Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität
zu Marburg.

(Eingelaufen am 16. August 1900.)

I. Ueber Ketochloride und Chinone
heterocyklischer Verbindungen und deren
Umwandlungsproducte;
von *Th. Zincke*.
[Zweite Mittheilung.]

Ueber Ketochloride und Chinone des Phenyl-
azimidobenzols¹⁾;
von *Th. Zincke* und *E. Petermann*.

Das Ausgangsmaterial für diese Reihe bildete das *Phenyl-azimidonitrobenzol*, welches leicht aus Dinitrochlorbenzol durch Einwirkung von Anilin, Reduciren und Behandeln der Amidoverbindung mit salpetriger Säure dargestellt werden kann:

Das Nitroderivat wurde mit Zinn und Salzsäure in die Amidoverbindung übergeführt und diese der Einwirkung von Chlor unterworfen; es entsteht ein *Ketochlorid*, welchem die Formel $C_6HCl_5O:N_3C_6H_5$ zukommt. Die Chlorirung verläuft hier also in anderer Weise wie bei dem einfachen Azimid²⁾, welches die Verbindung $C_6Cl_4O:N_3H$ liefert. Dem phenylirten

¹⁾ Vorläufige Mittheilung: Journ. f. pract. Chem. [2] **58**, 234.

²⁾ Diese Annalen **311**, 276.

Ketochlorid kann aber leicht ein Mol. HCl entzogen werden, wodurch es in das *Tetrachlorketochlorid*, $C_6Cl_4O : N_3C_6H_5$, übergeht, welches ähnlich wie die entsprechende einfache Verbindung bei der Reduction ein *Trichlorphenol*, $C_6Cl_3(OH) : N_3C_6H_5$, giebt. Wird dieses Phenol mit Chlor behandelt, so entsteht wieder das *Tetrachlorketochlorid*, ein *Hexachlorderivat* bildet sich nicht.

Auch das *Pentachlorketoderivat*, $C_6HCl_5O : N_3C_6H_5$, lässt sich leicht reduciren, man erhält ein Gemisch von *Di-* und *Trichlorphenol*, $C_6HCl_2(OH) : N_3C_6H_5$ und $C_6Cl_3(OH) : N_3C_6H_5$; ersteres waltet vor, lässt sich aber aus dem Gemisch nicht in reinem Zustande abscheiden.

Wie man sieht, macht sich das Vorhandensein von C_6H_5 an Stelle von H in der Weise bemerkbar, dass nicht drei, sondern nur zwei Wasserstoffatome substituiert werden und dann Ketobildung und Additton von Chlor eintritt. (Vergl. die Formeln unten.)

Auch in dieser Reihe steht die Constitution des *Trichlorphenolderivats* von vornherein fest; die Phenylgruppe hat kein Chlor aufgenommen, wie sich aus dem Verhalten der Verbindungen bei der Oxydation ergibt, die Chloratome sind sämtlich an den Azimidobenzolring gebunden. Das *Trichlorphenol* muss demnach durch die Formel

ausgedrückt werden.

Nicht zweifelhaft erscheint auch die Constitution des Ketochlorids, $C_6HCl_5O : N_3C_6H_5$, es entspricht der folgenden Formel und ist somit ein Analogon des aus β -Naphthol darstellbaren β -Pentachlorketons³⁾

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 3554.

Der directe Nachweis der Stellung des H-Atoms ist allerdings nicht erbracht worden, doch darf man wohl als sicher annehmen, dass das in m-Stellung zur ursprünglichen NH_2 -Gruppe stehende H-Atom nicht substituiert wird. Die folgenden Formeln veranschaulichen die Bildung dieses Pentachlorketo-chlorids:

Für das Ketochlorid $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}:\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_5$ sind zwei Formeln möglich:

Welche von beiden die richtige ist, haben wir nicht entscheiden können, da eine einfache Spaltung der Verbindung nicht gelungen ist. Im Hinblick auf die Constitution des Keto-

chlorids $C_6Cl_4O : N_3H^4)$ glauben wir vorläufig die Formel I annehmen zu sollen. Mit diesem Ketochlorid stimmt die Phenylverbindung auch insofern überein, als sie durch Salpetersäure in ein *Dichlor-o-chinon* übergeführt wird. Dasselbe *o*-Chinonderivat entsteht auch durch Oxydation des vorhin erwähnten *Trichlorphenols*, $C_6Cl_3(OH) : N_3C_6H_5$; im Aussehen gleicht es dem *Dichlor-o-naphtochinon* und wird jedenfalls durch die Formel

ausgedrückt werden müssen.

Mit *o*-Phenylendiamin reagiert dieses Chinon unter Bildung eines *Azins*, mit *Anilin* findet Austausch von einem At. Chlor gegen den Rest NHC_6H_5 statt, wobei Verschiebung des II-Atoms eintritt. Die entstehende Anilidoverbindung bindet dann ihrerseits noch ein Mol. Anilin,

Wird das *Dichlor-o-chinon* mit Sodalösung behandelt, so geht es in das *Chloroxychinon* dieser Reihe:

⁴⁾ Diese Annalen **311**, 286.

über, welches sich mit Anilin verbinden kann, doch nimmt die entstehende Verbindung keine Salzsäure auf, wie dieses bei der nicht phenylierten Verbindung der Fall ist⁵⁾.

Gegen Salpetersäure verhält sich das Chloroxychinon,

ebenso wie das phenylfreie, es wird in ein *Tetraketon* übergeführt, welches seinerseits durch Sodalösung leicht in ein *Dioxychinon* umgewandelt werden kann,

Das *Dioxychinon* entspricht dem *Isonaphtazarin*, dem es auch im Aussehen und Verhalten gleicht. Das Natriumsalz ist tiefblau gefärbt, aber in Wasser schwer löslich.

Das *Tetraketon* ist natürlich, ebenso wie das phenylfreie, ein Analogon des Tetraketons der Naphtalinreihe⁶⁾. Mit o-Phenylendiamin reagiert es unter Bildung eines *Diazins*, welches dem der Naphtalinreihe sehr ähnlich ist. Auch das *Chloroxychinon*, $\text{C}_6\text{Cl}(\text{OH})\text{O}_2 : \text{N}_3\text{C}_6\text{H}_5$, reagiert mit o-Phenylendiamin, es entsteht ein *Eurhodol*:

In seinem Verhalten gegen Chlor gleicht das *Chloroxychinon*, $\text{C}_6\text{Cl}(\text{OH})\text{O}_2 : \text{N}_3\text{C}_6\text{H}_5$, durchaus dem entsprechenden

⁵⁾ Diese Annalen **311**, 279.

⁶⁾ Diese Annalen **307**, 1.

Derivat der *Naphtalinreihe*, durch Einwirkung von Chlor geht es über in das *Triketoderivat*:

Die phenylfreie Verbindung $C_6Cl(OH)O_2 : N_3H$ reagiert zwar auch mit Chlor, die entstehenden Verbindungen waren aber nicht zu reinigen ⁷⁾.

Von Sodalösung wird das *Triketoderivat* in eine Säure übergeführt; unter Aufnahme von Wasser findet Spaltung des Benzolringes statt, welche ohne neue Ringbildung zu verlaufen scheint. Der entstehenden Säure wird die Formel

zukommen.

Wird sie der Oxydation unterworfen, so entsteht eine *halogenfreie Dicarbonsäure*, welche identisch ist mit der von Michael⁸⁾ aus *Diazobenzolimid* und *Acetylendicarbonsäure-ester* dargestellten Säure; ihre Constitution wird durch die Formel

ausgedrückt, ihre Bildungsweise ist ohne Weiteres verständlich.

⁷⁾ Diese Annalen **311**, 306.

⁸⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **48**, 94.

Mit *Phenylhydrazin* reagirt die Säure unter Bildung einer tiefrothen Verbindung, welche die Zusammensetzung

hat; es sind also zwei Mol. *Phenylhydrazin* in Reaction getreten, was für das Vorhandensein von zwei CO-Gruppen, also für die obige Formel sprechen würde.

Für das rothe Hydrazon werden die beiden folgenden Formeln in Betracht zu ziehen sein:

Die Verbindung zeigt kaum noch saure Eigenschaften, Sodalösung wirkt gar nicht ein, verdünnte Natronlauge löst unter Entfärbung und theilweiser Verharzung. Am wahrscheinlichsten erscheint demnach Formel II, doch liess sich ein Wassergehalt nicht direct nachweisen.

Die Ueberführung in die *Dicarbonsäure*, sowie das eben geschilderte Verhalten gegen *Phenylhydrazin* lassen es jedenfalls als unwahrscheinlich erscheinen, dass der Säure aus dem *Triketoderivat* die Formel

zukommt.

Auch die schon oben erwähnten *Ketochloride* und *Chinone*: das *Pentachlor-* und das *Tetrachlorketochlorid*, das *Dichloro-o-chinon* und das *Chloroxychinon* unterliegen leicht Spaltungen, aber alle diese Reactionen verlaufen ohne neue Ring-

bildungen. Die Verhältnisse liegen hier also genau so wie bei den Derivaten des *Azimidobenzols* $C_6H_4:N_3H^9$); Verbindungen, welche die Ringe

enthalten, scheinen vorläufig nicht zugänglich zu sein.

Von den genannten Verbindungen reagirt am glattesten das *Pentachlorketochlorid*:

mit Natronlauge zusammengebracht, geht es in eine Säure

über; die Reaction verläuft nach der Gleichung:

Zunächst wird Spaltung des Benzolringes zwischen CO und Cl_2 stattfinden und dann HCl austreten. Wie leicht ersichtlich, kommen somit zwei Formeln für die Säure in Betracht:

Beim Erhitzen verliert die Säure CO_2 und geht in einen indifferenten Körper $C_6H_2Cl_4 : N_3C_6H_5$ über, dessen Constitution, gleichgültig welche Formel der Säure zukommt, durch

⁹⁾ Diese Annalen **311**, 281.

ausgedrückt werden muss.

