

Versuche, das Methylglyoxal auf anderem Wege bequemer herzustellen, hatten keinen Erfolg. Aus Dichlor-aceton gelang es überhaupt nicht, Methylglyoxal zu erhalten; das Verfahren von H. v. Pechmann<sup>1)</sup>, das vom Isonitroso-aceton ausgeht, liefert zu verdünnte Lösungen. Auch mit dem Verfahren von C. Harries und H. Türk<sup>1)</sup> machten wir keine guten Erfahrungen. Nach W. Denis<sup>1)</sup> erhält man zwar Methylglyoxal, aber in so geringer Ausbeute und so unrein, daß wir nach wiederholten Versuchen auf eine Reindarstellung auf diesem Wege verzichten mußten.

Bei einem Teil der obigen Versuche erfreute ich mich der geschickten Mitwirkung von Hrn. Dr. Neresheimer.

### 346. F. Kehrmann und St. Micewicz:

### Über die Ursache der blauen Farbe, welche in schwefelsauren Diphenylamin-Lösungen durch Salpetrigsäure und andere Oxydationsmittel hervorgerufen wird.

(Eingegangen am 12. August 1912)

#### Einleitung und theoretischer Teil.

Die allgemein bekannte blaue Diphenylamin-Reaktion scheint zum ersten Male von Merz und Weith<sup>2)</sup> beobachtet worden zu sein, welche darüber in einer Sitzung der Zürcher Chemischen Gesellschaft Mitteilung machten. E. Kopp<sup>3)</sup> gründete darauf seine kolorimetrische Methode zur Bestimmung der Salpetrigsäure in der technischen Schwefelsäure. Die genannten Autoren haben bereits beobachtet, daß außer Salpetrigsäure auch andere Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, CrO<sub>3</sub>, PbO<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub> usw., die Blaufärbung hervorrufen, wenn sie zu einer Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure hinzugesetzt werden. Über die Natur der blauen Substanz war bis vor kurzem so gut wie nichts bekannt, bis A. v. Baeyer<sup>4)</sup> die Ansicht aussprach, sie könne vielleicht durch die Bildung von Diphenylhydroxylamin hervorgerufen sein. Er vergleicht diesen noch hypothetischen Körper mit dem Triphenylcarbinol; ähnlich wie dieses als »halochrome« Substanz mit Säuren farbige (gelbe) Salze zu geben im Stande sei, könnte das an sich farblose, jedoch halochrome Diphe-

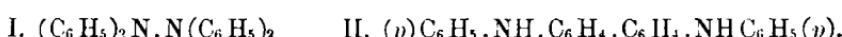
<sup>1)</sup> a. a. O.      <sup>2)</sup> B. 5, 283 [1872].      <sup>3)</sup> B. 5, 284 [1872].

<sup>4)</sup> B. 38, 583 und 584 [1905]. Die Theorie Baeyers von der Halochromie ist seidem wiederholt mißverstanden worden, so kürzlich noch von Ludwig Kalb, B. 45, 2140 [1912].

nylhydroxylamin mit Säuren blaue Salze liefern. v. Baeyer knüpfte an diese Erwägung weitergehende Spekulationen über die Natur der Onium-Körper, die sich ebenfalls nicht bestätigt haben; seine Erörterungen haben jedoch den Anstoß zu den wichtigen Arbeiten H. Wielands<sup>1)</sup> und seiner Schüler über die Oxydation des Diphenylamins gegeben, auf die wir weiter unten zurückkommen.

Wie Chattaway und Ingle<sup>2)</sup> im Jahre 1895 fanden, entsteht als erstes beständiges Oxydationsprodukt des Diphenylamins das Tetraphenyl-hydrazin (Formel I), falls Säuren ausgeschlossen werden. Sie erhielten den Körper durch Behandlung von Diphenylamin-natrium mit Jod.

Läßt man rauchende Schwefelsäure in der Wärme auf Diphenylamin einwirken, so entstehen, wie Dahl & Co.<sup>3)</sup> fanden, außer wasserlöslichen Sulfosäuren zwei darin unlösliche Substanzen, welche von Kadiera<sup>4)</sup> näher studiert worden sind. Dieser stellte fest, daß der schwefelfreie Diphenyl-benzidin (Formel II), der andere sein Sulfon ist.



Die Konstitution des Diphenyl-benzidins hat er durch seine Synthese aus Benzidin und *o*-Chlor-benzoësäure bei Gegenwart von metallischen Kupfer nach der Methode von Ullmann und Goldberg<sup>5)</sup> bewiesen. Hierbei entsteht zunächst die Dicarbonsäure, welche unter Verlust von  $2CO_2$  Diphenyl-benzidin liefert.

