

sind, und auf Grund gewisser Voraussetzungen habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass der radioactive Bestandtheil der Quecksilbererze ein Radiomercur ist. Diese Ansicht aber will ich durch Versuche bestätigen, welche ich demnächst auszuführen beabsichtige.

436. Ernst Erdmann: Oxydationsproducte des
p-Phenylendiamins.

(II. Mittheilung.)

[Aus dem Universitätslaboratorium für angewandte Chemie in Halle a. S.]
(Eingegangen am 14. Juli 1904.)

2. Oxydation von *p*-Phenylendiamin mit Wasserstoffsuperoxyd¹).

Bringt man eine verdünnte *p*-Phenylendiaminlösung, welche wegen der meist sauren Reaction der im Handel erhältlichen Wasserstoffsuperoxydlösung mit etwas Soda versetzt ist, mit 3-prozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung zusammen, so sieht man, wie sich die Flüssigkeit auch bei vollkommenem Luftabschluss zu trüben beginnt. Unter dem Mikroskop erweist sich die Trübung aus einheitlichen braunen Nadelchen bestehend.

Nach einiger Zeit werden diese Krystallnadeln auch für das blosse Auge deutlich erkennbar und erreichen zuweilen, wenn die Ausscheidung nach 1—2-tägigem Stehen beendet ist, eine beträchtliche Grösse.

a) 6.5 g *p*-Phenylendiamin wurden in 500 ccm heissem Wasser gelöst, die Lösung in einen Glaskolben, welcher bis zum Rande 650 ccm fasste, filtrirt, mit 10 ccm Sodalösung (10 pCt.) versetzt und auf 30° abgekühlt. Sodann wurden 100 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung von 2.78 pCt. hinzugefügt, der Kolben bis zum Rande mit Wasser aufgefüllt und fest verstopft. Nach wenigen Minuten begann sich die Flüssigkeit zu trüben. Am anderen Tage wurden

¹) Bandrowski hat durch Oxydation von *p*-Phenylendiamin mit Luftsauerstoff oder Ferricyankalium eine krystallisierte, dunkelgefärbte Base erhalten (Monatsh. für Chem. 10, 123 [1889], diese Berichte 27, 480 [1894]). Beiläufig erwähnt er auch, dass Wasserstoffsuperoxydlösung zur Oxydation verwandt werden könnte. Da aber nicht sicher feststand, ob bei Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd tatsächlich dasselbe Oxydationsproduct entsteht, so sei es mir gestattet, meine Beobachtungen über diese von mir zuerst gefundene und technisch verwerthete Reaction (D. R.-P. No. 47349) hier kurz wiederzugeben.

die ausgeschiedenen braunen Krystallnadeln abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet. Ausbeute 4.7 g.

b) 13 g *p*-Phenyldiamin wurden mit 185 ccm Wasserstoffsperoxydlösung oxydiert, wie nach Versuch a), aber in doppelt so concentrirter Lösung. Ausbeute an krystallisiertem und auf Thon getrocknetem Farbstoff 11.37 g.

Die abfiltrirte und getrocknete Substanz wird beim Reiben rothbraun und nimmt metallisch grünen Schimmer an. Sie ist schwer löslich in Aether und Alkohol, in kaltem Wasser fast unlöslich. Verdünnte Salzsäure löst den Farbstoff vollständig mit gelbbrauner Farbe, welche beim Kochen schnell in kirschroth¹⁾ übergeht. Der Schmelzpunkt der Nadeln liegt bei 242—243°.

Aus sehr verdünnter Lösung wurde der Farbstoff zuweilen auch in anderer Form erhalten, nämlich in braunen Krystallflittern von starkem Bronzeblau, von demselben Schmelzpunkte, den die Nadeln zeigten. Der exsiccatortrockne Farbstoff verliert beim Erhitzen auf 105° kein Wasser; seine Zusammensetzung ist $(C_6H_6N_2)_x$.