Von übermangansaurem Kali wird sowohl die indifferente Verbindung als auch die Säure zu der Dicarbonsäure:

oxydirt.

In gleicher Weise wie Natronlauge wirkt merkwürdigerweise auch Chlorkalk auf das *Pentachlorketon* ein, es entsteht die eben erwähnte *Monocarbonsäure*; eine Spaltung unter Aufnahme von $\text{Cl} \cdot \text{OH}$ oder $\text{HO} \cdot \text{OH}$, welche häufig leicht eintritt, hat sich nicht erreichen lassen.

Das *Tetrachlorketochlorid*, $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O} : \text{N}_3\text{C}_6\text{H}_5$, und das *Dichlor-o-chinon*, $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2 : \text{N}_3\text{C}_6\text{H}_5$, werden beide von Natronlauge zersetzt, die entstehenden Verbindungen sind aber harzig und haben sich bis jetzt nicht reinigen lassen.

Sehr leicht werden beide Verbindungen auch von alkalischer, nicht aber von neutraler Chlorkalklösung angegriffen, die Einwirkung ist eine weitgehende, in beiden Fällen entsteht die schon erwähnte *Dicarbonsäure*,

Bei dem *Dichlor-o-chinon* wird die Reaction wohl so verlaufen, dass sich zunächst HO-OH anlagerte und dann Oxydation eintritt:

Das *Tetraketochlorid* geht wahrscheinlich durch Oxydation zunächst in das *Dichlor-o-chinon* über. Doch könnte es auch direct Spaltung erleiden.

Auch das *Chloroxychinon*, das *Triketochlorid* und das *Trichlorphenol*

geben mit Chlorkalk die *Dicarbonsäure*, was ohne Weiteres verständlich ist. Zwischenproducte haben sich bei all' diesen Reactionen nicht isoliren lassen.

Aus der *Dicarbonsäure* haben wir dann noch durch Erhitzen die schon bekannte Verbindung

dargestellt.

Experimenteller Theil.*2-Amido-4-nitrodiphenylamin,*

Diese bereits von Nietzki¹⁰⁾ kurz beschriebene Verbindung wurde durch partielle Reduction des entsprechenden *Dinitrodiphenylamins*¹¹⁾ dargestellt.

Man übergiesst den Dinitrokörper mit der zehnfachen Menge alkoholischem Ammoniak und leitet Schwefelwasserstoff bis zur Lösung ein, erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade und giesst die erkaltete Lösung dann in Wasser. Das ausgeschiedene Amidonitroderivat wird gut ausgewaschen, in heisser, verdünnter Salzsäure gelöst, vom Schwefel abfiltrirt und mit Ammoniak gefällt. Für die meisten Verwendungen erweist sich die Base als genügend rein; sie enthält aber noch kleine, wahrscheinlich schwefelhaltige Verunreinigungen, welche nur durch häufiges Umkrystallisiren aus 50 procentigem Alkohol entfernt werden können. Die Ausbeute bleibt beträchtlich hinter der Theorie zurück.

Das *Amidonitrodiphenylamin* bildet tiefrothe Nadeln, welche bei 115° anfangen zusammenzusintern und bei 122—123° schmelzen (Nietzki 125°). In Wasser ist es unlöslich, in Eisessig, Benzol und heissem, verdünntem Alkohol dagegen ziemlich leicht löslich.

I. 0,2898 g gaben 0,6644 CO₂ und 0,1268 H₂O.

II. 0,2040 g „ 32,8 ccm Stickgas bei 14° und 742 mm Druck.

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2671.

¹¹⁾ Durch Einwirkung von Anilin auf 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol erhalten.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	62,83	62,34	—
H	4,84	4,90	—
N	18,37	—	18,53
O	13,96	—	—

Die *Salze* der Amidonitroverbindung mit Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure zeigen je nach der Darstellung eine gelbe oder eine grüne Farbe; von Wasser werden sie sofort zersetzt. Genauer untersucht wurde nur das *salzsaure Salz*. Löst man die Amidoverbindung in Alkohol und setzt viel Salzsäure zu, so scheidet sich das Salz in schönen, gelben Nadeln aus, welche sich aus Alkohol umkrystallisiren lassen. Bringt man die Base dagegen direct mit wenig concentrirter Salzsäure zusammen, so bildet sich ein grünes Salz in sehr feinen, langen Nadelchen. Durch Erwärmen mit Alkohol geht es in das gelbe Salz über.

I. 0,1710 g gelbes Salz gaben 0,0895 AgCl.

II. 0,1820 g grünes Salz „ 0,0970 AgCl.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_2.HCl$	Gefunden	
		I.	II.
HCl	13,72	13,31	13,55

Acetylverbindung, $C_6H_5NO_2(NH.C_2H_5O)NHC_6H_5$. Mit Essigsäureanhydrid dargestellt und wiederholt aus Benzol umkrystallisirt. In Alkohol, Eisessig und heissem Benzol ziemlich leicht, in Benzin nur sehr schwer lösliche, gelbe Nadeln, welche bei 173—174° schmelzen. (Nietzki giebt 163—164° an.)

0,122 g gaben 16 ccm Stickgas bei 12° und 748 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_3$	Gefunden	
		I.	II.
N	15,33	15,39	—

Phenylazimidonitrobenzol,

Auch diese Verbindung ist bereits von Nietzki¹²⁾ kurz beschrieben worden, er dürfte sie aber kaum in reinem Zustande in Händen gehabt haben; der Schmelzpunkt wird um 60° zu niedrig angegeben (107° statt 167°) und die Analyse hat über 1 pC. Kohlenstoff zu wenig ergeben.

In der That ist die Reindarstellung des *Phenylazimidonitrobenzols* nicht ganz leicht; geht man von einer nicht sorgfältig gereinigten Amidonitroverbindung (vergl. oben) aus, so erhält man ein Product, welches zwar zur Weiterverarbeitung auf die Azimidamidoverbindung hinreichend rein ist, aber selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren keine genügenden Analysenresultate liefert.

Um reines Product zu erhalten, muss man von dem ganz reinen Amidonitroderivat ausgehen.

Amidonitrodiphenylamin wird möglichst fein in überschüssiger verdünnter Salzsäure (1:5) suspendirt, der KrySTALLBREI gut gekühlt und langsam die nöthige Menge Natriumnitrit in concentrirter wässriger Lösung zugesetzt. Die Umwandlung des gelbgrünen Salzes in die Azimidoverbindung tritt rasch ein. Man lässt 24 Stunden stehen, filtrirt und reinigt zunächst durch Lösen in heissem Eisessig unter Zusatz von etwas Natriumnitritlösung. Die ausgeschiedenen Krystalle werden dann noch einige Male aus einem Gemisch von Eisessig und Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) umkrystallisirt.

Das *Phenylazimidonitrobenzol* bildet auf diese Weise gereinigt lange, glänzend weisse Nadeln, welche an der Luft rasch verwittern, da sie Eisessig enthalten. Der Schmelzpunkt

¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2971.

liegt bei 167°. In Wasser und Aether ist es fast unlöslich, Eisessig löst es leicht, Aethylalkohol und Benzol nur schwer.

Zur Analyse wurde die Verbindung im Toluolbade bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

I. 0,2558 g gaben 0,5600 CO₂ und 0,0789 H₂O.

II. 0,1854 g „ 37,6 ccm Stickgas bei 14° und 746 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₂ H ₈ N ₄ O ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	59,95	59,72	—
H	3,35	3,45	—
N	23,38	—	23,53
O	13,32	—	—

Mit Jodmethyl für sich, sowie in alkoholischer Lösung längere Zeit auf 100° erwärmt, reagirt das *Phenylazimidonitrobenzol* entgegen dem einfachen *Azimidonitrobenzol* nicht, ein Unterschied, der nur durch die Gegenwart der Phenylgruppe seine Erklärung findet.

Phenylazimidoamidobenzol,

Zur Darstellung dieser Verbindung wird das Nitroderivat mit der zehnfachen Menge 96 procentigem Alkohol übergossen und bis zur vollständigen Lösung mit der auf Zinnchlorür berechneten Menge Zinn und concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich alsdann das *Zinndoppelsalz* des *Phenylazimidoamidobenzols* in schönen, silberglänzenden Blättchen oder Nadeln aus. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser erleidet dasselbe eine fast vollständige Zersetzung, jedoch gelingt es nicht, alles Zinn auf diese Weise zu entfernen, der Rest muss mit Schwefelwasserstoff ausgefällt werden.

Beim Einengen der Lösung, durch welche fortwährend ein schwacher Schwefelwasserstoffstrom zu leiten ist, scheidet sich das *salzsaure Salz* der Base in strahlig angeordneten, farblosen Nadeln aus, welche sich an der Luft infolge Oxydation schnell röthlich färben. Gereinigt werden sie durch Auflösen in wenig heissem Wasser und Ausfällen mit concentrirter Salzsäure.

0,3526 g gaben 0,2077 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_{10}N_4.HCl$	
HCl	14,78	14,87

Aus der Mutterlauge des Reductionsproductes lässt sich durch langsames Verdunsten des Alkohols an der Luft noch etwas Zinndoppelsalz gewinnen.

Die *freie Base*, welche man durch Fällen der heissen, wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Natriumacetat oder Ammoniak erhält, wurde zur Analyse des öfteren aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die kleinen, monoklinen Prismen, welche häufig mit der Schiefendfläche zu treppen- oder sternförmigen Gebilden verwachsen sind, besitzen eine schwach gelbe bis röthliche Farbe und schmelzen bei 158—159° (Nietzki 159°). In Wasser, Benzin, Benzol und Aether ist die Amidoverbindung nur sehr schwer, in Alkohol leicht löslich.

