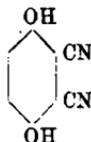


Ueber Abkömmlinge des Dicyanhydrochinons;  
von *Johannes Thiele* und *Fritz Günther*.

**Theoretischer Theil.**

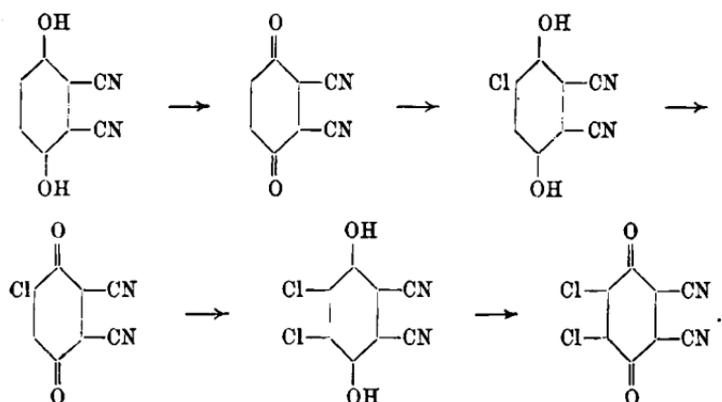
Das *Dicyanhydrochinon* wurde vor einiger Zeit von Thiele und Meisenheimer<sup>1)</sup> als Einwirkungsproduct nascirender Blausäure auf Chinon bei Gegenwart von Alkohol beschrieben und durch Ueberführung in *Dioxyphthalimid* als o-Derivat von der Formel



erkannt. Bei Weiterverfolgung der Reaction zeigte sich nun, dass auch *Monochlorchinon* statt des zu erwartenden Dicyanchlorhydrochinons in leidlicher Ausbeute chlorfreies Dicyanhydrochinon lieferte. p-Dichlorchinon giebt dagegen in sehr schlechter Ausbeute einen chlorhaltigen Körper, der wahrscheinlich *Dicyanchlorhydrochinon* ist, welches wir später auch auf einem anderen Wege erhalten konnten.

Das *Dicyanhydrochinon* zeigt alle Charaktere eines echten Hydrochinons. Es liefert ein *Diacetat*, welches zur Charakterisirung sehr geeignet ist, giebt mit Jodmethyl und Alkali ein *Mono-* und ein *Dimethylderivat*; es wirkt stark reducirend und geht durch geeignete Oxydation in *Dicyanchinon* über. Durch Salzsäure wird dieses in *Monochlordicyanhydrochinon* umgewandelt, daraus entsteht durch Oxydation *Monochlordicyanchinon*, daraus wieder *Dichlordicyanhydrochinon*, welches leicht in *Dichlordicyanchinon* umzuwandeln ist:

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 675.



Durch directe Bromirung geht Dicyanhydrochinon leicht in ein *Dibromderivat* über, welches bei der Oxydation *Dibromdicyanquinon* liefert.

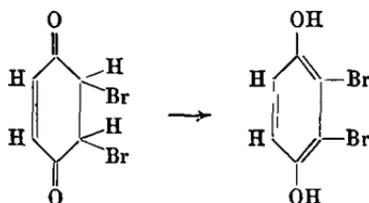
Sehr merkwürdig ist das *Verhalten der Dicyanquinone gegen Wasser*. Sie werden davon schnell unter Abspaltung von Blausäure und Bildung nicht näher untersuchter Körper zersetzt. Aus Dicyanquinon entsteht dabei unter anderem auch Dicyanhydrochinon. Diese Empfindlichkeit gegen Wasser bewirkt, dass man die Dicyanquinone nur durch trockne Oxydation erhalten kann. Dieselbe gelingt sehr elegant, wenn man die Dicyanhydrochinone fein gepulvert in dünner Schicht unter etwas vermindertem Druck den Dämpfen höchst concentrirter Salpetersäure oder gelber rauchender Salpetersäure aussetzt. Es dürfte diese Oxydationsmethode auch in andern Fällen gute Dienste leisten.

Essigsäureanhydrid mit Schwefelsäure wandelt das Dicyanquinon ganz normal in *Dicyanoxyhydrochinontriacetat* um. Monochlorchinon, welches vergleichshalber versucht wurde, giebt analog *Chloroxyhydrochinontriacetat*, während p-Dichlorchinon unverändert bleibt.

Das Dicyanhydrochinon und mehr noch sein Dichlor- und Dibromderivat bieten ein gewisses Interesse wegen des Vergleiches mit dem Chinondibromid von Nef<sup>2)</sup>. Letzteres hat

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. **42**, 182.

sich bis jetzt nicht in das *v*-Dibromhydrochinon umwandeln lassen, eine Reaction,



die man fast für selbstverständlich halten sollte, während aus Chinondichlorid nach Peratoner und Genco<sup>3)</sup> das *o*-Dichlorhydrochinon erhältlich ist.