0.2164 g Sbst.: 0.5395 g CO_2 , 0.1093 g H_2O . — 0.2020 g Sbst.: 0.5044 g CO_2 , 0.1011 g H_2O . — 0.5125 g Sbst.: 0.16641 g NH_3 (nach Kjeldahl).

$C_6H_6N_2$ ($M = 105.3$). Ber. C 67.85, H 5.70, , N 26.45.
Gef. » 67.99, 68.10, » 5.65, 5.60, » 26.72.

Bandrowski giebt den Schmelzpunkt seiner Base, welcher die Formel $C_{18}H_{18}N_6$ zukommt, zu 230—231° an und fand für die mit Sauerstoff oder Ferricyankalium in ammoniakalischer Lösung dargestellte Substanz einen Krystallwassergehalt. Trotz dieser kleinen Verschiedenheit liess das nähere Studium meines mit Wasserstoffsperoxyd erhaltenen Oxydationsproductes keinen Zweifel darüber, dass beide Substanzen identisch sind. Auch wurde neuerdings von Willstätter²⁾ der Schmelzpunkt der durch Umkrystallisiren gereinigten Base Bandrowski's höher gefunden, nämlich 238—238.5°, was mit meiner Beobachtung besser übereinstimmt.

Durch Reduction mit Zinncchlorür wurde das krystallisierte Zinn-doppelsalz einer leicht veränderlichen Leukobase, ohne Rückbildung von *p*-Phenyldiamin, erhalten; Acetylen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid lieferte ein ziegelrothes Acetyl-derivat, welches aus Eis-

¹⁾ Dieses Verhalten kann zur Erkennung der mit *p*-Phenyldiamin erzeugten Oxydationsfarben (Ursolfarben des Handels) dienen. Mit *p*-Phenyldiamin gefärbtes Pelzwerk wird durch kalte Salzsäure nicht verändert; heiße verdünnte Salzsäure (1:4) zieht braune Farbe ab, welche beim Kochen kirschroth wird. Die filtrirte und abgekühlte Lösung lässt sich diazotiren und liefert mit β -Naphtoldiulfosäure reinen violetten Farbstoff.

²⁾ Diese Berichte 37, 1507 (1904).

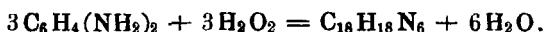
essig krystallisierte und alle Eigenschaften zeigte, wie sie von Bandrowski¹⁾ beschrieben worden sind.

0.2540 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.5913 g CO₂, 0.1125 g H₂O.

C₂₈H₂₆N₆O₄ (M = 483). Ber. C 64.17, H 5.38.

Gef. » 63.53, » 4.95.

Die Oxydation des *p*-Phenylendiamins mit Wasserstoffsuperoxyd erfolgt nach der Gleichung:



Denn durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass die Ausbeuten am besten sind, wenn molekulare Mengen von *p*-Phenylendiamin und Wasserstoffsuperoxyd verwendet werden, d. h. von einer 3-prozentigen Wasserstoffsuperoxydlösung mindestens 10.5 Gewichtstheile auf ein Gewichtstheil *p*-Phenylendiamin. Ein weiterer Ueberschuss dieses Oxydationsmittels vergrössert die Ausbeute nicht mehr, schadet aber auch bei kalter Oxydation nicht wesentlich. In solchem Falle ist, wenn in nicht zu verdünnter Lösung gearbeitet wurde, die Ausbente fast quantitativ, wie der obige unter b) angeführte Versuch zeigt, bei welchem 89 pCt. der theoretisch möglichen Menge an Bandrowski's Base erhalten wurden.

Wird die Phenylendiaminlösung kochend mit Wasserstoffsuperoxydlösung oxydiert, so macht sich ein eigenthümlicher, zum Husten reizender Geruch bemerkbar und daneben tritt Ammoniak auf. Diese, auf eine Nebenreaction zurückzuführende Ammoniakabspaltung findet in geringem Maasse auch statt, wenn die Oxydation des *p*-Phenylendiamins in der Kälte erfolgt; sie wird stärker bei 100°; am reichlichsten tritt Ammoniak auf bei heisser Oxydation und gleichzeitigem grossen Ueberschuss an Wasserstoffsuperoxyd.