I. 0,2634 g gaben 0,6570 CO_2 und 0,1154 H_2O .

II. 0,1498 g „ 34,3 ccm Stickgas bei 14° und 752 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{12}H_{10}N_4$	I.	II.
C	68,50	68,04	—
H	4,79	4,90	—
N	26,71	—	26,78

Die *Acetylverbindung* bildet feine, seidenglänzende, farblose Nadelchen, welche sich aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiren lassen. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 250°. In Aether, Benzin, Benzol und Toluol ist sie nur sehr schwer löslich, leichter dagegen in Alkohol und Eisessig.

0,1283 g gaben 25 ccm Stickgas bei 18° und 748 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{12}N_4O$	
N	22,26	22,09

Einwirkung von Chlor auf das Phenylazimidoamidobenzol.*Phenylazimidopentachlorketotetrahydrobenzol,*

Zur Darstellung dieses Ketochlorids kann man direct von dem oben beschriebenen Zinndoppelsalz des Phenylazimidoamidobenzols ausgehen; eine Entfernung des Zinns ist unnöthig, es scheidet sich bei der Einwirkung von Chlor mit dem entstandenen Salmiak als Doppelsalz aus.

Ein Theil Zinndoppelsalz wird in einem Theil concentrirter Salzsäure¹³⁾ und zehn Theilen Eisessig möglichst fein vertheilt und in die gut mit Wasser gekühlte Suspension ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet. Sehr bald erfolgt vollständige Lösung des suspendirten Körpers und bei weiterem Einleiten Krystallausscheidung, welche im Laufe der Reaction derartig zunimmt, dass die gesammte Flüssigkeitsmenge zu einem weissen Brei erstarrt. Nach wiederholter Sättigung mit Chlor saugt man das Reactionsproduct ab, wäscht es zur Entfernung des ausgeschiedenen Pinksalzes gut mit kaltem Wasser aus und krystallisirt aus Eisessig und etwas concentrirter Salzsäure um.

Aus der Mutterlauge kann durch langsames Verdunsten des Eisessigs an der Luft noch eine erhebliche Menge Ketochlorid gewonnen werden, das man in derselben Weise zu reinigen hat. Die Ausbeute ist eine sehr gute.

Das *Pentachlorketochlorid* krystallisirt in farblosen, glasglänzenden Nadeln, welche bei 128—129° schmelzen. In den

¹³⁾ Der Zusatz von Salzsäure hat auf den Grad der Chlorirung keinen Einfluss.

meisten organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol u. s. w., ausgenommen Benzin, ist es leicht löslich. Besonders schön ausgebildete Krystalle erhält man durch Umkrystallisiren aus Benzol-Benzin, sowie aus Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4.

- I. 0,1989 g gaben 0,2708 CO_2 und 0,0343 H_2O .
 II. 0,1420 g „ 0,2635 AgCl .
 III. 0,1432 g „ 13,2 ccm Stickgas bei $13,8^\circ$ und 752 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_3\text{Cl}_5\text{O}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	37,37	37,14	—	—
H	1,56	1,56	—	—
N	10,93	—	—	10,78
Cl	45,99	—	45,88	—
O	4,15	—	—	—

Das *Pentachlorketochlorid* macht aus Jodkaliumlösung Jod frei und giebt mit Anilin in alkoholischer oder essigsaurer Lösung erwärmt eine intensive rothe Färbung. Beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit einer zehnprocentigen Lösung von Kaliumacetat in Eisessig spaltet es Salzsäure ab und geht in das *Tetrachlorketochlorid*, $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}:\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_5$, über. Bei der Reduction erhält man ein nicht trennbares Gemisch von *Phenylazimidodichlor-* und *-trichlorphenol*, in welchem das erstere vorwaltet. Natronlauge und Chlorkalk — letzterer sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung — führen unter Aufnahme der Elemente des Wassers und Abspaltung von Salzsäure eine Sprengung des Sechsrings herbei; in beiden Fällen resultirt ein und dieselbe Säure, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O}_2:\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_5$, mit offener Kette. (Vergl. die betreffenden Abschnitte.)

Phenylazimidotetrachlorketodihydrobenzol,

Dieses Ketochlorid wird aus dem oben beschriebenen Pentachlorketoderivat durch Abspaltung von Salzsäure dargestellt, welche sowohl beim Erhitzen für sich als auch beim Behandeln mit Kaliumacetat leicht eintritt. Erstere Methode benutzt man, wenn es sich um Reindarstellung des Ketotetrachlorids handelt, letztere, wenn dasselbe auf das *Trichlorphenol*, $C_6Cl_3(OH):N_3C_6H_5$, verarbeitet werden soll.

Das *Pentachlorketochlorid* (Schmelzp. 128—129°) wird im Schwefelsäurebade allmählich bis auf 160° erhitzt. Die Abspaltung von Salzsäure beginnt bald nach dem Schmelzen und lässt sich bei der angegebenen Temperatur zu Ende führen. Höheres Erhitzen ist zu vermeiden, da dann weitgehende Zersetzung eintritt. Das so gewonnene, braune Reactionsproduct muss wiederholt aus Benzol-Benzin umkrystallisirt werden.

Zur Darstellung der Verbindung mit Hülfe von Kaliumacetat verfährt man in folgender Weise: Je 4 g Pentachlorketochlorid werden in 10 ccm Eisessig gelöst, zu der heißen Lösung 20 ccm einer zehnprocentigen Lösung von Kaliumacetat in Eisessig gegeben und alsdann über freier Flamme bis zum einmaligen Aufkochen erhitzt. Die Lösung färbt sich hierbei tiefroth und es erfolgt reichliche Ausscheidung von Chlorkalium. Ein längeres Sieden ist unbedingt zu vermeiden. Das gelöst bleibende Tetrachlorketochlorid wird mit verdünnter Salzsäure ausgefällt; es ist meistens harzig und schwerer zu reinigen als das durch Erhitzen dargestellte. Man kann aber die Lösung unmittelbar zur Reduction mit Zinnchlorür benutzen, ohne vorher das Ketochlorid isolirt zu haben.

Eine dritte Methode, welche sehr reines *Tetrachlorketochlorid* liefert, beruht auf der Chlorirung des aus ihm selbst

durch Reduction mit Zinnchlorür dargestellten *Trichlorphenols*, $C_6Cl_3OH : N_3C_6H_5$. Man chlorirt auch in diesem Falle am besten in Eisessiglösung.

Das *Phenylazimidotetrachlorketodihydrobenzol* ist in den meisten organischen Lösungsmitteln — ausgenommen Benzin — leicht löslich, zersetzt sich aber beim Umkrystallisiren sehr leicht. Es bildet farblose bis schwach gelb gefärbte, durch Basis und Schiefendfläche begrenzte, monokline Prismen, die sich bei längerer Belichtung intensiv gelb färben. Der Schmelzpunkt der durch Erhitzen dargestellten Verbindung lag bei $171-172^\circ$, während die durch Chloriren des Trichlorphenols erhaltene bei $173-174^\circ$ schmolz.

- I. 0,2134 g gaben 0,3206 CO_2 und 0,0340 H_2O .
 II. 0,1590 g „ 16,6 ccm Stickgas bei 17° und 750 mm Druck.
 III. 0,1542 g „ 0,2518 AgCl.
 IV. 0,1661 g „ 0,2712 AgCl.

	Berechnet für $C_{12}H_5N_3Cl_4O$	Gefunden ¹⁴⁾			
		I.	II.	III.	IV.
C	41,27	40,98	—	—	—
H	1,45	1,78	—	—	—
N	12,07	—	12,02	—	—
Cl	40,63	—	—	40,37	40,37
O	4,58	—	—	—	—

Das *Tetrachlorketochlorid* macht aus Jodkaliumlösung Jod frei und giebt mit Anilin in alkoholischer oder essigsaurer Lösung erwärmt eine intensiv rothe Färbung. Durch Reduction mit Zinnchlorür wird es in das *Trichlorphenol*, $C_6Cl_3(OH) : N_3C_6H_5$, übergeführt; concentrirte Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 oxydirt es zum *Dichlor-o-chinon*, $C_6Cl_2O_2 : N_3C_6H_5$, während das oben beschriebene *Pentachlorketochlorid* von diesem Reagens nicht angegriffen wird. Auch Natronlauge und alkalische Chlorkalklösung wirken auf die Tetrachlorketoverbindung ein, aber nur die Chlorkalkreaction führt zu einem reinen Pro-

¹⁴⁾ I, II und III durch Erhitzen dargestelltes Tetrachlorketon, IV durch Chloriren des Trichlorphenols erhalten.

ducte, es entsteht die *n*-Phenylpyrro-(a,b)-diazoldicarbonsäure, $C_2N_3C_6H_5(COOH)_2$. (Vergleiche die betreffenden Abschnitte.)

Reduction des Pentachlorketochlorids.

Wir erwarteten, dass sich das oben beschriebene Pentachlorketoderivat Reductionsmitteln gegenüber ebenso verhalten würde wie das Pentachlorketochlorid aus α -Naphtol, welches durch Zinnchlorür in *Dichlor- α -naphtol*, durch Natriumbisulfit in *Trichlor- α -naphtol* übergeführt wird¹⁵⁾. Zinnchlorür sollte zunächst zwei At. Chlor entziehen und dann erst reducirend wirken, wodurch *Phenylazimidodichlorphenol*, $C_6HCl_2(OH):N_3C_6H_5$, hätte entstehen müssen, während Natriumbisulfit durch Abspaltung von Salzsäure und darauf folgende Reduction zum *Trichlorphenol*, $C_6Cl_3(OH):N_3C_6H_5$, führen konnte. Einen derartig glatten Verlauf der Reaction haben wir leider nicht erreichen können, immer bildeten sich *Di*- und *Trichlor*derivat neben einander, je nach dem Reductionsmittel das eine oder das andere in überwiegender Menge.

Bei der Reduction mit Zinnchlorür in alkoholischer oder essigsaurer Lösung entsteht der Hauptsache nach *Phenylazimidodichlorphenol*, dem nur noch, wie aus der folgenden Analyse ersichtlich, geringe Mengen des Trichlorphenols beigemischt sind.