Wir haben vergeblich versucht, das Chinondibromid durch Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in das zugehörige 2,3-Dibromhydrochinondiacetat zu verwandeln. Nach längerer Einwirkung erhält man nur das Diacetat des 2,5-Dibromhydrochinons, das heisst desselben Körpers, in welchen das Chinondibromid beim Aufbewahren von selbst übergeht.

Andererseits zeigen weder das Dicyanhydrochinon noch seine Dihalogenderivate irgend welche Tendenz zu einer tautomeren Diketonform, wie am besten aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

Chinondibromid.	Dibromcyanhydrochinon.
1) Giebt beim Kochen mit Wasser Bromwasserstoff ab.	1) Wasser oder verdünntes Alkali bewirken keine Veränderung.
2) Beständig gegen $\text{NO}_2\text{H}$ resp. $\text{NO}_2$ .	2) $\text{NO}_2\text{H}$ resp. $\text{NO}_2$ oxydirt zu einem Chinon.
3) Alkali wirkt verschmierend.	3) Alkali bildet Salze.
4) Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure giebt sehr langsam 2,5-Dibromhydrochinondiacetat.	4) Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure giebt sehr leicht das normale Diacetat.

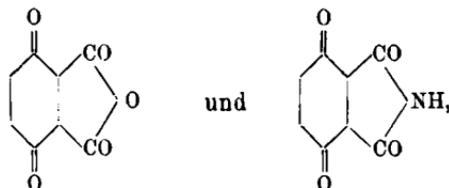
Die *Verseifung des Dicyanhydrochinons* führte unter Anwendung von Schwefelsäure früher<sup>4)</sup> nur zum Dioxyphtalimid. Bei erneuter Untersuchung wurde in den Mutterlaugen *p*-Di-

<sup>3)</sup> Gazz. chim. **24**, II, 384.

<sup>4)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 675.

*oxyphthalsäure* aufgefunden. Leichter konnten wir diese Säure dann aus dem Nitril durch sehr concentrirtes Alkali erhalten. Sie bildet leicht ein *Anhydrid*, welches noch die zwei Hydroxyle des Hydrochinons enthält, da es leicht ein *Diacetat* liefert. Damit sind die Dioxyphtalsäure und das Dicyanhydrochinon als Abkömmlinge der o-Phtalsäure streng erwiesen. *p-Dioxyterephthalsäure*, die des Vergleiches halber ebenfalls acetylirt wurde, gab, wie zu erwarten, ohne Anhydrisirung ein *Diacetat*.

Oxydation führt das Dioxyphtalsäureanhydrid und das Imid in das Anhydrid, bezw. Imid der Chinondicarbonsäure,



über.

## Experimenteller Theil.

### *Monochlorchinon und Blausäure.*

5 g Chlorchinon werden in Alkohol gelöst und mit 6 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt, die vorher mit Alkohol verdünnt wurde. Man trägt in dieses Gemisch eine concentrirte Lösung von 17 g Cyankalium bei Zimmertemperatur ein, säuert an und äthert aus. Der Aether hinterlässt *Dicyanhydrochinon* in guter Ausbeute, das durch sein Verhalten und den Schmelzpunkt des Diacetates charakterisirt wurde.

### *Aether und Ester des Dicyanhydrochinons.*

*Diacetat.* 5 g entwässertes Dicyanhydrochinon in Essigsäureanhydrid gelöst, werden mit ein bis zwei ccm zuvor mit Anhydrid verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung von Erwärmung versetzt. Das durch Wasser abgeschiedene Diacetat wird aus Benzol umkrystallisirt. Weisse Blättchen vom Schmelz-

punkt 165—166°, sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heissem Alkohol oder Benzol.

0,1344 g gaben 0,2902 CO<sub>2</sub> und 0,0440 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	
C	59,01	58,89
H	3,27	3,64

Da das Acetat einen scharfen Schmelzpunkt hat, ist es sehr geeignet zur Charakterisirung des Dicyanhydrochinons.

*Monomethyläther.* Das Kaliumsalz dieses Aethers entsteht durch Kochen von 5 g Dicyanhydrochinon mit 6 g Aetzkali und 10 g Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung. Dasselbe scheidet sich theils schon in der Hitze, theils beim Erkalten aus. Der Aether fällt durch Säuren zuerst gallertartig und wird beim Erwärmen krystallinisch. Löslich in Wasser, leicht in Alkohol, zur Reinigung wird er aus Alkohol von 30 pC. krystallisirt. Weisse Nadeln mit einem Mol. Wasser, die sich bei 225° unter theilweisem Schmelzen zersetzen.

0,6256 g verloren bei 100° 0,0604 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	
H <sub>2</sub> O	9,37	9,65

0,1994 g, entwässert, gaben 0,4537 CO<sub>2</sub> und 0,0665 H<sub>2</sub>O.