Es lieferten:

| No. | Oxydation | <i>p</i> -Phenylendiamin | + | Wasserstoffsuperoxydlösung | NH ₃ | Proc. der theoretisch möglichen Menge |
|------|-----------|--------------------------|---|----------------------------|-----------------|---------------------------------------|
| I. | kalt | 10 g | | 125 cem | 0.175 g | 5.6 |
| II. | kochend | 10 » | | 125 » | 0.302 » | 9.8 |
| III. | kochend | 2 » | | 200 » | 0.224 » | 35.6 |

In letzterem Falle wurde die 2-prozentige, mit Soda (2 g) alkalisch gemachte Phenylendiaminlösung in die überschüssige, kochende Wasserstoffsuperoxydlösung von 2.78 pCt. eingetropft und das Ammoniak gleichzeitig abdestillirt. Dabei entwickelten sich 35.6 pCt. des vorhandenen Stickstoffs als Ammoniak. Mit den Wasserdämpfen gehen ausserdem geringe Mengen einer flüchtigen Substanz über, welche sich

¹⁾ Diese Berichte 27, 483 [1894].

beim Ansäuern des Destillates grün färbt. Auf diese Farbreaction komme ich im Folgenden zurück.

Die rückständige, mit Wasserstoffsperoxyd gekochte Lösung lässt beim Stehen ein wenig Bandrowski'sche Base ausfallen. Wird von diesem Niederschlag abfiltrirt und das stark gelb gefärbte Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, so geht in die ätherische Lösung eine gelbe Substanz, welche beim Verdunsten des Aethers als krystallinische, flüchtige, in Wasser mit intensiv gelber Farbe lösliche Masse zurückbleibt. Die nähere Untersuchung dieser Substanz steht noch aus.

Der alle Schleimhäute stark reizende flüchtige Körper, welcher in wässriger Lösung mit Säuren vorübergehende Grünfärbung gibt, ist als Zwischenproduct der Bildung der Bandrowski'schen Base aufzufassen. Er lässt sich auch bei kalter Oxydation des *p*-Phenylen-diamins nachweisen, wenn man diese Oxydation in stark verdünnter Lösung vornimmt und z. B. eine Lösung von 2 g *p*-Phenylen-diamin in 600 ccm Wasser mit 22 ccm Wasserstoffsperoxydlösung unter Zusatz von 5 g Magnesiumoxyd eine halbe Stunde lang schüttelt. Setzt man jetzt zu einer Probe verdünnte Essigsäure, so erhält man deutliche Grünfärbung; bei längerer Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds beginnt sich bereits Bandrowski's Base auszuscheiden, während noch viel *p*-Phenylen-diamin unverändert ist. Offenbar ist das die Grünfärbung bedingende Zwischenproduct sehr veränderlich und geht in die Base Bandrowski's über, während *p*-Phenylen-diamin von sehr verdünnter Wasserstoffsperoxydlösung nur langsam angegriffen wird.

Halbarer ist die Lösung jenes Zwischenproductes, welches als Amidophenylhydroxylamiu bezw. als Chinon-diimid aufzufassen ist, wenn man an Stelle von Wasserstoffsperoxyd Bleisperoxyd zur Oxydation verwendet.

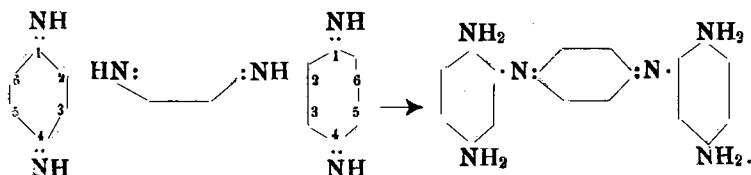
Willstätter und Mayer¹⁾ haben gefunden, dass festes Chinon-diimid, in Wasser gelöst, sich ebenfalls zu Bandrowski's Base polymerisiert, obwohl diese hierbei mit einer sauerstoffhaltigen, durch secundäre Zersetzung entstandenen Substanz verunreinigt war.

