

592. Richard Willstätter und Ludwig Kalb:

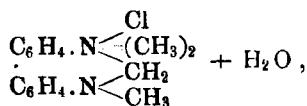
Ueber chinoide Derivate der Benzidine. I.

[II. Mittheilung über Chinonimine.]

[Aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. October 1904.)

Benzidin und seine Alkylderivate gehen bei gelinder Oxydation in gefärbte Verbindungen über, die ein sehr interessantes Constitutionsproblem bieten. Sie treten nämlich in zwei Reihen gefärbter Salze auf, in einer grünen und einer gelben Form, die auf den ersten Blick an die Triphenylmethanfarbstoffe und ihre sauren Salze erinnern. Bisher liegt nur eine Arbeit von Ch. Lauth¹⁾ über die Oxydation des nach W. Michler leicht zugänglichen Tetramethylbenzidins vor. Lauth erhielt daraus mit Eisenchlorid ein in grünen Nadeln kry stallisirendes, unbeständiges Chlorhydrat, dem er die Zusammensetzung $C_{16}H_{21}N_2ClO$ und folgende Constitutionsformel zuschreibt:



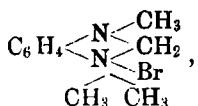
in Uebereinstimmung mit der Auffassung, die C. Wurster²⁾ hinsichtlich der Oxydationsprodukte von alkylirten *p*-Phenyldiaminen geäussert hat. Die gelbe Salzform des Oxydationsproduktes hat Lauth nicht untersucht; er erwähnt lediglich, dass die Farbe des grünen Chlorids durch überschüssige Säure in orange umschlägt.

Wir sind durch die Beobachtung, dass Dimethylanilin von Permanganat in kalter, schwefelsaurer Lösung in das orangegelbe Derivat des Tetramethylbenzidins umgewandelt wird, dazu geführt worden, die Oxydationsprodukte der alkylirten Benzidine zu untersuchen. Das gelbe Umwandlungsproduct des Tetramethylbenzidins haben wir in Form des Sulfates von der Zusammensetzung $(C_{16}H_{20}N_2)SO_4 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$ und als Platinat von der Formel $(C_{16}H_{20}N_2)PtCl_6 + 2H_2O$ analysirt. Die gelben Salze sind nur in saurer Lösung beständig; bei annäherndem Neutralisiren des Sulfates oder des ungemein löslichen gelben Chlorids schlägt die Farbe in grün um. In Bezug auf das grüne Chlorid weichen unsere Resultate in mehreren Punkten von Lauth's Angaben ab; das leicht zersetzbare Salz lässt sich ausschliesslich in wasserhaltiger Form erhalten, der Kohlenstoffgehalt differirt um ca. 7 pCt. von der Formel, welche Lauth vermutlich

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 5, 58 [1891].²⁾ Diese Berichte 12, 1803, 1807, 2071 [1879].

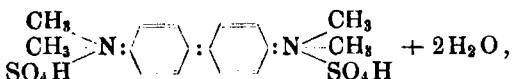
nur auf Grund von Chlorbestimmungen angenommen hat. Die Zusammensetzung wird am besten ausgedrückt durch die Formel $C_{16}H_{21}ON_2Cl + 2H_2O$. Analog der tetramethylirten Base verhält sich bei der Oxydation das schwer zugängliche symmetrische Dimethylbenzidin, das wir zum Vergleich dargestellt haben. Das grüne Chlorid enthält hier gleichfalls Sauerstoff und nur ein Atom Chlor, weist aber die einfachere Zusammensetzung $C_{14}H_{17}ON_2Cl$ auf.

Hinsichtlich der Constitution des von ihm beschriebenen Oxydationsproductes nimmt Lauth auf folgende Formel Wurster's:



für das analoge Derivat des Tetramethyl-p-phenylenediamins Bezug. Diese Interpretation ist längst ausser Kurs gerathen, an ihre Stelle ist die Annahme getreten, welche A. Bernthsen¹⁾ schon in seinen schönen Studien in der Methylenblaugruppe voraussetzt, nämlich dass die Oxydationsproducte der alkylirten Phenylendiamine Chinonimin-derivate sind. Bewiesen ist diese Auffassung allerdings noch nicht.

Dem Verhalten der orangegelben bzw. gelben Oxydationsproducte des Tetramethyl- und Dimethyl-Benzidins trägt sehr gut die Annahme Rechnung, dass diese Salze als Chinoniminderivate sich von dem Chinon des Diphenyls ableiten, das zwar nicht selbst bekannt ist, wohl aber in Form von Derivaten, zu denen namentlich nach den Untersuchungen von C. Liebermann²⁾ das Coerulignon zählt. Dem analysirten Sulfat aus Tetramethylbenzidin schreiben wir folgende Formel zu:



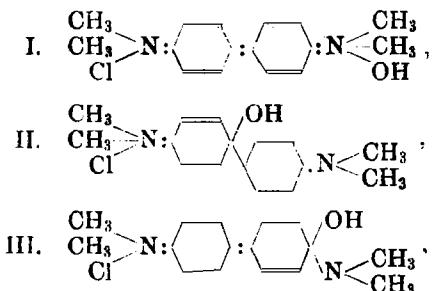
und bezeichnen es nach der kürzlich von A. v. Baeyer und V. Villiger³⁾ vorgeschlagenen Nomenklatur als Diphenochinontetramethyl-diiumbisulfat; das entsprechende Dichlorid entsteht aus der grünen Verbindung mit überschüssiger Salzsäure. Ein freies Diphenochinon-diimin haben wir bisher nur in Lösungen aus dem Dimethylbenzidin erhalten; wir hoffen aber, bald über die isolirte Substanz berichten zu können.