0,1624 g, „ „ „ 23,1 ccm Stickgas bei 10,2° und 713 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	
C	62,06	62,05
H	3,44	3,70
N	16,09	15,94

*Acetat des Monomethyläthers.* In bekannter Weise durch Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt, bildet es weisse, in Chloroform und Benzol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzp. 136—137°.

0,0888 g gaben 9,8 ccm Stickgas bei 2,05° und 722 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_8O_3N_2$	
N	12,96	12,95

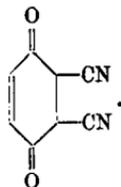
*Dimethyläther.* Im offenen Gefäss bildet sich dieser Aether nur sehr langsam, man arbeitet daher am besten im Einschmelzrohre. 2,5 g Dicyanhydrochinon in wenig Wasser werden mit 4 g Soda (wasserfreier) und 5 g Jodmethyl im Rohre zwölf Stunden auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Man filtrirt, wäscht mit Wasser und krystallisirt aus Eisessig um. Ausbeute 1,8 g. Das Filtrat lässt auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure noch geringe Mengen von Monoäther fallen. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Aceton, ziemlich löslich in heissem Eisessig. Schmelzp.  $275^{\circ}$ . Die Lösung in Eisessig oder Benzol fluorescirt blau<sup>5)</sup>.

0,1112 g gaben 0,2604  $CO_2$  und 0,0458  $H_2O$ .

0,1395 g „ 18,2 ccm Stickgas bei  $8^{\circ}$  und 718 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_8O_2N_2$	
C	63,82	63,84
H	4,25	4,56
N	14,89	14,88

*Dicyanichinon,*



10 g wasserhaltiges Dicyanhydrochinon werden in dünner Schicht auf Uhrgläsern in einen Exsiccator gestellt, der mit einigen ccm rauchender Salpetersäure beschickt ist. Zur Beschleunigung der Oxydation kann schwach evacuirt werden.

<sup>5)</sup> Der gleiche Körper ist kürzlich auch von Kauffmann beschrieben worden, diese Annalen **344**, 72.

Die Reaction ist nach  $2\frac{1}{2}$  Stunden beendigt, man bringt das gelbe Chinon in das Vacuum über Natronkalk und erhält es so schon fast ganz rein, zur völligen Reinigung wird es aus Chloroform krystallisiert. Leicht löslich in Benzol, Toluol, Alkohol, Aceton. Orangerothe Prismen, die bei  $175-180^{\circ}$  schmelzen.

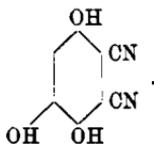
0,1944 g gaben 0,4329  $\text{CO}_2$  und 0,0270  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1695 g „ 25,5 ccm Stickgas bei  $3^{\circ}$  und 723 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_2\text{N}_2$	
C	60,76	60,75
H	1,26	1,54
N	17,72	17,64

Wasser löst das Chinon mit gelber Farbe, die unter Blausäureentwicklung bald roth wird. Kocht man mit Wasser bis zum Aufhören der Blausäureentwicklung, so krystallisirt beim Erkalten Dicyanhydrochinon. In der Flüssigkeit ist noch ein schmieriger, rother Körper vorhanden, der nicht weiter untersucht wurde.

*Dicyanoxyhydrochinon,*



*Triacetat.* 2 g Dicyanchinon werden in 40 ccm Anhydrid gelöst und mit 3 ccm Schwefelsäure in Anhydrid versetzt. Man lässt an einem warmen Orte fünf bis sechs Tage stehen, dann giesst man in Wasser, schüttelt längere Zeit und filtrirt. Es hinterbleiben gelblichweiss gefärbte Krystallkörner des Triacetates neben Spuren von noch unverändertem Dicyanchinon. Bedeutend grössere Mengen davon erhält man zurück, sobald man weniger Anhydrid nimmt. Weisse Nadeln aus Alkohol, die sehr leicht verseifbar sind. Schmelzp.  $160^{\circ}$ .

0,1906 g gaben 0,3886 CO<sub>2</sub> und 0,0626 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	
C	55,62	55,60
H	3,31	3,62

*Dicyanoxyhydrochinon* entsteht aus dem Triacetate durch einstündiges Kochen mit dem zehnfachen Gewicht sehr verdünnter Schwefelsäure und fällt beim Erkalten als weisses Pulver aus, das in Benzol, Chloroform und Eisessig kaum, in Alkohol und Wasser gut löslich ist. Zum Umkrystallisiren löst man in Holzgeist, giebt vorsichtig Eisessig zu und destillirt den Alkohol ab. Grauweisses Krystallpulver, das sich bei 250° unter Abscheidung von Kohle zu zersetzen beginnt. Die alkoholisch-wässrige Lösung zeigt schwach blaue Fluorescenz; mit Eisenchlorid entsteht eine tief grüne Färbung. In Alkali löst sich Dicyanoxyhydrochinon mit gelber Farbe ohne Fluorescenz.