Bandrowski hat es sehr wahrscheinlich gemacht, dass seiner Base die Constitution eines Tetramidodiphenyl-*p*-azophenylens zukommt. Die Bildung dieses Körpers aus Chinon-diimid lässt sich erklären durch einfache Anlagerung, entsprechend der Bildung von *p*-Phenylen-diaminmonosulfosäure aus Chinon-diimid und saurem schwefligsäurem Natrium²⁾. Wie sich Letzteres in die »Ionen« H und SO₃Na zerlegt, von

¹⁾ Diese Berichte 37, 1505 [1904].

²⁾ E. Erdmann und H. Erdmann, D. R.-P. 64908 vom 17. I. 1892; E. Erdmann, Zeitschr. für angew. Chemie 1895, 427.

denen sich der Wasserstoff an die :NH-Gruppe des Chinondiimids anlagert, der SO_3Na -Rest an das in Orthostellung befindliche C-Atom, indem sich gleichzeitig die Symmetrie der Bindungen des Benzolkernes wieder herstellt, so kann man sich im anderen Falle Chinondiimid selbst in 2 Wasserstoffatome und den Rest $\text{N:C}_6\text{H}_4:\text{N}$. zerlegt denken. Dieser Rest lagert sich an die in Orthostellung befindlichen C-Atome (2) von zwei anderen Molekülen Chinondiimid an, während der Wasserstoff an die :NH-Gruppen tritt:



Bandrowski's Base.

Diese Auffassung der Reaction entspricht beim Chinon der Anlagerung von concentrirter Salzsäure, von Acetylchlorid oder Cyanwasserstoffsäure in *statu nascendi*¹⁾; ganz analog ist ferner die Bildung von Hydrochinonaniliden und von Additionsproducten der Phenole²⁾ und der Aldehyde³⁾ an Benzochinon.

3. Oxydation von *p*-Phenylendiamin mit Bleisuperoxyd.

Schüttelt man stark verdünnte Lösungen von *p*-Phenylendiamin mit einer molekularen Menge Bleisuperoxyd in Pastenform eine halbe bis eine Stunde lang bei einer 12° nicht überschreitenden Temperatur und filtrirt, so erhält man eine klare, gelbe Lösung, welche ungemein reactionsfähig ist. Sie färbt die Haut intensiv braun. Ein Tropfen der Lösung, auf Filtrirpapier gebracht, umgibt sich mit farbigem Rand, der in schnellem Wechsel von Grünblau in Violett und Braun übergeht, bis schliesslich der ganze Fleck braun wird. Mit verdünnten Säuren giebt die Lösung sehr intensive Grünfärbung, die aber ebenfalls unbeständig ist; am längsten bleibt sie bestehen mit schwachen Säuren, z. B. verdünnter Essigsäure.

Versetzt man die Lösung mit einer Lösung von salzsaurem Anilin, so färbt sie sich intensiv grünblau; mit Phenol findet Condensation statt zu einer blauvioletten Farbe.

Die grünblaue Indaminreaction mit salzsaurem Anilin verschwindet ebenfalls nach einiger Zeit und macht einer dunklen Färbung Platz.

¹⁾ Thiele und Meisenheimer, diese Berichte 33, 675 [1900].

²⁾ Blumenfeld und Friedlaender, daselbst 30, 2563 [1897].

³⁾ Klinger und Standke, daselbst 24, 1340 [1891].

Säuert man jetzt an und dampft ein, so röthet sich die Flüssigkeit safraninartig. Bis fast zur Trockne eingeengt, giebt der Rückstand an Alkohol einen stark gelbroth fluorescirenden Farbstoff ab, welcher die charakteristischen Eigenschaften des Phenosafranins zeigt. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Verdünnen in Blau und schliesslich in Roth übergeht.