¹⁾ Ann. d. Chem. 230, 73 [1885] und 251, 1 [1889].

²⁾ Ann. d. Chem. 169, 221 [1873]; diese Berichte 5, 746 [1872]; 6, 781 [1873]; C. Liebermann und J. Flatau, diese Berichte 30, 234 [1897]; C. Liebermann und G. Cybulski, diese Berichte 31, 615 [1898].

³⁾ Diese Berichte 37, 2848. 2855 [1904].

Weit schwieriger ist es, die grüne Salzreihe zu interpretieren. Es kommen dafür folgende drei Formeln in Betracht:



welche der Umwandlung in die Chinonidimmoniumsalze in saurer Lösung, in alkylirtes Benzidin bei der Reduction genügen, namentlich aber die tiefe Farbe erklären sollen.

Die Formel I halten wir für ausgeschlossen, da die grünen Salze auch in Eisessiglösung existiren und aus den Lösungen der alkylirten Benzidindichlorhydrate auf Zusatz von Eisenchlorid aussallen. Die Formel würde ja besagen, dass im angeführten Falle ein Ammoniumoxyhydrat, im Falle des Dimethylbenzidins ein Chinonimin aus Lösungen krystallisiert, welche freie Mineralsäure enthalten. Die Formel II lässt die tiefe Farbe der Salze nicht verstehen, die als Imoniumderivate von Chinolen erscheinen. Die Chinole aber sind nach den grundlegenden Untersuchungen von Zincke, Auwers und Bamberger farblos.

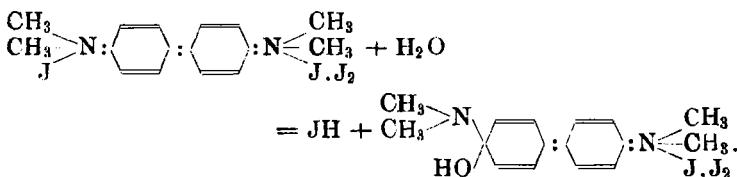
Wir betrachten demnach als den wahrscheinlichsten Ausdruck für die Constitution die dritte Formel, welche eine Hälfte des Diphenyls als Chinonimoniumsalz und die andere als Aminochinol erscheinen lässt. Um die Farbvertiefung zu erklären, erinnern wir an folgenden Satz, den R. Scholl¹⁾ vor kurzem in seinen Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren aufgestellt und mit vielen Beispielen gestützt hat: »Wenn Chromogene, die mehr als einen Chromophor enthalten, in der Weise reducirt werden, dass ein Theil der Chromophore erhalten bleibt, während der andere in auxochrome Gruppen verwandelt wird, so kann damit eine Vertiefung der Farbe verbunden sein.« Im gegebenen Falle handelt es sich zwar nicht um die Reduction eines Chromogens, sondern um eine Veränderung durch Umlagerung, aber der Satz von Scholl erlaubt eine allgemeinere Fassung; man darf ohne Zweifel in ihm das Wort »reducirt« durch »verändert« ersetzen.

¹⁾ Diese Berichte 36, 3410, 3426 [1903].

Das gelbe Oxydationsproduct zeigt einfach die Farbe eines Chinonimoniumsalzes, das grüne aber ist ein Chinonimoniumsalz, dessen Farbe durch die auxochromen Reste der Aminochinolhälften wesentlich vertieft wird. Eine Analogie mit den Triphenylmethanfarbstoffen liegt insofern vor, als diese in überschüssig saurer Lösung gleichfalls nur Chinonimoniumsalzfarbe aufweisen, während in den Farbstoffen selbst die Farbe der Chinonimoniumsalze durch die auxochromen Gruppen charakteristisch vertieft wird.

Nach unserer Anschauung erfolgt also die Umwandlung der gelben in die grüne Reihe so, dass der Säurerest am Stickstoff durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird, und dass diese sich vom Stickstoff nach dem benachbarten Kohlenstoff begiebt, ähnlich wie sie z. B. bei der Bildung der Carbinole aus Triphenylmethanfarbstoffen an den Methankohlenstoff oder beim Carbinol aus Phenylacridiniumsalz nach A. Hantzsch und M. Kalb¹⁾ an das gegenüberliegende Kohlenstoffatom wandert. Das grüne Chlorid ist die Pseudobase des gelben.

Die nämliche Umwandlung wie bei den einfachen Salzen lässt sich sehr schön bei dem Perjodid des Oxydationsproductes von Tetramethylbenzidin beobachten. Die an einem plötzlichen Farbenumschlag kenntliche Veränderung, welche einfach durch Versetzen der Suspension des Perjodids in verdünnter Salzsäure mit viel Wasser bewirkt wird, verläuft gemäss folgender Gleichung:



Die Chinonnatur der gefärbten Salze erweist sich in ihrem Verhalten gegen schweflige Säure; diese bewirkt zum Theil Reduction zum Alkylbenzidin, andererseits addirt sie sich und liefert dessen Monosulfosäure in beträchtlicher Ausbeute, analog der Bildung von *p*-Phenyldiaminsulfosäure nach E. Erdmann²⁾ bei der Einwirkung von Natriumsulfit auf das Oxydationsproduct des Phenylendiamins. Gleichen also die Benzidinderivate in dieser Beziehung dem Chinondiimin, so unterscheiden sie sich von ihm wesentlich in ihrem Verhalten in saurer Lösung. Es gelingt nicht, die gefärbten Salze, die in saurer

¹⁾ Diese Berichte 32, 3109 [1899]; A. Hantzsch, diese Berichte 32, 575, 595 [1899].