0,2303 g gaben 32,3 ccm Stickgas bei 10° und 713 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	
N	15,90	15,70

*Chloroxyhydrochinontriacetat*, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl.(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Dasselbe wurde dargestellt, um festzustellen, ob Chlor die Einwirkung von Essigsäureanhydrid ähnlich verlangsamte, wie es die Cyanradicale im Dicyanochinon thaten. Es zeigte sich auch thatsächlich eine merkliche Verlangsamung gegenüber der Einwirkung auf Chinon.

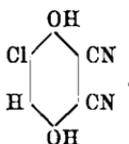
Zu 20 g Chlorchinon in 60 g Essigsäureanhydrid giebt man 1,5 ccm Schwefelsäure in Anhydrid, wobei schwache Erwärmung eintritt. Nach mehrtägigem Stehen an einem warmen Orte scheidet man das Triacetat durch Wasser als bald erstarrendes Oel ab. Aus Alkohol krystallisirt, weisse Nadeln vom Schmelzpt. 96—97°, die in Benzol und Chloroform leicht löslich sind.

0,3306 g gaben 0,6104 CO<sub>2</sub> und 0,1185 H<sub>2</sub>O.

0,2349 g „ 0,1168 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> Cl	
C	50,26	50,33
H	3,84	3,96
Cl	12,39	12,29

*Monochlordicyanhydrochinon,*



Dasselbe scheidet sich als weisses Pulver ab, wenn man in eine Lösung oder Suspension von Dicyanichinon in Chloroform Chlorwasserstoff unter Eiskühlung einleitet. Weisse Nadeln aus Wasser, welche sich bei 190° zersetzen. Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, schwer löslich in Chloroform, Benzol, Toluol. Mit Eisenchlorid entsteht eine violettrothe Farbe, mit Soda-lösung gelbe Fluorescenz.

0,2095 g gaben 0,3792 CO<sub>2</sub> und 0,0305 H<sub>2</sub>O.

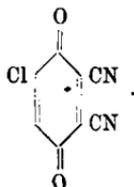
0,1268 g „ 0,0943 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ClN <sub>2</sub>	
C	49,48	49,36
H	1,54	1,61
Cl	18,25	18,39

*Diacetat.* Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Alkohol krystallisiert, bildet es weisse Nadeln vom Schmelzp. 122—123°.

0,1781 g gaben 16,2 ccm Stickgas bei 11° und 712 mm Druck.

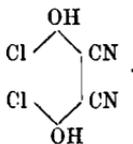
	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Cl	
N	10,07	10,17

*Monochlordicyanchinon,*

Monochlordicyanhydrochinon wird in derselben Weise, wie Dicyanhydrochinon im Exsiccator oxydirt, doch geht in diesem Falle die Oxydation schneller. Die Reinigung geschieht wie beim Dicyanchinon beschrieben. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, schwerer in Chloroform, woraus es umkrystallisirt werden kann. Intensiv gelbgefärbte Nadeln, die bei 154—155° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen. Alkalien wirken verschmierend, schweflige Säure reducirend.

0,1567 g gaben 0,2872 CO<sub>2</sub> und 0,0098 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl	Gefunden
C	49,87	49,98
H	0,52	0,68

*Dichlordicyanhydrochinon,*

Dasselbe wird aus Monochlordicyanchinon wie das Monochlordicyanhydrochinon dargestellt. Weisse Krystalle, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Benzol, leicht löslich in heissem Alkohol. Zum Umkrystallisiren dient am besten Alkohol von etwa 30 pC. Beim Erhitzen verkohlt die Verbindung etwa bei 265°. Eisenchlorid färbt die Lösung der Substanz rosenroth, Alkalien gelb, ohne Fluorescenz.

0,1666 g gaben 0,2558 CO<sub>2</sub> und 0,0162 H<sub>2</sub>O.

0,1906 g „ 0,2370 AgCl.

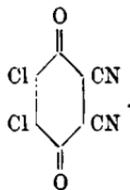
	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_2O_2N_2Cl_2$	
C	41,92	41,87
H	0,87	1,08
Cl	31,00	30,71

*Diacetat.* Aus dem Hydrochinon mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Alkohol krystallisiert bildet es sehr kleine Nadelchen vom Schmelzpt. 181—182°.

0,1615 g gaben 13,2 ccm Stickgas bei 12,5° und 705 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_6O_4N_2Cl_2$	
N	8,94	8,97

*Dichlordicyanichinon,*



Dichlordicyanhydrochinon wird in derselben Weise oxydirt wie Dicyanhydrochinon. Hier erfolgt die Oxydation sehr rasch. Die Verbindung wird aus Chloroform, worin sie schwer löslich ist, in goldglänzenden Blättchen erhalten, welche mit Alkalien verschmieren, aus Jodwasserstoff Jod frei machen, von schwefliger Säure sofort reducirt werden, also alle Chinoncharaktere zeigen. Die Lösung in Chloroform färbt die Haut schwarz. Zersetzungspunkt etwa 203°.

