sagt hierüber wörtlich Folgendes: »Die Chinone leuchten alle nicht« und an anderer Stelle<sup>3)</sup>: »Keinesfalls sind sie chinoid, denn chinoiden Substanzen besitzen sehr geringes oder gar kein Luminescenz-Vermögen«.

Es liegt hier also ein Widerspruch vor, der zunächst unlösbar erscheint.

Die Cyananilsäure enthält allerdings zwei die Fluorescenz besonders begünstigende *para*-ständige OH-Gruppen, jedoch nicht in benzoider, sondern in chinoider Form. Die *para*-ständigen CN-Gruppen repräsentieren dagegen die Fluorogene. Die Gegenwart der fluorogenen Gruppen allein genügt aber nicht, denn das Fehlen von Luminescenz schließt nach Kauffmann auch bei Anwesenheit von fluorogenen Gruppen Fluorescenz aus. Es bleibt daher nichts anderes übrig, als für substituierte Chinonderivate die Peroxyd-Form des Chinons heranzuziehen und anzunehmen, daß dieser Form Luminescenz zukommt:



<sup>1)</sup> B. 33, 1725 [1900]; 37, 2941 [1904]; 38, 789 [1905]; 40, 838 [1907].

<sup>2)</sup> B. 33, 1736 [1900].

<sup>3)</sup> B. 40, 843 [1907].

Für das Chloranil käme dann die Formel IV und für die Cyananilsäure die Formel V in Betracht. Bei dieser Formulierung würden die von H. Kauffmann aufgestellten Regeln erfüllt sein, als Luminophor der Hydrochinon-Kern und als Fluorogene die CN-Gruppen. Hierzu kommt, daß die fluorogene Cyan-Gruppe zu ihrer Bindung an den luminophoren Hydrochinonkern eine ganze Partialvalenz, bei der chinoiden Form dagegen nur eine halbe Partialvalenz beansprucht. Allerdings darf man hierbei nicht übersehen, daß die tiefe Färbung der Cyananilsäure dieser benzoiden Auffassung entgegensteht.

Der Ansicht, daß den tetrasubstituierten Chinonen die Peroxyd-Form zukommen wird, ist schon von Stewart und Baly<sup>1)</sup> auf Grund anderer Tatsachen Ausdruck gegeben worden.

Auch das Monochlor-chinon, 2,5-Dichlor-chinon und Trichlor-chinon liefern mit 85 % methylalkoholischer Cyankalium-Lösung intensive Fluoreszenzerscheinungen.

Chlor-chinon löst sich mit brauner Farbe und grüner Fluoreszenz, das 2,5-Dichlor-chinon mit rubinroter Farbe und roter Fluoreszenz, das Trichlor-chinon mit roter Farbe und ziegelroter Fluoreszenz.

Die aus Trichlor-chinon entstehende Verbindung ist zweifellos identisch mit der Cyananilsäure.

Hr. Prof. Kauffmann hat mit Rücksicht auf das Interesse, welches die Cyananilsäure für die Fluoreszenz-Theorie hat, sich freundlichst bereit erklärt, diese Verbindung und ihre Derivate noch eingehender zu untersuchen.

Cyananilsäure (*symm.* Dicyan-dioxy-*p*-benzochinon).

8.5 g Cyankalium werden in 20 ccm Wasser und 100 ccm Methylalkohol gelöst und 5 g Chloranil zugegeben. Unter starker Erwärmung färbt sich die Lösung dunkelrot; die Reaktion wird in etwa 30 Minuten, schließlich auf dem Wasserbade, zu Ende geführt. Man gibt hierauf etwa 15 ccm konzentrierte Salzsäure zu, bis die Farbe in gelbbraun umschlägt, und läßt die Flüssigkeit in einem gut ziehenden Digestorium verdunsten. Der aus Cyananilsäure und Chlorkalium bestehende Niederschlag wird dann mit warmem absoluten Alkohol behandelt und die Lösung filtriert.

Wie schon erwähnt, entsteht die Cyananilsäure auch aus Trichlorchinon und schließlich — allerdings in sehr geringer Ausbeute — auch beim Kochen von Chloranilsäure (nicht aber aus chloranilsaurem Natrium) mit 85 % methylalkoholischer Cyankalium-Lösung.

<sup>1)</sup> Soc. 89, 507, 618.

$C_8H_7O_4N_2 + 2H_2O$ . Ber. C 42.5, H 2.6, N 12.4.

Gef. » 42.6, » 2.4, » 12.7.

Die Cyananilsäure,  $C_8H_7O_4N_2 + 2H_2O$  (über Phosphor-pentaoxyd getrocknet), besitzt kein gutes Krystallisationsvermögen; man bekommt aus Alkohol im besten Falle nur undeutliche, rosettenartige, braune Krystalle, welche keinen Schmelzpunkt besitzen und bei höherer Temperatur verkohlen. Sie ist eine starke Säure und zwar stärker als Essigsäure. Schweflige Säure ist nicht imstande, sie zum Dicyan-tetraoxy-benzol zu reduzieren. Sie ist ferner sehr schwer ver-seifbar. Erst bei Anwendung einer höchst konzentrierten Ätzkali-lösung (gleiche Teile Wasser und Ätzkali) setzt eine stärkere Am-moniak-Entwicklung beim Erwärmen ein. Die hierbei entstehende Säure konnte nicht isoliert werden.

Die Cyananilsäure besitzt noch schwachen Chihongeruch und ist mit Ausnahme von Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton in allen übrigen Solvenzien nur in geringen Mengen, aber stets mit Fluores-cenz, löslich.

Die Fluorescenz erscheint in Wasser gelbgrün, in Wasserstoff-superoxyd orange, in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und Chloroform grün, in Ammoniak ziegelrot, in Ätznatron, Ätzkali, Kalk- und Barytwasser rot, in konzentrierter Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure grün. Das Ammoniumsalz ist in konzentriertem Am-moniak wenig löslich und kann auf diese Weise als ein dunkelrotes, amorphes Pulver erhalten werden. Das Kaliumsalz ist in Wasser und Methylalkohol sehr leicht löslich. Das Silbersalz bildet einen in Wasser unlöslichen, braunen Niederschlag.

Von den Salzen zeigt das Ammoniumsalz die schönste Fluores-cenz.

Karlsruhe i. B., Privatlaboratorium, November 1911.

#### 463. Fr. Fichter und Bernhard Becker: Über die Bildung von Harnstoff durch Erhitzen von Ammonium-carbaminat.

(Eingegangen am 14. November 1911.)

A. Basaroff<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß Ammonium-carbaminat beim Erhitzen im Rohr auf 130—140° unter Abspaltung von Wasser Harnstoff liefert; Léon Bourgeois<sup>2)</sup> wiederholte diese Versuche und bestimmte die Ausbeuten, die indes bei den von ihm gewählten

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 1, 283 [1870].

<sup>2)</sup> Bl. [3] 17, 474 [1897].