²⁾ Diese Berichte 37, 2906 [1904]: D. R. P. 64908, cfr. Friedländer III, 40. Vergl. R. Willstätter und E. Mayer, diese Berichte 37, 1494 [1904].

Lösung recht beständig sind, durch Hydrolyse in Amin und Diphenochinon zu spalten. Ganz unbeständig hingegen sind die Diphenochinoniumverbindungen gegen Alkalien, auch schon gegen Ammoniak und Natriumacetat. Die gelben Salze gehen dabei zuerst in die grünen über, diese scheiden unreines Alkylbenzidin ab. Was bei dieser Zersetzung der Oxydationsproducte aus dem Sauerstoff wird, können wir noch nicht angeben; es gelang zwar, als Nebenproduct eine krystallisirte Verbindung vom Charakter eines Aminophenols zu isoliren, doch steht ihre nähere Untersuchung noch aus. Lauth hat angegeben, bei der Zersetzung seines grünen Chlorides mit Alkali trete Wasserstoffsuperoxyd auf; wir vermochten indessen bei vielen Versuchen nie, eine Spur von Wasserstoffsuperoxyd aufzufinden.

Experimenteller Theil.

Bildung und Darstellung von *N,N'*-Tetramethyl-benzidin.

W. Michler¹⁾ hat in Gemeinschaft mit Galathé und Pattinson die Bildung alkylirter Benzidine beim Erhitzen tertärer aromatischer Basen mit concentrirter Schwefelsäure oder Bleisuperoxyd und Schwefelsäure entdeckt. Während Lauth²⁾ durch Anwendung von Bleisuperoxyd und Essigsäure Michler's Methode nur unerheblich modifizierte, wurde sie erheblich verbessert von E. Rosenthal³⁾, der reactionsfähige, organische Stoffe wie Terpentinöl als Sauerstoffüberträger anwandte. Wir folgten dieser Methode unter Berücksichtigung der von F. Ullmann und P. Dieterle⁴⁾ ausgearbeiteten Vorschrift. Ungeachtet dieser Untersuchungen fanden wir die Beobachtung überraschend, dass Dimethylanilin durch Permanganat in verdünnt schwefelsaurer Lösung schon in der Kälte momentan in das chinoide Oxydationsproduct des Tetramethylbenzidins umgewandelt wird. Die Lösung färbt sich tief orangegelb und wird stark tingirend⁵⁾; entfärbt man sie mit Reductionsmitteln, z. B. mit schwefliger Säure, so enthält die Flüssigkeit neben unverändertem Dimethylanilin reichlich Tetramethylbenzidin.

Diese Base lässt sich am besten durch Umkristallisiren aus Amylalkohol, worin sie in der Hitze leicht, kalt sehr schwer löslich

¹⁾ Diese Berichte 12, 1171 [1879]; 14, 2161 [1881]; 17, 115 [1884].

²⁾ Bull. Soc. Chim. [3] 5, 59 [1891].

³⁾ D. R.-P. 127179, cfr. Friedländer VI, 94. Vergl. auch D. R.-P. 127180. Friedländer VI, 95 (Anwendung von Quecksilber).

⁴⁾ Diese Berichte 37, 29 [1904]; cfr. F. Ullmann, Travaux pratiques, 151.

⁵⁾ Gelbfärbung zeigt nach Tafel (Ann. d. Chem. 301, 308 [1898]) Dimethylanilin mit Eisenchlorid.

ist, reinigen; sie krystallisiert daraus in langen, farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt wir bei 193.5° beobachteten (nach Michler 195°, nach Ullmann 197°). In Chloroform und Schwefelkohlenstoff sehr leicht, in warmem Essigester leicht, in kaltem schwer löslich.

Grünes Oxydationsproduct des *N,N'*-Tetramethyl-benzidins.

Wir führten die Oxydation nach dem Verfahren von Lauth mit Hilfe von Eisenchlorid aus und hielten folgende Bedingungen ein: Die Lösung von 10 g Tetramethylbenzidin in 8 g concentrirter Salzsäure und 200 g Wasser wurde allmählich in 570 g fünfprozentige Eisenchloridlösung eingetragen. Dabei begann alsbald, während die Flüssigkeit tiefe Orangefarbe annahm, die Ausscheidung einheitlicher, dunkelgrüner Krystallnadeln, die nach halbständigem Stehen so gut wie vollständig war. Aus der Mutterlauge aber liess sich durch Zufügen von concentrirter Eisenchloridlösung, von Kochsalz oder besser von wenig Natriumacetat noch eine erhebliche Portion des Chlorids abscheiden. Die Gesamtausbeute belief sich auf 110 pCt. von der angewandten Base (nach Lauth ca. 70 pCt.).

Zur Controlle der Zusammensetzung isolirten wir anfangs das Oxydationsproduct genau nach Lauth's Angaben und brachten das schnell mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschene Salz oftmals zur Analyse, nachdem es 10 Minuten, eine halbe Stunde, eine oder mehrere Stunden lang im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet worden war. In allen Fällen beobachteten wir eine von Lauth's Formel $C_{16}H_{21}ON_2Cl$ stark abweichende Zusammensetzung; die Differenz scheint uns nur mit der Annahme erklärliech, dass die Analysen, auf welche Lauth Bezug nimmt, ohne sie anzuführen, lediglich Chlorbestimmungen waren. Die Verbindung war frei von Eisen.