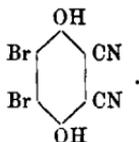
0,2052 g gaben 0,3208  $CO_2$  und 0,0032  $H_2O$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8O_2N_2Cl_2$	
C	42,29	42,63
H	—	0,17

Dichlordicyanichinon wird von Wasser momentan unter Rothfärbung und Blausäureentwicklung zersetzt, so dass man es geradezu als Reagens auf Wasser benutzen kann. Setzt man z. B. zu der gelben Lösung in Chloroform käuflichen ab-

soluten Alkohol und kocht, so macht sich der Wassergehalt durch Röthung und den Geruch nach Blausäure bemerkbar.

*Dibromdicyanhydrochinon,*



Dasselbe wurde zunächst durch Erhitzen von Dicyanhydrochinon mit Eisessig und Brom im Rohre auf 100—110° erhalten, doch bildet sich dabei durch den entstehenden Bromwasserstoff leicht *Dibromdioxyphthalimid*. Man kann nach Versuchen von Herrn Dr. Wedemann dies vermeiden und im offenen Gefäss arbeiten, wenn man Kaliumacetat zusetzt.

10 g Dicyanhydrochinon in 100 g Eisessig werden mit zwei Mol. Kaliumacetat und etwas über zwei Mol. Brom eine bis zwei Stunden am Rückflusskühler bis zum Verbrauch des Broms gekocht. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das Dibromdicyanhydrochinon als graues Pulver, welches aus Methylalkohol oder Eisessig schwach gelbliche Blättchen bildet, die sich bei 250° zersetzen. Die alkalische Lösung fluorescirt schwach gelb, Eisenchlorid giebt eine rosenrothe Färbung.

I. 0,2079 g gaben 0,2458 AgBr.

II. 0,1678 g „ 0,1982 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_8H_2O_2N_2Br_2$	I.	II.
Br	50,31	50,31	50,27

Trotz mehrfacher Versuche liess sich das Dibromdicyanhydrochinon nicht zu der zugehörigen Phtalsäure verseifen. (Vergl. weiter unten.)

*Hydroxylaminsalz*,  $C_8H_2O_2N_2Br_2 + 2 NH_3O + H_2O$ .<sup>6)</sup> Dasselbe krystallisirt allmählich in gelben Nadeln, wenn man eine Lösung des Dibromdicyanhydrochinons in der berechneten

<sup>6)</sup> Von Herrn Wedemann dargestellt.

Menge Alkali mit salzsaurem Hydroxylamin vermischt. Beim Erhitzen verpufft es, schon Kochen mit Wasser zerlegt es in seine Componenten.

0,1801 g gaben 27,7 ccm Stickgas bei 23° und 750 mm Druck.

0,1450 g „ 0,1370 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_8O_4N_4Br_2 + H_2O$	
N	13,93	14,02
Br	39,80	40,21

*Diacetat* <sup>7)</sup>. Durch Acetyliren mit Anhydrid und Schwefelsäure erhalten, bildet es aus Aceton, Benzol, Chloroform weisse Nadelchen vom Schmelzp. 199°.

0,1029 g gaben 0,0962 AgBr.

0,0933 g „ 5,8 ccm Stickgas bei 10° und 716 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_8O_4N_2Br_2$	
Br	39,80	39,79
N	6,98	7,01

*Verhalten von Chinondibromid gegen Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure.*

Wie im theoretischen Theile erwähnt, sollte sich Chinondibromid zu o-Dibromhydrochinon umlagern lassen, der Muttersubstanz des Dibromdicyanhydrochinons. Auffallender Weise tritt aber auch mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure langsam Umlagerung zu *2,5-Dibromhydrochinon* ein, welches natürlich als Diacetat erhalten wurde.

5 g Chinondibromid werden in 25 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und nach Zugabe einiger Tropfen Schwefelsäure sich selbst überlassen. Die Ausscheidung von *2,5-Dibromhydrochinondiacetat* beginnt nach 24 Stunden und ist in einigen Tagen beendet. Man verrührt mit Wasser und krystallisirt die Fällung aus Alkohol um. Weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 161—162°.

<sup>7)</sup> Von Herrn Wedemann dargestellt.

0,3443 g gaben 0,4307 CO<sub>2</sub> und 0,0746 H<sub>2</sub>O.

0,2071 g „ 0,2221 AgBr.

	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	Gefunden
C	34,09	34,11
H	2,27	2,41
Br	45,45	45,63

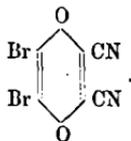
Nach Schmelzpunkt und Mischprobe ist das Diacetat identisch mit dem von H. Schulz<sup>8)</sup> dargestellten 2,5-Dibromhydrochinonacetat.