Die aus *p*-Phenyldiamin durch Oxydation mit Bleisuperoxyd hergestellte Lösung zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur schnell; sie wird trübe und braun und giebt schon nach 1½ Stunden nicht mehr die grünblaue Indaminreaction mit salzaurem Anilin, auch nicht mehr die Grünfärbung beim Ansäuern. Zu ihrer Herstellung ist daher im Sommer künstliche Kühlung erforderlich.

Man giebt eine 1-prozentige *p*-Phenyldiaminlösung in eine Flasche, fügt etwa die 3-fache Menge kleiner Eisstücke, sowie die fein aufgeschlammte Bleisuperoxydpaste hinzu und legt die so beschickte Flasche ¾ Stunden lang in einen Schüttelapparat. Dann wird von dem in der Flüssigkeit suspendirten gelben Bleioxyd schnell abgesaugt; das Filtrat kann in Eiswasser einige Zeit unverändert aufgehoben werden.

Dass diese Flüssigkeit Chinondiimid enthält, folgt, abgesehen von den geschilderten Farbenreactionen aus ihrem Verhalten gegen Mineralsäuren und andererseits gegen schwefligsaures Natrium. Offenbar ist der Oxydationsvorgang analog der Bildung von Phenylchinondiimid aus *p*-Amidodiphenylamin¹⁾.

Einwirkung von Schwefelsäure.

Lässt man das in geschilderter Weise erhaltene Filtrat in verdünnte Schwefelsäure einlaufen, so entsteht glatt Chinon.

Eine Lösung von 4 g *p*-Phenyldiamin in 1200 ccm kaltem Wasser wurde mit 20 g Bleisuperoxydpaste von 47,5 pCt. ¾ Stunden lang geschüttelt, dann einfiltrirt in 10 ccm concentrirte Schwefelsäure, die zuvor mit Wasser verdünnt war. Die saure Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt.

An rohem Chinon wurden so gewonnen 3,31 g. Dasselbe sublimirte in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 115°.

0,1799 g Sbst.: 0,4405 g CO₂, 0,0645 g H₂O.

C₆H₄O₂. Ber. C 66,6, H 3,7.

Gef. » 66,7, » 4,0.

Bei einem anderen, ebenso angestellten Versuch wurde das abgespaltene Ammoniak durch Destillation mit Natronlauge und Tritriren bestimmt.

Gefunden 1,0710 g NH₃ entsprechend 86,3 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

¹⁾ H. Care, Verhandl. d. Naturf. u. Aerzte 1896, 2. Theil I, 119.

Diese Versuche wurden vor zwei Jahren angestellt. Inzwischen haben Willstätter und Mayer festgestellt, dass Chinondiimid mit verdünnter Mineralsäure in Chinon und Ammoniak zerfällt.

Einwirkung von schwefligsaurem Natrium.

Eine Emulsion von 2 g *p*-Phenyldiamin und 10 g Bleisuperoxydpaste wurde $\frac{1}{2}$ Stunde lang geschüttelt. Die filtrirte Lösung wurde sofort eingetragen in eine Lösung von 8 g neutralem Natriumsulfit in 20 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig. Die bei jedem einfallenden Tropfen auftretende grüne Farbe verschwindet sofort. Beim Ein dampfen der Lösung krystallisiert *p*-Phenyldiamin-monosulfosäure aus (Rohproduct 2.75 g). Aus der 20-fachen Menge kochendem Wasser umkrystallisiert, wurde sie in langen, weissen Krystallblättern erhalten, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten und an der Luft allmählich verwittern¹⁾.

Beim Trocknen über 100° färbt sich die Substanz oberflächlich grün.

0.1932 g Subst. (bei 110° getrocknet): 0.2750 g CO_2 , 0.0731 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{SO}_5$. Ber. C 38.3, H 4.3.

Gef. » 38.8, » 4.2.