0.2438 g Sbst.: 0.5136 g CO_2 , 0.1508 g H_2O . — 0.2440 g Sbst.: 0.5245 g CO_2 , 0.1724 g H_2O . — 0.3488 g Sbst.: 0.7306 g CO_2 , 0.2463 g H_2O . — 0.2800 g Sbst.: 0.5846 g CO_2 , 0.2028 g H_2O . — 0.2226 g Sbst.: 17.2 ccm N (18.8°, 717 mm). — 0.2612 g Sbst.: 20.4 ccm N (200, 714 mm). — 0.2619 g Sbst.: 19.6 ccm N (12.2°, 715 mm). — 0.2476 g Sbst.: 0.1225 g AgCl. — 0.3638 g Sbst.; 0.1820 g AgCl.

$C_{16}H_{21}ON_2Cl$.	Ber. C 65.60, H 7.23, N 9.59, Cl 12.11.
Gef.	» 57.46, » 6.92, » 8.37, » 12.23.
»	» 58.76, » 7.90, » 8.38, » 12.37.
»	» 57.13, » 7.90, » 8.34.
»	» 56.94, » 8.10.

Die gefundenen Werthe, stark schwankend in Folge der Zersetzung der Substanz, stimmen annähernd für die Formel: $C_{16}H_{21}ON_2Cl + 2H_2O$, welche fordert: C 58.41, H 7.66, N 8.54, Cl 10.78. Nur der Chlorgehalt weicht erheblich von der Formel ab, wahr-

scheinlich weil die nichtchinoïde, basische Gruppe etwas Salzsäure gebunden hält.

Das Auswaschen des Oxydationsproductes mit Alkohol ist aber sehr nachtheilig. So isolirte Präparate riechen, was Lauth entgangen zu sein scheint, fast vom ersten Augenblick an deutlich nach Formaldehyd und halten sich auch nicht die kürzeste Zeit unzersetzt. Es ist zweckmässiger, die Substanz gut auf Thon abzupressen und zwei Stunden im Vacuum über Schwefelsäure aufzubewahren. Auf diese Weise kamen wir zu folgenden Analysenresultaten.

0.3006 g Sbst.: 0.6557 g CO₂, 0.2083 g H₂O. — 0.2343 g Sbst.: 18.3 ccm N (100, 712 mm). — 0.2562 g Sbst.: 0.1259 g AgCl.

Gef. C 59.49, H 7.75, N 8.76, Cl 12.15.

Es ist sehr schwierig, die Substanz exact für die Analyse zu trocknen. Bei längerem Verweilen im Exsiccator verliert sie beständig, und zwar mehrere Tage lang, an Gewicht; aber die Wasserentziehung ist von Zersetzung begleitet, wobei die Farbe des Salzes heller wird und Formaldehydgeruch auftritt. Der Beginn der Veränderung ist leicht daran kenntlich, dass das Product sich in Wasser unter Ausscheidung von einigen weissen Flocken löst. Der Gewichtsverlust beim Aufbewahren ist übrigens, je nach den Bedingungen, ganz verschieden; beim Liegen an der Luft verlor die Substanz während einiger Wochen 24.75 pCt. ihres Gewichts, im Vacuum über Schwefelsäure beobachteten wir nach vier Tagen Constanz nach einem Verlust von 13.86 pCt., bei 100° nach einigen Minuten unter Minderung um 7.45 pCt.¹⁾. Aus den hell fleischbroth gefärbten Zersetzungsp producten isolirten wir durch Auflösen in Säure und Fällen mit Natronlauge stets Producte, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren unscharf ca. 10—15° niedriger als Tetramethylbenzidin schmolzen und in der Zusammensetzung zwischen Trimethyl- und Tetramethyl-Benzidin standen. Im Verhalten gegen Oxydationsmittel war kein Unterschied gegenüber Letzterem zu beobachten.

Das frisch bereitete Oxydationsproduct, im trocknen Zustande einschwarzviolettes Pulver, ist mit intensiv grüner Farbe in Wasser mässig löslich (5 g erfordern ca. 1 L), leichter in Alkohol. Auch in Essigsäure löst es sich grün, mit verdünnten Mineralsäuren hingegen schlägt die Farbe sofort in tiefes Orangegegelb um. Alle Lösungen werden allmählich missfarbig und hören zu tingiren auf, die wässrigen scheiden schon nach mehreren Minuten weisse Flocken ab. Der Körper zeigt ferner oxydirende Eigenschaften; bei Gegenwart von starker

¹⁾ Beim erwärmen auf dem Wasserbade beobachteten wir im Gegensatz zu Lauth keine Abspaltung von Salzsäure, dagegen intensiven Formaldehyd geruch.

Salzsäure scheidet er aus Jodkalium Jod ab, aus Anilinsulfatlösung fällt er nach kurzer Zeit einen emeraldinähnlichen Niederschlag.

In schwach schwefelsaurer Lösung giebt Tetramethylbenzidin mit Kalumbichromat dunkelrothbraune, krystallinische Fällungen eines ziemlich schwer löslichen Chromates; man erhält es in rothbraunen Prismen mit käfergrüner Oberflächenfarbe, wenn viel überschüssige Schwefelsäure und ein Ueberschuss von Bichromat angewandt werden.

Aetzende, kohlensaure und essigsäure Alkalien, sowie Silberoxyd führen die gelben Diphenochinondiimonsalze zuerst in die grüne Salzreihe über und zersetzen dann momentan unter Abscheidung von Tetramethylbenzidin, das durch gefärbte Beimengungen verunreinigt ist.