Zur weiteren Identificirung wurde es durch Verseifen mit verdünnter Salzsäure in das *Dibromhydrochinon* umgewandelt. Weisse Nadeln vom Schmelzp. 186—188<sup>o</sup>.<sup>9)</sup>

0,2444 g gaben 0,2417 CO<sub>2</sub> und 0,0390 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
C	26,86	26,96
H	1,49	1,76

*Dibromdicyaninon,*



Durch Oxydation des zugehörigen Hydrochinons im Exsiccator mit Salpetersäuredämpfen erhalten, krystallisirt es aus Chloroform in schönen, purpurrothen Blättchen, die sich bei 210—217<sup>o</sup> zersetzen. Mit Wasser reagirt es sofort unter Abspaltung von Blausäure. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroïn. Schwer löslich in Chloroform.

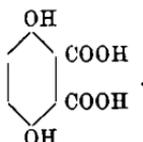
0,1532 g gaben 0,1818 BrAg.

0,2276 g „ 0,2529 CO<sub>2</sub> und 0,0026 H<sub>2</sub>O.

<sup>8)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 654.

<sup>9)</sup> Sarauw, diese Annalen **209**, 108.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8O_2N_2Br_2$	
Br	50,63	50,49
C	30,37	30,30
H	—	0,12

*p*-Dioxyphthalsäure,

Wie schon früher angegeben, ist Dicyanhydrochinon sehr schwer verseifbar. Verdünnte Säuren und Alkalien lassen es unter gewöhnlichem Drucke unverändert. Concentrirte Salzsäure, Schwefelsäure von 30 pC., Natronlauge von 20 pC. im Rohre verseifen bis zu *p*-Dioxybenzoësäure, neben der öfters *Dioxyphthalimid* auftritt. Dieses wird von Alkalien oder Ammoniak im Rohre ebenfalls zu Dioxybenzoësäure verseift.

Dagegen wurde *Dioxyphthalsäure* als Nebenproduct bei der Darstellung des Dioxyphthalimids<sup>10)</sup> aufgefunden.

10 g Dicyanhydrochinon werden mit 50 ccm concentrirter Schwefelsäure 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten in 150 ccm Wasser gegossen. Man filtrirt nach einiger Zeit von dem zuerst auskrystallisirenden Imid ab, das Filtrat scheidet beim Stehen Dioxyphthalsäure in sehr schlechter Ausbeute ab. Sehr gut erhält man die *Dioxyphthalsäure* dagegen durch Verseifung mit sehr concentrirtem Alkali.

5 g Dicyanhydrochinon werden mit 40 g Wasser und 40 g Aetzkali gekocht. Unter Rothfärbung und Ammoniakentwicklung ist die Reaction in 15 Minuten beendet. Man lässt erkalten, giesst in überschüssige verdünnte Schwefelsäure und schüttelt fünfmal mit Essigäther aus, der beim Abdestilliren 4 g Dioxyphthalsäure hinterlässt. Aus Wasser wird sie in gelb-

<sup>10)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 675.

grünen Nadeln erhalten, mit einem halben Mol. Krystallwasser. Schmelzp.  $213^{\circ}$  unter Abspaltung von Wasser.

0,4813 g verloren bei  $100^{\circ}$  0,0202  $H_2O$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_6O_6 + \frac{1}{2} H_2O$	
$H_2O$	4,34	4,19

0,1862 g trockne Substanz gaben 0,3308  $CO_2$  und 0,0524  $H_2O$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_6O_6$	
C	48,48	48,44
H	3,03	3,12

Dioxyphthalsäure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigester, unlöslich in Benzol und Chloroform. Ihre wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tiefviolett, die alkalische Lösung ist gelb mit tiefgelber Fluorescenz und wird an der Luft unter Oxydation rothbraun. Durch Bromdampf oder Brom in wässriger Lösung geht die Säure nach Versuchen von Herrn Wedemann in *Bromanil* über. Durch Erhitzen mit Ammoniumcarbonat entsteht Dioxyphthalimid.

*Dioxyphthalsäureanhydrid.* 2 g Säure werden im Vacuum bei  $220$ — $230^{\circ}$  Badtemperatur sublimirt. Unter geringer Zersetzung schlägt sich das Anhydrid an den kalten Theilen des Apparates in schwefelgelben Blättchen oder Nadeln nieder. Aus Benzol scheidet sich das Anhydrid in schwach grüngelben Körnern ab.

0,1192 g gaben 0,2335  $CO_2$  und 0,0282  $H_2O$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_4O_5$	
C	53,33	53,42
H	2,22	2,62

An der Luft nimmt das Anhydrid, indem es schwefelgelb wird, sehr schnell  $1\frac{1}{2}$  Mol. *Krystallwasser* auf, so dass es in diesem Zustande die Zusammensetzung der mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser krystallisirten Säure hat. Im Exsiccator wird das Wasser wieder abgegeben, indem die Farbe wieder grüngelb wird.