Die Substanz wurde verglichen mit der aus Dichlordiimid und schwefligsaurem Natrium dargestellten *p*-Phenyldiaminmonosulfosäure²⁾ und mit derselben identisch befunden.

Physiologische Eigenschaften des Chinondiimids.

Es wurde bereits erwähnt, dass *p*-Phenyldiaminlösungen beim Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd zum Husten reizende Dämpfe ausgeben. Die Eigenschaft, die Respirationsorgane stark zu reizen und ätzend auf alle Schleimhäute zu wirken, kommt dem Chinondiimid zu. Willstätter und Mayer³⁾ haben den zum Niesen reizenden Geruch des festen Imids hervor. Dem freundlichen Entgegenkommen von Hrn. Professor Willstätter verdanke ich eine grössere Probe seines Chinondiimidchlorhydrates, welches ich gemeinsam mit Professor E. Vahlen zu pharmakologischen Studien benutzt habe. Aus dieser Untersuchung, welche an anderer Stelle veröffentlicht werden soll,

¹⁾ Eger, diese Berichte 22, 849 [1889] giebt von seiner aus *p*-Nitroanilinsulfosäure durch Reduction erhaltenen *p*-Phenyldiaminsulfosäure an, dass sie ohne Krystallwasser krystallisiert.

²⁾ Diese Methode, welche eine einfache und glatte Gewinnung der Monosulfosäure des *p*-Phenyldiamins gestattet, ist in das Handbuch von Beilstein nicht übergegangen. Sie findet sich beschrieben in dem D.R.-P. 64908 und Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 427.

³⁾ loc. cit. S. 1504.

hebe ich hier ausser jener ätzenden Wirkung nur noch die auffallend grosse Giftigkeit des Chinondiimid des Chinon-diimidchlorhydrat genügen, um einen 5½ kg schweren Hund binnen 24 Stunden zu tödten.

Beim Arbeiten mit Chinondiimid ist demnach, zumal die Substanz flüchtig ist, Vorsicht geboten.

437. Leo Stuchlik: Analyse des von Margules dargestellten Platinsulfates.

[Aus d. chem. Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.]

(Eingegangen am 11. Juli 1904.)

Vor einiger Zeit hat Max Margules¹⁾ Platin in wenig Wasser enthaltender Schwefelsäure in Lösung gebracht, indem er es der Einwirkung alternirender Ströme aussetzte. In seinen Berichten über diese Versuche erwähnt er, dass er Krystalle bisher nicht erhalten kounte. In der Folge aber ist ihm dies gelungen: aus Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.840 fiel ein gelb bis röthlich gefärbtes, kry-stallinisches Platinsalz aus. Nachdem er dieses von dem grössten Theil der überschüssigen Säure befreit hatte, nahm er es in wenig Wasser auf und erhielt aus dieser Lösung schöne, tafelförmige Krystalle. Diese wurden auf der Thonplatte zerrieben und nochmals umkristallisiert und stellten sodann eine orangegelbe, sehr hygroskopische und in Wasser äusserst leicht lösliche Krystallmasse dar.

Margules nimmt nun an²⁾, dass in diesem Salz normales Platini-sulfat vorliege, und auf sein Ersuchen habe ich die Analyse desselben übernommen, sowie er mich auch veranlasst hat, über deren Ergebniss in kurzer Notiz zu berichten.

Im Vacuum über Chlorcalcium verlor das Salz an 6 pCt. seines Gewichtes Wasser und zeigte bei weiterem Stehen nunmehr sehr geringe Gewichtsabnahme, während der lebhafte Farbenton verblasste, ja stellenweise dunklere Partien zu bemerken waren.

Die Analyse wurde in folgender Weise durchgeführt: In die wässrige Lösung des Salzes wurde unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade Wasserstoff eingeleitet, bis die gelbe Flüssigkeit wasserhell geworden war; dadurch wird, wie ich mich durch die Bestimmung des Platins im Platin-

¹⁾ Wied. Ann. 65, 629; 66, 540 [1898].

²⁾ Privatmittheilung.