Analyse des (rohen) Zersetzungsproducetes:

0.1539 g Sbst.: 16.4 ccm N (17°, 718 mm).

$C_{16}H_{20}N_2$. Ber. N 11.69. Gef. N 11.67.

Aus der alkalischen Mutterlauge erhielten wir, allerdings in ungeronneter Menge (ca. 10 pCt.), eine noch nicht genügend untersuchte Verbindung (Schmp. 168°), die saure und basische Eigenschaften besitzt. Nach Lauth wird bei der Zersetzung mit Alkali Wasserstoffperoxyd gebildet; wir halten, wie schon erwähnt, diese Angabe für irrtümlich, da es uns nicht gelungen ist, Wasserstoffperoxyd auch nur spurenweise aufzufinden.

Durch Reduction, z. B. mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung, wird das chinoide Oxydationsproduct glatt in reines Tetramethylbenzidin übergeführt.

Diphenochinon-N, N'-tetramethyldiimonium-bisulfat.

Während das gelbe Diimoniumchlorid in Folge seiner Zerfließlichkeit und Unbeständigkeit nicht zur Analyse gebracht werden konnte, gelang es, ein prachtvoll krystallisirendes, saures Sulfat zu isoliren. Leitet man in die Lösung von 1 g Tetramethylbenzidin in 10 ccm 30-prozentiger Schwefelsäure und 50 ccm 96-prozentigem Alkohol überschüssiges Chlor (oder auch salpetrige Säure) unter Kühlung langsam ein, so krystallisiert das in Alkohol unlösliche, schwefelsaure Salz in rothen Prismen aus, die im auffallenden Licht blau bis violett schillern. Da dieses Sulfat in Wasser überaus löslich ist, musste es mit Alkohol und Aether kurz gewaschen werden. Zur Analyse dienten auf Thon möglichst schnell abgepresste und ganz kurz im Vacuum über Schwefelsäure aufbewahrte Präparate. Die Elementaranalysen stimmten befriedigend für die Formel $(C_{16}H_{20}N_2)SO_4 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$; nur die Schwefelbestimmung ergab einen zu niedrigen Werth, vielleicht in Folge Eintritts von Wasser an Stelle eines Theiles der Schwefelsäure.

0.1920 g Sbst.: 0.2888 g CO₂, 0.0993 g H₂O. — 0.6913 g Sbst.: 1.0470 g CO₂, 0.3492 g H₂O. — 0.1398 g Sbst.: 7.4 ccm N (13.5°, 725 mm). — 0.3336 g Sbst.: 17.2 ccm N (12°, 727 mm). — 0.3676 g Sbst.: 0.3190 g BaSO₄.



Ber. C 40.82, H 5.57, N 5.97, S 13.64.

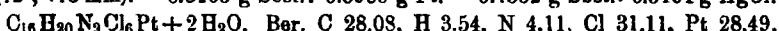
Gef. » 41.02, 41.31, » 5.79, 5.65, » 5.95, 5.85, » 11.92.

Das Sulfat ist noch unbeständiger als das grüne Chlorid; schon während des Abpressens auf Thon riecht es nach Formaldehyd, an der Luft zerfliesst es zu schwarzbraunen Tropfen. In Wasser löst es sich mit intensiv orangegelber Farbe.

Diphenochinon-N,N'-tetramethyldiimonium-chloroplatinat.

Das grüne Chlorid löst sich in verdünnter Salzsäure unter Bildung des gelben Chinondiimoniumchlorides auf, welches durch Platinchlorid sofort als Platindoppelsalz in Form krystallinischer Flocken gefällt wird, die aus feinen, dunkelvioletten Nadeln bestehen. Der Körper ist in Wasser und Alkohol sehr schwer, in verdünnter Salzsäure schwer löslich. Er ist leidlich beständig und wurde für die Analyse einen halben Tag lang im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.3490 g Sbst.: 0.3484 g CO₂, 0.1209 g H₂O. — 0.2101 g Sbst.: 7.4 ccm N (12°, 718 mm). — 0.3205 g Sbst.: 0.0906 g Pt. — 0.4332 g Sbst.: 0.5404 g AgCl.



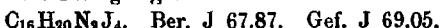
Ber. C 28.08, H 3.54, N 4.11, Cl 31.11, Pt 28.49.

Gef. » 27.23, » 3.87, » 3.92, • 30.84, » 28.27.

Diphenochinon-N,N'-tetramethyldiimonium-perjodid.

Das chinoide Derivat des Tetramethylbenzidins wirkt auf Jodwasserstoff oxydirend; bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure tritt lediglich freien Jod auf, in mässig saurer Lösung wird ein Perjodid des jodwasserstoffsauren Chinondiimoniums (der gelben Salzreihe) von der Formel C₁₆H₂N₂J₄ gefällt, während Tetramethylbenzidin in der Mutterlange bleibt. Man erhält das Perjodid durch Versetzen der Lösung des grünen Chlorids in 10-proc. Salzsäure mit Jodkalium in Form eines rothbraunen, flockig-amorphen Niederschlages. Die Analyse ergab einen etwas zu hohen Jodgehalt; in stärker saurer Flüssigkeit ist die Fällung leicht durch Jod erheblich verunreinigt.

0.3501 g Sbst : 0.4474 g AgJ.