0,3456 g verloren im Vacuum 0,0450 H<sub>2</sub>O.

0,1428 g gaben 0,2406 CO<sub>2</sub> und 0,0485 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>5</sub> + 1½H <sub>2</sub> O	
C	46,37	45,94
H	3,38	3,77
H <sub>2</sub> O	13,04	13,02

*Diacetylanhydrid.* Dasselbe entsteht aus der Dioxyphthalsäure oder ihrem Anhydrid mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure. Weisse Krystalle vom Schmelzp. 158°, die von 96 procentigem Alkohol beim Umkrystallisiren schon theilweise zersetzt werden. Man reinigt daher besser durch Krystallisation aus Benzol mit Ligroin.

0,3036 g gaben 0,6067 CO<sub>2</sub> und 0,0860 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	
C	54,54	54,49
H	3,03	3,14

*Diacetat der p-Dioxyterephthalsäure und ihres Diäthylesters.*

*Dioxyterephthalsäurediacetat* wurde dargestellt, um das Verhalten der Dioxyterephthalsäure gegen Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure mit dem der Dioxyphthalsäure zu vergleichen. Wie zu erwarten, wird die Dioxyterephthalsäure von dem Gemisch glatt in die Diacetylsäure verwandelt. Weisse, körnige Masse aus Alkohol, die bei 260° noch beständig ist und sich leicht in Soda löst.

0,2259 g gaben 0,4206 CO<sub>2</sub> und 0,0763 H<sub>2</sub>O.

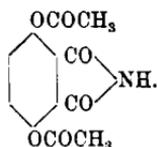
	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub>	
C	51,06	50,77
H	3,53	3,76

*Das Diacetat des Diäthylesters*, durch Acetyliren des Esters erhalten, krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzp. 156,5°.

0,3331 g gaben 0,6906 CO<sub>2</sub> und 0,1605 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>8</sub>	Gefunden
C	56,80	56,55
H	5,32	5,34

*Dioxyphthalimiddiacetat,*



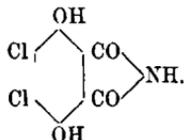
3 g Dioxyphthalimid werden in der gerade genügenden Menge Anhydrid gelöst und mit  $\frac{1}{2}$  ccm Schwefelsäure in Anhydrid versetzt. Die gelbe Lösung wird farblos und lässt mit Wasser weisses Diacetat fallen, welches aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisiert. Dieselben schmelzen nicht ganz scharf bei circa 200° zu einer gelben Flüssigkeit, nachdem sie sich vorher bei 150° gelb zu färben begannen. Leicht löslich in kalter Soda, mit gelber Fluorescenz und durch Säuren wieder fällbar.

0,2942 g gaben 0,5888 CO<sub>2</sub> und 0,0916 H<sub>2</sub>O.

0,4666 g „ 23 ccm Stickgas bei 15° und 713 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> O <sub>6</sub> N	Gefunden
C	54,75	54,58
H	3,42	3,48
N	5,32	5,41

*Dichlordioxyphthalimid,*



2 g Dichlordicyanhydrochinon werden mit 3 Tropfen Wasser und 10 ccm Schwefelsäure  $\frac{1}{2}$  Tag auf dem Wasserbade erwärmt. Zusatz von Wasser zur erkalteten Flüssigkeit fällt das Imid als grünlichgelben Niederschlag, der aus Alkohol um-

krystallisirt wird. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Alkalien. Die wässrig-alkoholische Lösung fluorescirt grün. Beim Erhitzen verändert das Imid von  $150^{\circ}$  ab seine Farbe, ist aber bei  $270^{\circ}$  noch nicht geschmolzen.

0,1783 g gaben 9,2 ccm Stickgas bei  $10^{\circ}$  und 712 mm Druck.

0,1364 g „ 0,1567 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_3O_4NCl_2$	
Cl	28,62	28,37
N	5,64	5,78

*Dibromdioxyphthalimid*<sup>11)</sup>.

2 g Dibromdicyanhydrochinon, feinst gepulvert, 100 ccm concentrirte Schwefelsäure und 4—5 ccm Wasser werden zwei bis drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis alles gelöst ist. Aus der tiefbraunen fluorescirenden Lösung wird durch Wasser das Imid als gelbes Pulver gefällt, welches in allen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Aus Alkohol erhält man es als gelbes Pulver, welches über  $250^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt.

0,1822 g gaben 0,1904  $CO_2$  und 0,0198  $H_2O$ .

0,1388 g „ 5 ccm Stickgas bei  $10,5^{\circ}$  und 715 mm Druck.