- I. 0,1816 g gaben 0,3331 CO_2 und 0,0424 H_2O .
 II. 0,1049 g „ 12,8 ccm Stickgas bei 12° und 753 mm Druck.
 III. 0,1124 g „ 0,1209 AgCl.

	Berechnet für $C_{12}H_7N_3Cl_2O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	51,42	50,03	—	—
H	2,52	2,61	—	—
N	15,04	—	14,41	—
Cl	25,31	—	—	25,60
O	5,71	—	—	—

Dieses Product bildete aus Eisessig und etwas verdünnter Salzsäure umkrystallisirt feine, farblose, prismatische Nadeln, es schmolz bei 177—178° und sah ganz einheitlich aus. In

¹⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1044.

Aether, Benzin, Petroläther und Benzol löste es sich schwer, in Toluol, Alkohol und Eisessig leichter. Alkali und Alkalicarbonat lösten es ohne Veränderung mit gelblicher Farbe.

Bei später angestellten Reductionsversuchen mit Zinnchlorür erhielten wir kein so günstiges Ergebniss wieder.

Wendet man dagegen schwefligsaures Natrium in essigsaurer Lösung als Reductionsmittel an, so entsteht ein *Phenolgemisch*, in welchem bei weitem die *Trichlorverbindung* überwiegt. Auch hier sieht das erhaltene Product ganz einheitlich aus; es schmilzt bei 185°.

0,1083 g gaben 0,1410 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_6N_3Cl_3O$	
Cl	33,81	32,19

Auch *Jodwasserstoffsäure*, in essigsaurer Lösung angewandt, führte zu einem *Phenolgemisch*, dessen Schmelzpunkt bei 184° lag.

I. 0,1031 g gaben 0,1200 AgCl.

II. 0,1392 g „ 0,1609 AgCl.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{12}H_6N_3Cl_3O$	$C_{12}H_7N_3Cl_2O$	I.	II.
Cl	33,81	25,31	28,78	28,58

Aehnliche Resultate wurden bei verschiedenen anderen Versuchen erzielt.

Wir hofften nun aus demjenigen Gemisch, welches überwiegend das *Dichlorphenolderivat* enthielt, bei der Oxydation ein *Monochlor-o-chinon* zu erhalten,

Dieses ist aber nicht der Fall. Unterwirft man ein solches Phenolgemisch der Oxydation mit concentrirter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4, so erhält man ein nahezu reines *Dichlor-*

o-chinon, allerdings nur in sehr geringer Ausbeute. Letztere erklärt hinreichend den Reactionsverlauf: das *Monochlor-o*-chinon hat jedenfalls weitgehende Zersetzung erlitten und die Zersetzungsproducte bleiben in der essigsauen Flüssigkeit gelöst, während das *Dichlor-o*-chinon sich in dünnen, prachtvoll goldglänzenden, gelben Blättchen ausscheidet. Es sieht durchaus einheitlich aus und ist von dem reinen *Dichlor-o*-chinon nicht zu unterscheiden.

I. 0,1595 g gaben 0,2886 CO₂ und 0,0269 H₂O.

II. 0,1587 g „ 19,4 ccm Stickgas bei 10° und 744 mm Druck.

III. 0,1216 g „ 0,1122 AgCl.

IV. 0,1092 g „ 0,1013 AgCl.

	Berechnet für C ₁₂ H ₅ N ₃ Cl ₂ O ₂	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	48,97	49,36	—	—	—
H	1,71	1,88	—	—	—
N	14,33	—	14,39	—	—
Cl	24,11	—	—	22,96	23,05

Reduction des Tetrachlorketochlorids.

Phenylazimidotríchlorphenol,

Diese Verbindung bildet sich in glatter Reaction beim Behandeln des *Tetrachlorketochlorids* mit Zinnchlorür. Ihre Darstellung erfordert aber kein reines Material; man benutzt ohne weiteres die heisse, essigsaeure Lösung des Tetrachlorketochlorids (vergl. den betreffenden Abschnitt), versetzt ohne Rücksicht auf das ausgeschiedene Chlorkalium mit concentrirter Zinnchlorürlösung im Ueberschuss und erhitzt kurze Zeit über freier Flamme. Nach Beendigung der meistens stürmisch verlaufenden Reaction erstarrt die ganze Flüssigkeitsmenge zu einem gelben Krystallbrei, der nach dem Erkalten unter stetem

Umrühren allmählich mit Wasser versetzt wird. Gelöst gebliebenes Phenol scheidet sich alsdann in gelbbraunen Flocken aus. Die Ausbeute beträgt circa 80 pC. der Theorie.

Zur Reinigung wird das Rohproduct unter Zusatz von Thierkohle einige Male aus Eisessig umkrystallisirt.

Das *Phenylazimidotrighlorphenol* krystallisirt aus heissem Eisessig in schwach gelbgefärbten Nadeln, welche bei 227° unter Zersetzung schmelzen. In Eisessig, Alkohol und Aether ist es leicht, in Benzol und Benzin dagegen schwer löslich. Von Alkalien wird es leicht aufgenommen, durch Salzsäure aus dieser Lösung wieder unverändert gefällt.

I. 0,1680 g gaben 0,2821 CO₂ und 0,0333 H₂O.

II. 0,1419 g „ 16,4 ccm Stickgas bei 12° und 740 mm Druck.

III. 0,1351 g „ 0,1826 AgCl.

	Berechnet für C ₁₂ H ₆ N ₃ Cl ₃ O	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	45,79	45,80	—	—
H	1,92	1,66	—	—
N	13,39	—	13,41	—
Cl	33,81	—	—	33,42
O	5,09	—	—	—

Die *Acetylverbindung*, C₆Cl₃(O.C₂H₃O) : N₃C₆H₅, entsteht beim Erhitzen des Trighlorphenols mit Essigsäureanhydrid. In Petroläther, Benzin und Aether ist sie schwer, in Benzol, Toluol, Eisessig und Alkohol dagegen leicht löslich. Aus Essigsäureanhydrid oder Aether krystallisirt sie in farblosen Nadeln, welche bei 128° schmelzen.

0,1472 g gaben 0,1765 AgCl.

	Berechnet für C ₁₄ H ₈ N ₃ Cl ₃ O ₂	Gefunden
Cl	29,83	29,65

Von Chlor wird das *Trighlorphenol* wieder in das *Tetrachlorketochlorid* übergeführt, aus dem es entstanden und welches auf diese Weise sehr rein erhalten werden kann. Salpetersäure oxydirt es zu *Dichlor-o-chinon*, C₆Cl₂O₂ : N₃C₆H₅; Chlor-

kalk ruft Spaltung des Benzolkernes und Oxydation zur *n*-Phenylpyrro-(a,b)-diazoldicarbonsäure, $C_2N_3C_6H_5(COOH)_2$, hervor.

Phenylazimidodichlor-o-chinon,

Man übergiesst *Phenylazimidotrchlorphenol*, welches für diesen Zweck nicht besonders gereinigt zu werden braucht, mit wenig Eisessig und erhitzt nach Zusatz einer ausreichenden Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 bis zum Sieden. Ein grosser Ueberschuss an Säure ist zu vermeiden. Das Phenol geht mit dunkelrother Farbe in Lösung und beim Erkalten scheidet sich das Chinon in goldglänzenden Blättchen aus.

Auch aus dem *Tetrachlorketochlorid*, $C_6Cl_4O : N_3C_6H_5$, kann, wie oben schon erwähnt, das *o*-Chinon durch Behandeln mit Salpetersäure gewonnen werden, doch ist die erstere Darstellungsmethode als die bessere vorzuziehen.

Zur Reinigung wird das ausgeschiedene Chinon wiederholt aus Eisessig, dem man einige Tropfen Salpetersäure zusetzt, umkrystallisirt.

Es bildet röthlichgelbe Blättchen, welche prachtvollen Goldglanz zeigen und unter Zersetzung bei 210° schmelzen. In Benzin, Alkohol und Aether ist es schwer, in Eisessig und Benzol dagegen leicht löslich. Natronlauge löst es schon bei gewöhnlicher Temperatur mit blaugrüner Farbe; Säuren fallen aus dieser Lösung ein schmutzig gelbes Harz aus, das infolge seiner wenig erbaulichen Eigenschaften nicht näher untersucht wurde.

- I. 0,1710 g gaben 0,3061 CO_2 und 0,0310 H_2O .
- II. 0,1216 g „ 15,6 ccm Stickgas bei 14° und 746 mm Druck.
- III. 0,0989 g „ 0,0961 AgCl.
- IV. 0,1668 g „ 0,1614 AgCl.

	Berechnet für $C_{12}H_6N_3Cl_2O_2$	Gefunden ¹⁰⁾			
		I.	II.	III.	IV.
C	48,97	48,83	—	—	—
H	1,71	2,03	—	—	—
N	14,33	—	14,52	—	—
Cl	24,11	—	—	24,02	23,92
O	10,88	—	—	—	—

In seinem chemischen Verhalten gleicht dieses o-Chinon dem *Dichlor-β-naphtochinon*; von Zinnchlorür wird es zur Dioxyverbindung $C_6Cl_2(OH)_2 : N_3C_6H_5$ reducirt, mit Anilin entsteht eine Anilidoverbindung, mit o-Phenylendiamin ein Azin. Von Natronlauge wird es, wie schon erwähnt, leicht aufgelöst, doch ist es nicht möglich gewesen, eine glatte Spaltung zu erzielen; die Darstellung einer der *Dichloroxyindencarbonsäure* entsprechenden Verbindung ist leider nicht gelungen. Chlor-kalk verbrennt das o-Chinon sofort zur *n-Phenylpyrro-(a,b)-diazoldicarbonsäure*, $C_2N_3C_6H_5(COOH)_2$.