Ber. J 67.87. Gef. J 69.05.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten dieses rothbraunen Perjodids gegen Wasser. Verdünnt man seine Suspension, wie man sie bei der Gewinnung erhält, stark mit Wasser, so verändert der Niederschlag, so bald eine bestimmte Verdünnung erreicht ist, plötzlich Aussehen und Zusammensetzung, indem er sich in schwarze, grün schillernde

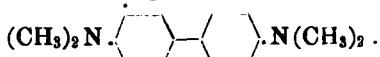
Flocken verwandelt. Das geänderte Perjodid gehört der Reihe des grünen Chlorids an; der Analyse zu Folge dürfte ein Jodatom durch Hydroxyl ersetzt worden sein. Damit steht in Einklang, dass die nicht angesäuerte Lösung des grünen Chlorids mit Jodkalium dasselbe schwarze Perjodid liefert.

0.2946 g Subst.: 0.3243 g AgJ.

$C_{16}H_{21}N_2OJ_3$. Ber. J 58.31. Gef. J 59.48.

Das rothbraune und das schwarze Perjodid entstehen auch aus mehr oder weniger angesäuerten Lösungen von Tetramethylbenzidin-chlorhydrat mit Jod; erstere Verbindung auch durch Vereinigung der Base mit Jod in Chloroform und anderen indifferenten Solventien. Beide Perjodide sind in Lösungsmitteln unlöslich oder nur unter Zersetzung löslich; mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff lässt sich ihnen Jod entziehen. Ueber Schwefelsäure lassen sie sich aufbewahren, ohne Zersetzung zu erleiden.

N,N'-Tetramethylbenzidin-monosulfosäure,



1. Bildung aus dem Chinonimmoniumsalz mit schwefliger Säure.

Das grüne Chlorid wird durch Schwefeldioxyd vorwiegend reducirt, daneben addirt sich dieses aber auch unter Bildung obiger Sulfo-säure. Wir erhielten sie beim Eintropfen der salzauren Lösung des Diphenochinontetramethyldiimoniumchlorides in Natriumsulfit, ferner beim Verreiben des grünen Chlorids mit gesättigter, wässriger, schwefliger Säure, in der besten Ausbeute aber, indem wir Schwefligsäure-gas über frisch dargestelltes, nur auf Thon abgepresstes, grünes Chlorid unter Umrühren leiteten. Dabei verwandelt es sich in einen Brei, den man mit wenig gesättigter Schwefeldioxydlösung vollends in Lösung bringt. Die Farbe verschwindet unter diesen Bedingungen nur langsam. Wir liessen die braungelbe Flüssigkeit über Nacht stehen, dann wurde sie verdünnt und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Das ausgeschiedene Tetramethylbenzidin schliesst leicht Natriumsalz der Sulfosäure ein; die Flüssigkeit muss deshalb aufgekocht und heiß von der Base abfiltrirt werden. Nach schwachem Ansäuern des Filtrates mit Essigsäure fiel beim Erkalten die Sulfosäure als fein krystallinisches Pulver aus (3.5 g aus 10 g Chlorid).

Zur Reinigung krystallisiert man die Tetramethylbenzidinsulfosäure aus heißer, verdünnter Essigsäure unter Zusatz von Thierkohle um. Man erhält sie so in farblosen, länglichen, sechsseitigen Blättchen.

Aus Alkohol, worin sie in der Hitze schwer, in der Kälte fast unlöslich ist, krystallisiert sie in zwei verschiedenen Formen; zuerst scheiden sich kleine Rhomboeder, bei weiterem Erkalten der Lösung Bündel von feinen Nadeln aus. Auch in heissem Wasser ist die Sulfosäure schwer, in kaltem so gut wie unlöslich. In Benzol, Chloroform, Aether ist sie nicht löslich. Schmp. 261.5° (unter Zersetzung).

0.1093 g Shst.: 8.6 ccm N (90, 720 mm). — 0.3022 g Sbst.: 0.2124 g BaSO₄¹⁾.



Ber. N 8.76, S 10.01.

Gef. » 8.98, » 9.65.

Auch das Natriumsalz der Sulfosäure krystallisiert in zwei verschiedenen Formen. Gewöhnlich bildet es anscheinend hexagonale Blättchen; kühlt man aber die heiss gesättigte Lösung des Natriumsalzes in mässig concentrirter Natronlauge schnell ab, so scheidet es sich (wenn keine Spur der beständigen Modification zugegen ist) in langen, biegsamen Haaren aus, die sich gewöhnlich nach einiger Zeit in die Blättchenform umwandeln.

Das Kalium- und Ammonium-Salz sind fettige, auch scheinbar hexagonale Blättchen; sie sind in kaltem Wasser schwerer löslich als das Natriumsalz.

2. Sulfurierung von *N,N'*-Tetramethylbenzidin.

Bei 8-stündigem Erhitzen der Base mit der dreifachen Menge ca. 12 procentiger, rauchender Schwefelsäure auf 160—170° entstand die nämliche Monosulfosäure, die sich als solche durch Schmelzpunkt (261°), Krystallform, Löslichkeit, ferner die charakteristischen Eigenschaften ihrer Salze zu erkennen gab.

Gewinnung des (symmetrischen) *N,N'*-Dimethylbenzidins.