0,1193 g „ 0,1394 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_2O_4NBr_2$	
C	28,48	28,50
H	0,81	1,21
N	4,15	4,06
Br	47,47	47,23

Die alkoholische Lösung des Imids giebt mit wenig Eisenchlorid eine Blaufärbung. Die wässrig-alkoholische Lösung zeigt eine schön gelbe Fluorescenz.

*Diacetat.* Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt es aus Aceton, Benzol oder Chloroform in weissen Nadelchen vom Schmelzp.  $263^{\circ}$ .

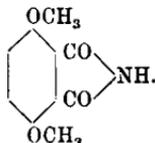
<sup>11)</sup> Von Herrn Wedemann dargestellt.

0,1612 g gaben 0,1431 AgBr.

0,1063 g „ 3,2 ccm Stickgas bei 13,5° und 708 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_7O_6NBr_2$	
Br	37,83	37,79
N	3,31	3,30

*Dimethoxyphthalimid,*



2 g Dicyanhydrochinondimethyläther, 0,5 ccm Wasser und 15 ccm concentrirte Schwefelsäure werden auf dem Wasserbade erwärmt, bis aller Aether gelöst ist und eine mit Wasser verdünnte Probe mit Natronlauge eine klare Lösung giebt (etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunden). Man giesst in 75 ccm Wasser, wodurch das grünlichgelbe Imid gallertartig gefällt wird. Durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade wird es filtrirbar, der in der Wärme gelöste Antheil scheidet sich beim Erkalten in hellgelben Nadeln aus. Zur Reinigung krystallisirt man aus Aceton um, indem man die Lösung bis zur Krystallabscheidung abdestillirt. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Bei circa 200° verkohlt das Imid.

0,0962 g gaben 0,2036  $CO_2$  und 0,0392  $H_2O$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_9O_4N$	
C	57,97	57,69
H	4,34	4,47

*p-Dimethoxyphthalsäureanhydrid.*

Das eben beschriebene Imid ist verhältnissmässig leicht zu dem Anhydrid verseifbar, indem man es einige Stunden in Alkohol unter Salzsäurezusatz kocht, wobei sich das Anhydrid schon theilweise abscheidet. Man dampft etwas ein, verdünnt mit nicht zuviel Wasser und filtrirt den schmutziggrauen

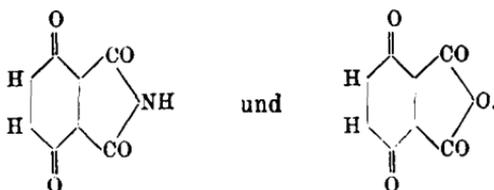
Niederschlag ab. Man löst in Eisessig, der 20 pC. Alkohol enthält, kocht mit Thierkohle und erhält nach mehrmaligem Umkrystallisiren das Anhydrid als grüngelbe Krystallmasse vom Schmelzpt. 259°.

0,0891 g gaben 0,1881 CO<sub>2</sub> und 0,0315 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	Gefunden
C	57,69	57,57
H	3,84	3,92

In Alkalien löst sich das Anhydrid erst beim Erwärmen. Seine alkoholisch-essigsäure Lösung fluorescirt blau.

*Imid und Anhydrid der Chinondicarbonensäure,*



Das *Imid* entsteht durch vorsichtige Oxydation des Dioxyphtalimids mit Salpetersäuredämpfen im Exsiccator, die bei 4 g etwa 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden beansprucht. Das über Natronkalk von Salpetersäure befreite Rohproduct ist stark schmierig. Durch kurzes Kochen mit wenig Aceton gehen die nicht näher untersuchten Verunreinigungen in Lösung, der ziegelrothe Rückstand wird mit kaltem Aceton gewaschen und in kochendem Aceton gelöst. Die Lösung wird bis zur beginnenden Krystallisation abdestillirt. Ziegelrothe Blättchen, die sich bei 220° zu zersetzen beginnen. In Wasser aufgeschlämmt, wird das Chinon durch schweflige Säure glatt zu Dioxyphtalimid reducirt, Alkalien wirken verschmierend. Schwer löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol, leicht in heissem Aceton und Eisessig.

0,0718 g gaben 0,1431 CO<sub>2</sub> und 0,0128 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> N	Gefunden
C	54,23	54,34
H	1,69	1,97

Das *Anhydrid* entsteht aus Dioxyphthalsäureanhydrid ebenfalls durch Oxydation mit Salpetersäuredämpfen. Die Oxydation wird unterbrochen, sobald das Reactionsproduct chocoladebraun geworden ist. Aus Benzol erhält man dunkel ziegelrothe, schimmernde Blättchen.

Zur Analyse stand leider nur eine sehr geringe Menge zur Verfügung.

0,0670 g gaben 0,1315 CO<sub>2</sub> und 0,0105 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
C	53,93	53,52
H	1,12	1,73

---