Phenylazimidoanilidodichloroxychinon,

Die Anilidoverbindung entspricht der aus *Dichlor-β-naphtochinon* dargestellten, sie scheidet sich aber stets mit einem Mol. Anilin verbunden aus.

Zu ihrer Darstellung wird ein Theil *Dichlor-o-chinon* mit zehn Theilen absolutem Alkohol übergossen, zum Sieden erhitzt und mit einem Ueberschuss von heissem, frisch destillirtem Anilin versetzt, worauf sofort eine lebhafte Reaction eintritt. Nach dem Erkalten fällt man das Anilid mit verdünnter Essig-säure aus.

¹⁰⁾ I, II und III ist aus Trichlorphenol, IV aus Tetrachlorketon dargestelltes o-Chinon.

Die tief rothbraun gefärbte Verbindung wird, da sie sich nicht umkrystallisiren lässt, durch wiederholtes Lösen in Eisessig oder Alkohol und Ausfällen mit Wasser resp. verdünnter Essigsäure gereinigt. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 130° und 140° , aber schon unterhalb 100° verliert sie Anilin und zersetzt sich beim Schmelzen völlig.

0,1390 g gaben 19 ccm Stickgas bei 16° und 758 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{11}N_4ClO_2 + C_6H_5NH_2$	
N	15,82	15,92

Im Gegensatz zu dem nicht phenylirten Azimidomonochloranilidooxychinon gelingt die Abspaltung von Anilin und die Ueberführung in das entsprechende Monochloroxychinon durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure und nachherigem Behandeln mit Alkali keineswegs glatt. Neben harzigen Producten bildet sich das Oxychinon nur in geringer Menge.

Auch durch directe Behandlung des Anilidochinons mit Natronlauge oder Sodalösung erhält man nur kleine Mengen eines stark verunreinigten Oxychinons, während diese Reaction in der nicht phenylirten Reihe ganz ausbleibt.

Azin des Phenylazimidodichlor-o-chinons,

Dasselbe wird durch Kochen des Dichlor-o-chinons mit o-Phenylendiamin in Eisessiglösung dargestellt. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus siedendem Toluol, dem behufs Entfärbung etwas Blutkohle zugesetzt wird.

Die farblosen, feinen, verfilzten, seidenglänzenden Nadelchen sind in Alkohol, Aether, Benzin und Eisessig nur sehr schwer, in Benzol und Toluol dagegen leichter löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt oberhalb 250° .

I. 0,1216 g gaben 20 ccm Stickgas bei 12° und 750 mm Druck.

II. 0,1295 g „ 0,1006 AgCl.

	Berechnet für $C_{18}H_9N_3Cl_2$	Gefunden	
		I.	II.
N	19,17	19,35	—
Cl	19,36	—	19,35

Phenylazimidodichlorbrenzcatechin,

Diese Verbindung entsteht aus dem o-Chinonderivat durch Reduction mit Zinnchlorür. Zweckmässig nimmt man dieselbe in der Kälte vor, da in der Hitze die Reduction unter Umständen weiter geht und zu einem Monochlorderivat führen kann.

Das fein zerriebene *Dichlor-o-chinon* wird mit concentrirter Salzsäure und Zinnchlorürlösung übergossen und unter häufigem Umschütteln 30—40 Stunden sich selbst überlassen. In der Regel ist nach Verlauf dieser Zeit die Reduction beendet. Um analysenreines Product zu erhalten, muss die schmutziggelb gefärbte Dioxyverbindung des öfteren aus Eisessig umkrystallisirt werden.

Die trotzdem noch immer schwach röthlich gefärbten, feinen Nadeln zersetzen sich unter Schmelzen bei 217°. Sie sind in Alkohol und Eisessig leicht, in Aether, Benzin und Benzol dagegen nur sehr schwer löslich. Alkali und Alkalicarbonat nehmen die Verbindung auf, verdünnte Säuren fällen sie wieder unverändert aus.

I. 0,1525 g gaben 0,2695 CO₂ und 0,0346 H₂O.

II. 0,1062 g „ 0,1020 AgCl.

	Berechnet für $C_{12}H_7N_3Cl_2O$	Gefunden	
		I.	II.
C	48,64	48,21	—
H	2,38	2,54	—
Cl	23,94	—	23,75

Das *Phenylazimidodichlorbrenzcatechin* bildet beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid eine *Diacetylverbindung*,

dieselbe ist in Aether, Petroläther und Benzin schwer, in Methyl- und Aethylalkohol, Benzol, Toluol und Eisessig leicht löslich und wird aus Essigsäureanhydrid umkrystallisirt. Feine, farblose Nadeln, welche bei 187° schmelzen.

0,1256 g gaben 0,0932 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{O}_4$	
Cl	18,65	18,35

Oxydationsmittel wie Chlor und Salpetersäure führen das Brenzcatechinderivat rückwärts in das *Dichlor-o-chinon* über. Alkalische Chlorkalklösung wirkt in gleicher Weise, die Oxydation geht jedoch weiter, es entsteht unter Sprengung des Benzolringes *n-Phenylpyrro-(a,b)-diazoldicarbonsäure*,

Phenylazimidomonochlorbrenzcatechin,

Wie schon bei dem Dichlorbrenzcatechin hervorgehoben wurde, geht die Reduction des o-Chinonderivates leicht weiter, es wird Chlor gegen Wasserstoff ausgetauscht. Doch ist es uns nur einmal gelungen, die *Monochlorverbindung* rein zu erhalten. Meistens entstehen nicht-trennbare Gemische, in denen die *Dichlorverbindung* überwiegt.

Die intensiv rothgelbe, essigsäure Lösung des Dichlor-o-chinons wurde längere Zeit und zwar bis zur völligen Entfärbung mit Zinnchlorür und concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schieden sich feine, farblose Nadeln aus, die wiederholt aus Eisessig, dem

man zweckmässig etwas Zinnchlorürlösung und concentrirte Salzsäure zusetzt, umkrystallisirt wurden.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind die nämlichen wie bei der Dichlorverbindung. Der Schmelzpunkt liegt bei 214—215°, das Schmelzen tritt unter Zersetzen ein.

I. 0,1280 g gaben 0,2576 CO₂ und 0,0387 H₂O.

II. 0,1318 g „ 0,0723 AgCl.

	Berechnet für C ₁₂ H ₈ N ₃ ClO ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	55,04	54,90	—
H	3,08	3,46	—
Cl	13,55	—	13,56

Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 oxydirt das *Monochlorbrenzcatechinderivat* zu dem entsprechenden *Monochlor-o-chinon*, welches aus Eisessig in goldgelb glänzenden Blättchen krystallisirt, die sich beim Erhitzen allmählich zersetzen.

0,1430 g gaben 0,0800 AgCl.

	Berechnet für C ₁₂ H ₆ N ₃ ClO ₂	Gefunden
Cl	13,65	13,82

Phenylazimidomonochloroxy-p-chinon,

Feingeriebenes *Dichlor-o-chinon*, C₆Cl₂O₂:N₃C₆H₅, wird mit einer 10 procentigen Sodalösung zu einem dünnflüssigen Brei angerieben und das Gemisch so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Chinon in Lösung gegangen ist. Die intensiv violettrothe Flüssigkeit wird filtrirt und erkalten gelassen. Sehr bald scheidet sich das Natriumsalz des Oxychinons in schönen, violett bis rothbraunen, bronzeglänzenden Nadeln aus, welche abgesaugt und mit wenig kalter 10procentiger Sodalösung ausgewaschen werden.

Die Mutterlauge enthält neben kleinen Mengen von Nebenproducten noch etwas Natriumsalz, ihre Aufarbeitung lohnt aber nicht. Die Ausbeute beträgt bis 65 pC. der Theorie.

Das ausgeschiedene Natriumsalz wird in kochendem Wasser gelöst und die Lösung in 20procentige Salzsäure tropfen gelassen, wobei sich das *Monochloroxychinon* in schön gelb gefärbten Flocken ausscheidet, die abgesaugt, mit angesäuertem Wasser ausgewaschen und aus 96procentigem Alkohol oder Eisessig unter Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure umkrystallisirt werden.

Das *Phenylazimidomonochloroxy-p-chinon* bildet schöne, glänzend gelbe Nadeln und schmilzt, nachdem bereits oberhalb 200° allmählich Dunkelfärbung eingetreten, bei 223° unter Zersetzung. In Methyl- und Aethylalkohol, in Eisessig, Benzol und Toluol ist es ziemlich leicht, in Aether schwer, in Benzin nur spurenweise löslich. In kaltem Wasser fast unlöslich, wird es von viel heissem Wasser mit schön fuchsinrother Farbe aufgenommen. Geringe Spuren von Mineralsäuren rufen in dieser Lösung einen Umschlag nach hellgelb hervor.

I. 0,2130 g gaben 0,4092 CO₂ und 0,0418 H₂O.

II. 0,1238 g „ 12,6 ccm Stickgas bei 16° und 750 mm Druck.

III. 0,1624 g „ 0,0840 AgCl.

	Berechnet für C ₁₂ H ₆ N ₃ ClO ₃	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	52,25	52,40	—	—
H	2,19	2,20	—	—
N	15,28	—	15,16	—
Cl	12,86	—	—	12,79
O	17,42	—	—	—

Gegen Natronlauge ist das *Oxychinon* selbst in der Wärme beständig; es bildet sich sofort das schwer lösliche, charakteristische Natriumsalz. Concentrirte Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 oxydirt es zum *Tetraketon*, C₆O₄:N₃C₆H₅; in alkalischer Chlorkalklösung wird es glatt zur *n-Phenylpyrro-(a,b)-diazoldicarbonsäure* verbrannt. (Vergl. die betreffenden Abschnitte.)

Eine *Monoacetylverbindung*, $C_6ClO_2(O.C_2H_3O) : N_3C_6H_5$, wurde durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten. Dieselbe ist in Aether, Methyl- und Aethylalkohol und in Eisessig leicht, in Benzin und Benzol schwer löslich. Aus Essigsäureanhydrid krystallisirt sie in gelb gefärbten, glasglänzenden, prismatischen Nadeln, welche bei $135-136^{\circ}$ schmelzen.