Da es nicht gelang, Dimethylbenzidin aus Methylanilin analog der oben citirten Darstellung von Tetramethylbenzidin zu gewinnen, gingen wir vom Benzidin aus und bedienten uns, um in diesem zwei Wasserstoffatome zu schützen, und dann zu dem reinen, secundären Diamin zu kommen, der eleganten Hinsberg'schen²⁾ Methode. O. Hinsberg³⁾ hat bereits das Dibenzolsulfonbenzidin beschrieben und daraus mit Jodmethyl und Alkali das Dibenzolsulfondimethylbenzidin erhalten. Bei der Verarbeitung grösserer Mengen zogen wir

¹⁾ Für die Schwefelbestimmung wurde die Substanz durch Schmelzen mit Natriumperoxyd und Soda aufgeschlossen, da die Analyse nach Carius schwankende, zu niedrige Werthe ergab.

²⁾ Diese Berichte 23, 2962 [1890]. ³⁾ Ann. d. Chem. 272, 231 [1892].

die billigeren Derivate der *p*-Toluolsulfosäure vor und führten die Methylierung nach F. Ullmann¹⁾ mit Hilfe von Dimethylsulfat aus. Die Hydrolyse des Ditoluolsulfondimethylbenzidins mit Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur lieferte Dimethylbenzidin. Wir beschreiben im Folgenden nur die für seine Gewinnung erforderlichen Zwischenprodukte und behalten uns vor, noch über eine Reihe von Nebenproducten zu berichten, die wir beobachtet haben.

*N,N'-Di-p-toluolsulfon-benzidin*²⁾, (.C₈H₄.NH.SO₂.C₇H₇)₂.

In die Suspension von 92 g Benzidin in einem Liter Wasser wurden unter Erwärmung auf dem Wasserbade 286 g (3 Mol.) Toluolsulfochlorid während ca. 1½ Stunden eingetragen und dann unter fortgesetztem Erwärmen und Schütteln in etwa derselben Zeit 1 L 12-procentiger Natronlauge (6 Mol.-Gew. NaOH) in kleinen Portionen. Den entstandenen dünnen Brei von Natriumsalz säuert man mit Salzsäure stark an und filtrirt das gefällte Amid in der Hitze ab. Zur Reinigung löst man es in heißer verdünnter Natronlauge (ca. 9 L) und scheidet es mit überschüssiger Salzsäure wieder aus; Erhitzen der Flüssigkeit erleichtert das Abfiltriren des Niederschlages. Ausbeute 155—166 g (ca. 66 pCt. der Theorie).

Das Toluolsulfamid gleicht in seinen Löslichkeitseigenschaften dem entsprechenden Benzolsulfamid. Aus Aceton, in welchem es sich spielend löst, wird es durch Wasser in grossen Krystallblättern gefällt. Schmp. 243°³⁾.

0.2822 g Sbst.: 14.8 ccm N (22.5°, 722.5 mm).

C₂₆H₂₄O₄N₂S₂. Ber. N 5.70. Gef. N 5.63.

In concentrirter Schwefelsäure gelöst, gibt die Substanz (und ihr Dimethyllderivat) mit einer Spur von Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure, Eisenchlorid, Bichromat, Brom, eine tiefe braunrothe Färbung. Das Dibenzolsulfonbenzidin (und sein Dimethyllderivat) zeigt dieselbe Reaction und zwar mit intensiv carminrother Farbe, beim Verdünnen verschwindend.

N,N'-Di-p-toluolsulfon-N,N'-dimethylbenzidin,
[.C₈H₄.N(CH₃).SO₂.C₇H₇]₂.

Wir nahmen 164 g Ditoluolsulfonbenzidin in 2 L Aceton auf und fügten 1 L Wasser, dann 270 g 10-proc. Natronlauge (2 Mol.-Gew. NaOH)

¹⁾ Ann. d. Chem. 327, 110 [1903].

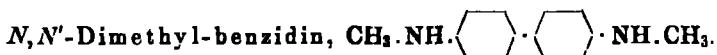
²⁾ C. Kuhn hat diese Verbindung in seiner Dissertation (Basel 1904 bei Nietzki) bereits angeführt (pag. 25).

³⁾ Den Schmelzpunkt des Dibenzolsulfonbenzidins finden wir bei 234.5°, den des Dimethyllderivats bei 189—190°, während Hinsberg angiebt: 232° bzw. 179—180°.

hinzu und brachten ausgeschiedenes Natriumsalz mit $2\frac{1}{2}$ L Wasser wieder in Lösung. Dann wurden 168 g Dimethylsulfat (das Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge), verdünnt mit Aceton, und 530 g Natronlauge abwechselnd in vielen Portionen unter Schütteln während etwa 5 Stunden eingetragen. Das ausgeschiedene, mit Wasser gewaschene Dimethylderivat war für die weitere Verarbeitung hinlänglich rein. Ausbeute theoretisch; für die Analyse krystallisierten wir es aus Eisessig um, worin es in der Hitze ziemlich schwer, kalt sehr schwer löslich ist. Sternförmige Aggregate zugespitzter Blättchen. Schmp. (unscharf) 235°, in den gewöhnlichen Solventien ist es unlöslich.

0.3851 g Sbst: 19.5 ccm N (22.5°, 722 mm).

$C_{28}H_{38}O_4N_2S_2$. Ber. N 5.39. Gef. N 5.42.