0,1490 g gaben 0,0656 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_8N_3ClO_4$	
Cl	11,16	10,88

Anilinverbindung, $C_6ClO_2(O.NH_3C_6H_5)N_3C_6H_5$. Die alkoholische Lösung des *Oxychinons* wird kurze Zeit mit einem Ueberschuss von frisch destillirtem Anilin gekocht. Beim Erkalten scheidet sich aus der intensiv dunkelroth gefärbten Lösung ein Theil des entstandenen *Anilinsalzes*, bisweilen in kleinen rothbraunen Nadelchen, meist aber amorph, aus; der Rest kann mit verdünnter Essigsäure ausgefällt werden. Man erhält alsdann einen voluminösen, rothbraunen Niederschlag, der abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure sowie Wasser gut ausgewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet wird. Braunrothes, körniges Pulver, gegen 180° unter völliger Zersetzung schmelzend. Natronlauge zersetzt es in Anilin und Chloroxychinon.

0,1580 g gaben 20,2 ccm Stickgas bei 16° und 754 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_3N_4ClO_3$	
N	14,88	14,86

Einwirkung von o-Phenylendiamin. Erhitzt man molekulare Mengen Chloroxychinon und o-Phenylendiamin in Eisessiglösung zum Sieden, so tritt plötzlich heftige Reaction ein und es scheidet sich beim Erkalten aus der intensiv tief kirschroth gefärbten Flüssigkeit ein kleiner Theil des gebildeten *Eurhodols* als bordeauxrothes, krystallinisches Pulver aus. Das der Hauptmenge nach in Lösung gebliebene Reactionsproduct wird durch verdünnte Essigsäure ausgefällt.

Das *Eurhodol*,

löst sich in warmem Methyl- und Aethylalkohol, in Eisessig und Aceton mit prachtvoller, intensiv fuchsinrother Farbe; in Benzol und Toluol ist es schwerer, in Aether nur sehr wenig löslich. Zur Analyse musste es, da es sich aus diesen Lösungsmitteln nur unvollkommen umkrystallisiren liess, durch öfteres Lösen in Alkohol und Fällern mit verdünnter Essigsäure gereinigt werden und wurde alsdann im Wasserbade bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Ueber 200° erleidet es allmähliche Zersetzung.

0,1592 g gaben 27,7 ccm Stickgas bei 16° und 750 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{10}N_5ClO$	
N	20,19	20,16

Mit Alkali und Alkalicarbonat bildet das *Eurhodol* gelbrothe Alkalisalze, welche in heissem Wasser mit orangerother Farbe löslich sind.

Phenylazimidotetraketotetrahydrobenzol,

Phenylazimidomonochloroxy-*p*-chinon wird in Mengen von je einem halben Gramm in zwei Cubikcentimeter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 bei Wasserbadtemperatur gelöst und die Lösung über freier Flamme bis zum zweimaligen Aufkochen erhitzt. Beim Abkühlen mit Eiswasser krystallisirt das *Tetraketon* in dicken, farblosen, durchsichtigen Nadeln aus, die auf

einem gehärteten Filter abgesaugt und mit eiskaltem Wasser ausgewaschen werden. Die Ausbeute beträgt im günstigsten Falle bis zu 50 pC. der Theorie. Aus der salpetersauren Mutterlauge lässt sich durch Einengen keine Tetraketoverbindung mehr gewinnen. Es tritt vielmehr unter lebhafter Gasentwicklung weitgehende Oxydation ein; jedoch gelingt es nicht, aus der hinterbleibenden, glasigen Masse ein krystallisirendes Product zu isoliren.

Das *Tetraketon* lässt sich nur schwierig umkrystallisiren, am besten noch aus heisser Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4. Es bildet dicke, farblose, durchsichtige Nadeln, welche sich am Lichte gelb färben und bei 175° unter Zersetzung schmelzen, nachdem bereits oberhalb 150° allmähliche Rothfärbung eingetreten ist. In Eisessig, Methyl- und Aethylalkohol, in Chloroform und Aceton ist es ziemlich leicht, in Aether, Ligroin und Benzol nur sehr schwer löslich. Heisses Wasser und verdünnte Salpetersäure lösen es leicht auf.

Zur Analyse wurde im Vacuum getrocknet.

I. 0,1533 g gaben 0,2772 CO_2 und 0,0444 H_2O .

II. 0,1526 g „ 18,9 ccm Stickgas bei 12° und 746 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		I.	II.
C	49,46	49,33	—
H	3,13	3,24	—
N	14,46	—	14,49
O	32,96	—	—

Das *Phenylazimidotetraketotetrahydrobenzol* zeigt ein etwas anderes Verhalten als die correspondirende Verbindung der Naphtalinreihe¹⁷⁾. Es wird durch Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren *nicht* in die *Dioxydiketoverbindung* übergeführt, wohl aber wandelt Sodalösung es leicht in das prachtvoll blau gefärbte Natriumsalz derselben um. Natriumacetatlösung ruft nur langsam diese Umwandlung hervor, Natronlauge

¹⁷⁾ Diese Annalen **307**, 1.

Annalen der Chemie **313**. Bd.

284 *Zincke, Ueber Ketochloride und Chinone heterocyklischer*
führt sofortige Entfärbung und wahrscheinlich Spaltung des Benzolkernes herbei.

Diazin des Tetraketons,

Kocht man die alkoholische Lösung des *Tetraketons* einige Zeit mit o-Phenylendiamin, so färbt sie sich allmählich dunkelgraugrün und es erfolgt Ausscheidung grauer bis farbloser, kleiner Nadelchen, des *Diazins*. Behufs Entfernung von anhaftendem Phenylendiamin wurden sie des öfteren mit heissem Alkohol ausgezogen.

Das *Diazin* ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 260°; bei 250° tritt Dunkelfärbung ein.

0,1224 g gaben 26,3 ccm Stickgas bei 16° und 742 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{24}H_{13}N_7$	
N	24,60	24,58

Phenylazimidodioxy-p-chinon,

Fein gepulvertes, reines Phenylazimidotetraketon wird im Mörser mit kalter, zehnprocentiger Sodalösung zu einem dicken Brei angerieben, wobei es sich sofort in das schwer lösliche, rein tiefblau gefärbte *Natriumsalz* des *Dioxy-p-chinons* verwandelt. Nach fünf Minuten langer Einwirkung spült man das Natriumsalz zweckmässig mit verdünnter Salzsäure in ein

Becherglas und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade. Die *Dioxyverbindung* scheidet sich alsdann in schönen, ziegelrothen Flocken aus, welche im Vacuumexsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet werden.

Das auf diese Weise dargestellte *Dioxy-p-chinon* bildet ein schön rothes Pulver; es schmilzt unter völliger Zersetzung gegen 254° , oberhalb 200° tritt allmählich Dunkelfärbung ein. In Aether, Petroläther, Benzin, Benzol und Toluol ist dasselbe nur sehr schwer löslich, leichter dagegen in heissem Methyl- und Aethylalkohol und in Eisessig. Aus letzterem krystallisirt es unter Umständen in kleinen, rothen, rosettenförmig gruppirten Nadelchen.

1. 0,1171 g gaben 0,2240 CO_2 und 0,0362 H_2O .

11. 0,1100 g „ 14,8 ccm Stickgas bei 16° und 744 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		I.	II.
C	52,33	52,18	—
H	3,30	3,46	—
N	15,31	—	15,43
O	29,06	—	—

Wasserbestimmung:

0,1790 g verloren, bei 100° im Vacuum getrocknet, 0,0118 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H_2O	6,55	6,59

Das blaue, schwer lösliche *Natriumsalz* des *Dioxy-p-chinons* löst sich in heissem Wasser mit rein tiefblauer Farbe auf; sehr bald tritt jedoch Spaltung ein, die Lösung entfärbt sich beim Erkalten vollständig und die freie Dioxyverbindung gelangt als solche in Form eines rothen Pulvers zur Ausscheidung.

Längere Einwirkung von kohlenisaurem Natron ruft Zersetzung hervor: nach einigen Stunden entfärbt sich das ausgeschiedene Natriumsalz vollständig und geht in Lösung; nunmehr erfolgt auf Zusatz von Salzsäure keine Abscheidung des rothen Dioxy-p-chinons. Ebenso verhält sich die Verbindung Natronlauge gegenüber. Von einer weiteren Verfolgung dieser

interessanten Reaction musste leider aus Mangel an dem nur schwer zugänglichen Material Abstand genommen werden. Oxydationsmittel wie Chlor, Brom, verdünnte Salpetersäure und andere führen das *Dioxy-p-chinon* glatt in das oben beschriebene *Tetraketon*, $C_6O_4 : N_3C_6H_5$, über.

Phenylazimidodichlortriketotetrahydrobenzol,

Diese Verbindung wird auf folgende Weise dargestellt: Man übergiesst *Monochloroxy-p-chinon* mit Eisessig und leitet in den dünnflüssigen Brei einen kräftigen Chlorstrom bis zur Sättigung ein. Das Oxychinon geht hierbei in Lösung. Nach Verdunsten des Eisessigs an der Luft hinterbleibt ein gelblich-weisser, krystallinischer Rückstand, der durch Pressen auf Thon von anhaftenden, öligen Bestandtheilen befreit und wiederholt aus Eisessig unter Zusatz von verdünnter Salzsäure umkrystallisirt wird.

Das *Dichlortriketon* bildet kleine, weisse Nadelchen, welche bei 150—151° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. In Aether, Aceton, Chloroform, Methyl- und Aethylalkohol, sowie in Eisessig ist es leicht, in Benzin und Benzol nur schwer löslich.

Zur Analyse wurde es im Vacuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

- I. 0,1900 g gaben 0,3035 CO_2 und 0,0398 H_2O .
- II. 0,1394 g „ 16,1 ccm Stickgas bei 19,5° und 749 mm Druck.
- III. 0,1560 g „ 0,1359 AgCl.

	Berechnet für $C_{12}H_7N_3Cl_2O_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	43,90	43,58	—	—
H	2,15	2,34	—	—
N	12,84	—	13,10	—
Cl	21,61	—	—	21,54
O	19,50	—	—	—

Die Verbindung verliert selbst bei 110^0 im Vacuum ihr Wasser nicht. Aus Jodkaliumlösung macht sie Jod frei. Concentrirte Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 wirkt energisch ein, jedoch besitzt das Oxydationsproduct wenig erquickliche Eigenschaften. Chlorkalklösung verbrennt das Dichlortriketon zur *n*-Phenylpyrro-(a,b)-diazoldicarbonsäure, $C_6H_5N_3C_2(COOH)_2$.

Soda ruft unter Aufnahme der Elemente des Wassers Ringsprengung hervor und liefert eine $\alpha\delta$ -Diketomonocarbonsäure, $C_6H_5N_3 : C_6H_2Cl_2O_4$. (Vergleiche die betreffenden Abschnitte.)

Einwirkung von o-Phenylendiamin. Erhitzt man molekulare Mengen beider Componenten in alkoholischer Lösung kurze Zeit über freier Flamme zum Sieden, so scheidet sich das gebildete *Azin* des Dichlortriketons in kleinen, bräunlichgelben Nadelchen aus.

Dieselben sind in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Eisessig nur sehr schwer löslich. Aus letzterem krystallisirt es in kleinen, grauen, glänzenden Nadelchen, welche oberhalb 210^0 allmählich zusammensintern und sich dunkel färben, gegen 238^0 aber unter völliger Zersetzung schmelzen.

0,1473 g gaben 23,2 ccm Stickgas bei $12,5^0$ und 744 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_9N_5Cl_2O$	Gefunden
N	18,37	18,34

Dem Azin kommt zweifelsohne die Constitutionsformel

zu.

Einwirkung von Natronlauge und von Chlorkalk auf Pentachlorketochlorid¹⁸⁾, Einwirkung von Chlorkalk auf Trichlorphenol, Dichlor-o-chinon, Monochloroxychinon und Dichlortriketon des Phenylazimidobenzols.

Die sich hier abspielenden Vorgänge sind bereits in der Einleitung ausführlich besprochen worden; man erhält je nach dem Ausgangsmaterial und den Reactionsbedingungen eine Monocarbonsäure,

und eine Dicarbonsäure,

Aus beiden Säuren kann Kohlendioxyd abgespalten werden, die *Monocarbonsäure* liefert die indifferente Verbindung

¹⁸⁾ *Tetrachlorketon* und *Dichlor-o-chinon* geben mit Natronlauge keine gut charakterisirten Verbindungen, *Monochloroxychinon* wird nicht zersetzt, während *Dichlortriketon* eine weitgehende Zersetzung erfährt, hier muss zur Spaltung Sodalösung verwendet werden. (Vergl. unten.)

die *Dicarbonsäure* die Verbindung

das *n-Phenylpyrro-(a,b)-diazol* (*n-Phenylimino-1,2-diazol*).

Monocarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O}_2 : \text{N}_3\text{C}_6\text{H}_5$,

Diese Säure entsteht aus dem *Pentachlorketochlorid* sowohl bei der Einwirkung von verdünnter Natronlauge, als auch von alkalischer und angesäuerter Chlorkalklösung entsprechend der Gleichung:

Darstellung mittelst verdünnter Natronlauge. Pentachlorketochlorid wird mit zehn Theilen einer ungefähr fünfprocentigen Natronlauge unter Eiskühlung im Porzellanmörser fein verrieben. Bevor alles Ketochlorid in Lösung gegangen, erstarrt die Flüssigkeitsmenge zu einem weissen Krystallbrei, dem in Wasser leicht löslichen Natriumsalz der entstandenen Monocarbonsäure. In diesem Augenblicke muss man die Reaction durch Ansäuern unterbrechen, da sonst weitgehende Zersetzung — Halogenabspaltung und Ammoniakentwicklung — Platz greift.

Darstellung mittelst Chlorkalklösung. Das Pentachlorketochlorid wird unter gelindem Erwärmen in zehn Theilen absolutem Alkohol gelöst und die noch warme Flüssigkeit mit alkalisch reagirender, vierprocentiger Chlorkalklösung in grossem Ueberschuss versetzt. Im Verlaufe einiger Stunden scheidet sich die Säure in Form eines gelben, bald erstarrenden Oeles ab. Nach 24 Stunden fällt man etwa noch gelöst gebliebene Säure mit concentrirter Salzsäure aus und saugt dieselbe ab.

Zwecks Trennung der nach diesen beiden Verfahren dargestellten Monocarbonsäure von etwa unverändertem Ketochlorid löst man sie in kalter zehnprocentiger Sodalösung, filtrirt die klare Lösung und lässt letztere in gut gekühlte, concentrirte Salzsäure tropfen. Die entstandene Monocarbonsäure scheidet sich hierbei in dichten, weissen Flocken aus, welche abgesaugt und getrocknet zur Analyse des öfteren aus Aether-Benzin oder 96procentigem Alkohol umkrystallisirt werden.

Farblose Krystallnadeln, bei 148° schmelzend, in Alkohol, Eisessig und Benzol ziemlich leicht, in Benzin, Aether und Wasser nur schwer löslich.

I. Mit Natronlauge dargestellte Säure.

0,3011 g gaben 0,4300 CO_2 und 0,0562 H_2O .

0,1400 g „ 14,4 ccm Stickgas bei 15° und 747 mm Druck.

0,1808 g „ 0,2814 AgCl.

II. Mit Chlorkalklösung dargestellte Säure.

0,1743 g gaben 0,2520 CO_2 und 0,0344 H_2O .

0,1528 g „ 14,9 ccm Stickgas bei 14° und 749 mm Druck.

0,1430 g „ 0,2207 AgCl.

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{Cl}_4\text{O}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	39,24	38,96	39,44
H	1,92	2,09	2,22
N	11,48	11,62	11,36
Cl	38,64	38,40	38,15

Von Natriumacetat wird die Säure leicht aufgenommen. Ihr *Natriumsalz* krystallisirt aus dieser Lösung in schönen, wasserklaren, dicken, prismenförmigen Nadeln. Beim Erhitzen auf 160° sowie bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid

verliert sie Kohlendioxyd und geht, wie bereits erwähnt, in den indifferenten Körper $C_5H_2Cl_4 : N_3C_6H_5$,

über.

Letzterer addirt ebenso wenig Chlor, wie die Monocarbonsäure, aus welcher er dargestellt ist. Kaliumpermanganat verbrennt die Säure zu *n*-Phenylpyrro-(a,b)-diazoldicarbonsäure (Phenylazimidoäthylendicarbonsäure), $C_2N_3C_6H_5(COOH)_2$.

Der *Methylester* der Monocarbonsäure, welcher leicht durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung dargestellt werden kann, besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen.

Feine, farblose, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln. Schmelzp. 124^0 .

I. 0,1865 g gaben 0,2803 AgCl.

II. 0,1606 g „ 0,2398 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{13}H_9N_3Cl_4O_2$	I.	II.
Cl	37,22	37,16	36,92

I Ester der mittelst Natronlauge, II Ester der mittelst Chlorkalklösung dargestellten Monocarbonsäure.

n-Phenylpyrro-(a,b)-diazoldicarbonsäure (Phenylazimidoäthylendicarbonsäure),

Diese schon von Michael erhaltene Dicarbonsäure¹⁹⁾ kann durch Oxydation der soeben beschriebenen Monocarbon-

¹⁹⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **48**, 94.

säure $C_6H_2Cl_4O_2 : N_3C_6H_5$ mit Kaliumpermanganat dargestellt werden; sie bildet sich ferner bei der Einwirkung von Chlorkalk auf die folgenden Verbindungen dieser Reihe: *Trichlorphenol*, *Tetrachlorketochlorid*, *Dichlor-o-chinon*, *Monochloroxychinon* und *Dichortriketon*, sowie auch aus der aus letzterem mit Soda dargestellten Diketosäure.

Darstellung aus der Monocarbonsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Die Säure wird zu diesem Zweck in Soda gelöst und nach und nach bei Wasserbadtemperatur mit einer zehnprocentigen Kaliumpermanganatlösung versetzt. Es tritt sehr bald lebhaft Kohlendioxydentwicklung ein. Nach Entfärbung mit Alkohol und Abfiltriren des ausgeschiedenen Mangansuperoxyds wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt.

Darstellung aus dem Tetrachlorketochlorid, Dichlor-o-chinon, Monochloroxy-p-chinon und Dichlortriketon des Phenylazimido-benzols mit Chlorkalklösung. Diese Verbindungen werden mit wenig Alkohol zu einem dünnen Brei verrieben und nach und nach bei Zimmertemperatur mit einem Ueberschuss von vierprocentiger Chlorkalklösung versetzt. Nach einiger Zeit ist die Reaction beendet, es wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und des öfteren mit Aether ausgeschüttelt.

Am leichtesten ist die *Dicarbonsäure* durch Oxydation der Monocarbonsäure, $C_6H_2Cl_4O_2 : N_3C_6H_5$, mit Kaliumpermanganat zugänglich.

Zwecks Reinigung wurde der nach Verdunsten des Aethers hinterbliebene farblose, krystallinische Rückstand in verdünnter Soda aufgenommen, die Lösung filtrirt, mit Salzsäure angesäuert und abermals mit Aether extrahirt.

Zur Analyse krystallisirt man wiederholt aus Aether-Benzin um. Farblose, glasglänzende, durchsichtige Nadeln, welche bei $147-148^\circ$ unter lebhafter Kohlendioxydentwicklung schmelzen.