Das Product der Methylierung lösten wir in 5 Gewichtstheilen Schwefelsäure, fügten 0.7 Theile Wasser hinzu und erwärmen mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Die ansangs dunkelrothe Flüssigkeit hört bald auf zu tingiren und färbt sich undurchsichtig braun. Die Lösung wird stark verdünnt, vom ausfallenden Niederschlag, der aus Nebenproducten besteht, abfiltrirt, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdampfen eine braune, ölige Substanz, welche krySTALLINisch erstarrt und durch Aufnehmen in siedendem Ligroin (Sdp. 105—140°) gereinigt wird. Dabei bleibt ein Theil der Verunreinigung ungelöst; ein anderer Theil scheidet sich beim Erkalten der Lösung mit den ersten, gefärbten und schmierigen Anteilen aus. Filtrirt man hiervon rasch ab, so folgen schneeweisse Krystallisationen, aus federförmigen Aggregaten bestehend, die annähernd rein sind und durch Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol vollends gereinigt werden. Schmp. 74—76°.

0.2657 g Sbst.: 0.7713 g CO_2 , 0.1825 g H_2O . — 0.2398 g Sbst.: 29.7 ccm N (21°, 720 mm).

$C_{14}H_{16}N_2$. Ber. C 79.17, H 7.60, N 13.28.
Gef. » 79.17, » 7.68, » 13.84.

Dimethylbenzidin ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol schon in der Kälte sehr leicht, in kaltem Ligroin sehr schwer, in siedendem ziemlich schwer löslich. Beim Erkalten einer Lösung in viel stark verdünntem Alkohol bildet sich eine Trübung, die sich langsam in schöne, lange Nadeln umwandelt.

Das Sulfat des Dimethylbenzidins ist leicht löslich; die Lösung in verdünnter Schwefelsäure giebt mit Kaliumbichromat einen dunkel-

braunen Niederschlag, in starker schwefelsaurer Lösung fallen rothbraune Krystalle aus.

Bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln zeigt die dimethylirte Substanz sehr ähnliche Farbreactionen wie die tetramethylirte.

Chlorhydrat. Aus der Lösung von Dimethylbenzidin in wenig starker Salzsäure fällt auf Zusatz von Alkohol und Aether das Di-chlorhydrat in farblosen Nadeln vom Schmp. 149° aus. Im Vacuum über Schwefelsäure verliert das Salz Chlorwasserstoff. In Wasser ist es leicht löslich. Mit Platinchlorid giebt es einen schwer löslichen, krystallinischen Niederschlag von hellgelber Farbe.

0.2302 g Sbst.: 0.2328 g Ag Cl.

$C_{14}H_{18}N_2Cl_2$. Ber. Cl 24.87. Gef. Cl 25.00.

Grünes Oxydationsproduct des *N,N'*-Dimethyl-benzidins.

Aus der schwach salzauren Lösung des Dimethylbenzidins wird durch überschüssiges Eisenchlorid die chinoide Verbindung gefällt, die im Verhalten gegen Säuren und Alkalien, auch hinsichtlich der Krystallform, Löslichkeit und Unbeständigkeit dem Derivat des Tetramethylbenzidins völlig analog ist. Man erhält das Salz so in Form grüner Nadeln (Präp. für Anal. II). Aus neutraler oder essigsaurer Lösung aber als dunkelrothbraune, pulvrig Fällung (Präp. für Anal. I und III), die sich übrigens in Wasser ebenfalls mit grüner Farbe löst. Das Oxydationsproduct enthält im Gegensatz zur tetramethylirten Verbindung kein Krystallwasser, wenn wir annehmen, dass dem Molekül eine Hydroxylgruppe angehört; den Chlorgehalt fanden wir bei der nadeligen Modification zu hoch (vergl. das Derivat des Tetramethylbenzidins). Die Analysensubstanzen wurden auf Thon gut abgepresst und zwei Stunden im Vacuumexsiccator getrocknet.

I. 0.1398 g Sbst.: 13.7 ccm N (22°, 717 mm). — II. 0.2164 g 0.1252 g Ag Cl. — III. 0.2744 g Sbst.: 0.1510 g Ag Cl.

$C_{14}H_{17}ON_2Cl$. Ber. N 10.61, Cl 13.39.

Gef. I. • 10.45, II. » 14.30, III. Cl 13.54.

Dimethylbenzidin giebt in indifferenten Lösungen mit Brom einen hygroskopischen Niederschlag indigoblauer Flocken, der zur gelben Salzreihe gehört und annähernd die Zusammensetzung von Dihydro-bromid des Chinondiimins aufweist.

Diphenochinon-*N,N'*-dimethyldiimonium-chlorplatinat.

Aus der Lösung des grünen Chlorids in ca. 20-prozentiger Salzsäure krystallisiert auf Zusatz von Platinchlorid ein Salz in schönen, goldbraunen Prismen; beim Waschen mit Wasser färbt es sich

schwarz und wird im Exsiccator wieder braun. Die Analyse eines im Vacuum zur Constanz getrockneten Präparates stimmte für die Formel: $C_{14}H_{16}N_2Cl_6Pt + H_2O$.

0.1814 g Sbst.: 0.0554 g Pt.

$C_{14}H_{16}N_2Cl_6Pt + H_2O$. Ber. Pt 30.54. Gef. Pt 30.74.

Schwach saure Lösungen liefern mit Platinchlorid an Platin ärmere, dunkel gefärbte, pulvrige Ausscheidungen, die aus kugeligen Aggregaten bestehen.

593. W. Dilthey und E. Last: Berichtigungsnotiz.

(Eingegangen am 29. Juli 1904.)

Diese Berichte 37, 2639 [1904] haben wir angegeben, dass sich bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Oxalester β -Benzpinakolin bilde. Dies ist dahin zu berichtigen, dass reines Benzpinakon, Schmp. 186°, entsteht.

Berichtigung.

Jahrg. 37, Heft 13, S. 3111, 13 mm v. o. statt »188—139°« lies: »188—189°«.