Die *Dicarbonsäure* ist in Methyl- und Aethylalkohol, in heissem Wasser und Salpetersäure leicht, etwas schwerer in

Aether, in Benzin, Benzol, Toluol und Chloroform dagegen nur sehr wenig löslich.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Säure ergab:

I. Durch Oxydation der Monocarbonsäure dargestellt.

0,1931 g gaben 0,3629 CO_2 .

0,1761 g „ 0,0514 H_2O .

0,2070 g „ 32,2 ccm Stickgas bei 12° und 749 mm Druck.

II. Aus Dichlor-o-chinon mit Chlorkalk dargestellt.

0,1538 g gaben 0,2892 CO_2 und 0,0420 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$	I.	II.
C	51,47	51,27	51,29
H	3,02	3,27	3,06
N	18,06	18,27	—
O	27,45	—	—

Krystallisirt man die Säure aus verdünnter Salzsäure oder aus wasserhaltigem Aether um, so erhält man farblose, glasglänzende, rosettenförmig angeordnete Prismen, welche ein Mol. Krystallwasser aufgenommen haben und bei längerem Stehen an trockner Luft oder im Vacuum verwittern.

I. Durch Oxydation der Monocarbonsäure dargestellt.

0,1885 g wasserhaltige Säure verloren im Toluolbade 0,0138 H_2O .

II. Aus dem Tetrachlorketochlorid mit Chlorkalk dargestellt.

0,1330 g gaben 0,2303 CO_2 und 0,0454 H_2O .

0,1326 g „ 19 ccm Stickgas bei 14° und 750 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	I.	II.
C	47,78	—	47,33
H	3,61	—	3,82
N	16,77	—	16,71
H_2O	7,17	7,32	—

Der nach der üblichen Methode durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die gut gekühlte methylalkoholische Lösung der Dicarbonsäure gewonnene *Dimethylester* schiesst in langen, spiessförmigen, glasglänzenden, wasserklaren Nadeln an, welche zur Analyse aus Methylalkohol umkrystallisirt wurden. Schmelzp. 127°.

0,1830 g gaben 0,3686 CO₂ und 0,0724 H₂O.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O ₄	Gefunden
C	55,13	54,94
H	4,25	4,33

Erwähnt sei noch, dass derselbe ein ganz ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen besitzt.

Bei vorsichtigem Erhitzen der *Dicarbonsäure* im Schwefelsäurebade auf Schmelztemperatur oder bei anhaltendem Kochen mit Essigsäureanhydrid, Xylol und anderen hochsiedenden Lösungsmitteln erfolgt lebhaft Kohlendioxydabspaltung. Es hinterbleibt ein dickflüssiges, gelbbraunes Oel, das beim Animpfen mit einem Kryställchen derselben Substanz, welche erst nach Monate langem Stehen über Schwefelsäure fest wurde, leicht zum Erstarren gebracht werden kann.

Die durch öfteres Umkrystallisiren aus Aether erhaltenen langen, spiessförmigen, schwach gelb gefärbten Nadeln schmelzen bei 57,5°, besitzen angenehmen aromatischen Geruch und sind in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Der mit Wasserdampf flüchtige Körper erwies sich, was Darstellungsweise, Eigenschaften und Verhalten anbelangt, mit dem von Michael, Luehm und Higbee²⁰⁾ durch Erhitzen von *n-Phenylimino-1,2-diazoldicarbonsäure* (*n*-Phenylpyrro-(a,b)-diazoldicarbonsäure) auf 150° erhaltenen *n-Phenylimino-1,2-diazol*, C₈H₇N₃ (Schmelzp. 55—56°),

identisch.

²⁰⁾ Americ. chem. Journ. **20**, 383.

n-Phenylimino-1,2-diazol-3-dichlormethyl-4-dichloräthylen,

Diese Verbindung wurde, wie bereits erwähnt, durch vorsichtiges Erhitzen der oben beschriebenen *Monocarbonsäure*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O}_2 : \text{N}_3\text{C}_6\text{H}_5$, auf 160° oder — um eine häufig hierbei eintretende Verharzung zu vermeiden — durch längeres Kochen derselben mit Essigsäureanhydrid erhalten.

Nach Beendigung der Kohlendioxydabspaltung lässt man erkalten, wobei sich die entstandene Verbindung in feinen, farblosen Nadeln ausscheidet. Dieselben sind in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich und werden durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Schmelzp. $95-96^\circ$.

- I. 0,1444 g gaben 0,2170 CO_2 und 0,0313 H_2O .
 II. 0,1526 g „ 17,2 ccm Stickgas bei 13° und 738 mm Druck.
 III. 0,1244 g „ 0,2200 AgCl.
 IV. 0,1684 g „ 0,3001 AgCl.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_2\text{N}_3\text{Cl}_4$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	40,87	40,99	—	—	—
H	2,19	2,43	—	—	—
N	13,04	—	12,99	—	—
Cl	43,90	—	—	43,73	44,06

Ebenso wie die *Monocarbonsäure*, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O}_2 : \text{N}_3\text{C}_6\text{H}_5$, vermag auch diese Verbindung kein Chlor aufzunehmen.

Einwirkung von Natriumcarbonat auf Phenylazimido-dichlortriketotetrahydrobenzol.

 $\alpha\delta$ -Diketomonocarbonsäure, $C_6H_5N_3 : C_6H_2Cl_2O_4$,

Wie bereits in der Einleitung erwähnt worden ist, haben wir das *Dichlortriketon*, $C_6H_5N_3 : C_6Cl_2O_3 \cdot H_2O$, nicht in das Indenderivat,

überführen können. Auch hier tritt wie in allen anderen Fällen, wo solche indenartige Derivate zu erwarten sind, einfache Ringspaltung unter Aufnahme der Elemente des Wassers ein.

Man erhält die $\alpha\delta$ -Diketomonocarbonsäure leicht, wenn man *Dichlortriketon* unter guter Kühlung in zehnpromcentiger wässriger Soda löst, die gelb gefärbte Lösung sofort filtrirt und das Filtrat in concentrirte Salzsäure tropfen lässt.

Die freie Säure scheidet sich alsdann in weissen Flocken oder als gelbliches Harz aus, das jedoch sehr bald krystallinisch erstarrt. Gereinigt wurde sie durch öfteres Umkrystallisiren aus Aether-Benzin. Feine, glänzende, farblose Nadelchen mit einem Stich ins Gelbliche. Oberhalb 105° färbt sie sich allmählich dunkel, gegen 130° tritt unter Schmelzen vollständige Zersetzung ein. Aus verdünnter Salzsäure krystallisirt sie ebenfalls in kleinen, farblosen, glänzenden Nadelchen, welche jedoch in Folge Krystallwassergehaltes schnell verwittern.

Die Säure ist in Aether, Aceton, Chloroform, Methyl- und Aethylalkohol, Benzol, Toluol und Eisessig leicht, in Benzin und Petroläther nur sehr wenig löslich.

Die aus Aether-Benzin umkrystallisirte Säure wurde im Vacuumexsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

- I. 0,1205 g gaben 0,1917 CO₂ und 0,0256 H₂O.
 II. 0,1127 g „ 12,5 ccm Stickgas bei 16° und 750 mm Druck.
 III. 0,1160 g „ 0,1002 AgCl.

	Berechnet C ₁₂ H ₇ N ₃ Cl ₂ O ₄	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	43,90	43,40	—	—
H	2,15	2,38	—	—
N	12,84	—	12,99	—
Cl	21,61	—	—	21,36
O	19,50	—	—	—

Alkalische vierprocentige Chlorkalklösung, sowie zehnprocentige wässrige Chromsäurelösung oxydiren die $\alpha\delta$ -Diketomono-carbonsäure zur *n*-Phenylpyrro-*a,b*-diazoldicarbonsäure,

(Schmelzp. 147—148°).

Die *Einwirkung von Phenylhydrazin* auf die *Diketosäure* verläuft nach der Gleichung:

dem gebildeten *Dihydrazon* kommt, wie bereits in der Einleitung erwähnt, die Constitutionsformel

zu.

Man erhält das Dihydrazon, wenn man zu der schwach erwärmten Lösung von einem Theil $\alpha\delta$ -Diketosäure in wenig Eisessig eine Auflösung von zwei Theilen Phenylhydrazin in 50 procentiger Essigsäure hinzufügt. Es erfolgt sofort Ausscheidung eines flockigen, voluminösen, rothbraun gefärbten Niederschlages. Bei zu hoher Temperatur findet leicht Verharzung statt, jedoch erstarrt das ausgeschiedene Harz sehr

bald krystallinisch. Nach dem Fällen mit Wasser saugt man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit verdünnter Essigsäure und etwas Salzsäure aus und trocknet ihn auf Thon.

Zur Analyse wurde das Product einige Male aus Eisessig unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisirt. Es bildet dann kleine, rothbraune Krystallkörner, welche oberhalb 110° allmählich zusammensintern, sich dunkel färben und Zersetzung erleiden.

In Eisessig, Chloroform, Aceton, Methyl- und Aethylalkohol, Benzol und Toluol ist die Verbindung leicht löslich, weniger in Aether und Benzin.

Zur Analyse wurde im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

- I. 0,1537 g gaben 0,3453 CO_2 und 0,0576 H_2O .
 II. 0,0985 g „ 17,8 ccm Stickgas bei 16° und 746 mm Druck.
 III. 0,1455 g „ 0,0466 AgCl.

	Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_7\text{ClO}_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	61,04	61,27	—	—
H	3,85	4,19	—	—
N	20,83	—	20,78	—
Cl	7,51	—	—	7,92
O	6,77	—	—	—

Sodalösung löst die Verbindung auch beim Erwärmen nicht, verdünnte Natronlauge führt Lösung herbei, wobei aber immer theilweise Verharzung eintritt, Säuren fallen aus der nur wenig gefärbten Lösung röthliche Flocken. Allem Anschein nach treten hier weitergehende Zersetzungen ein.