Die Arbeiten Wielands und seiner Schüler<sup>6)</sup> hatten zunächst die Darstellung des von v. Baeyer vermuteten Diphenyl-hydroxylamins zum Ziele. Während dieses erst später erreicht wurde<sup>7)</sup>, wurden vorher eine Anzahl interessanter Beobachtungen gemacht, mit denen wir uns im Folgenden etwas eingehender zu beschäftigen haben werden. Wir wollen daher diese Beobachtungen und die von den Autoren daran geknüpften Schlußfolgerungen zunächst hier anführen.

Durch Oxydation von Diphenylamin oder Di-*p*-tolylamin, gelöst in trocknem Aceton oder Benzol mit gepulvertem Kaliumpermanganat oder Bleisuperoxyd, erhielten sie zunächst das schon von Chattaway und Ingle beschriebene Tetraphenyl-hydrazin und dann das Tetra-*p*-tolylhydrazin in guter Ausbeute. Beide Substanzen waren dadurch leicht zugänglich geworden.

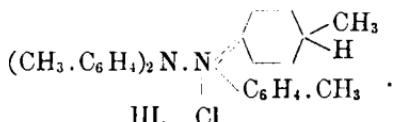
<sup>1)</sup> B. 39, 1499, 3036, 4260 [1906]; 41, 3478, 3498, 3507 [1908]; 43, 3260 [1910]; 45, 494 [1912]; A. 381, 206.

<sup>2)</sup> Soc. 67, 1090 [1895].      <sup>3)</sup> D. R.-P. 106511. Friedl. 5, 434.

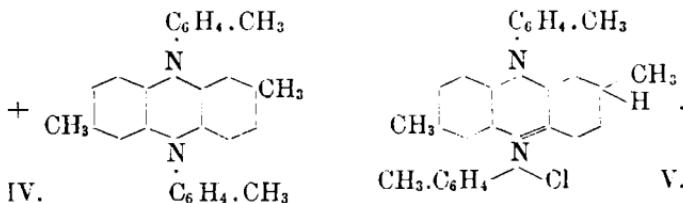
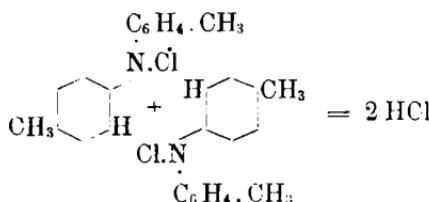
<sup>4)</sup> B. 38, 3575 [1905].      <sup>5)</sup> B. 36, 2383 [1903].

<sup>6)</sup> Vergl. Fußnote 1.      <sup>7)</sup> B. 45, 494 [1912].

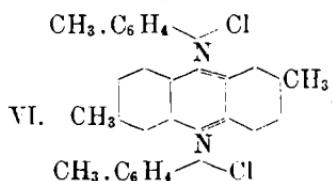
Säuren wirken auf diese Hydrazin-Derivate energisch verändernd ein unter Bildung verschiedener salzartiger, farbiger Substanzen, in Betreff von deren Natur und Bildungsmechanismus sie im Verlauf ihrer Untersuchungen zu bestimmten Vorstellungen gelangt sind. Nach ihrer Ansicht soll beispielsweise bei der Einwirkung von Salzsäure auf Tetratolyl-hydrazin zunächst ein violettes, salzartiges, chinoides Produkt entstehen, dem folgende Konstitution (Formel III) zugeschrieben wird:



Dieser sehr unbeständige Körper soll leicht in gleiche Moleküle Di-*p*-tolylamin und Di-*p*-tolyl-chloramin zerfallen, wie aus seiner Formel ohne weiteres abgelesen werden kann. Zwei Moleküle des Chloramins sollen sich unter Abspaltung von Salzsäure zu Di-*p*-tolyl-dihydro-tolazin kondensieren, entsprechend nachstehendem Schema (Formel IV):



Dieser hellgelbe Körper soll seiterseits Salzsäure addieren unter Bildung eines grünen, chinoiden, salzartigen Additionsproduktes der Formel V. Durch Oxydationsmittel kann das grüne Salz in die entsprechende Perazonium-Verbindung (Formel VI) übergeführt werden.



Tetraphenyl-hydrazin soll mit Säuren in entsprechender Weise umgelagert werden, wobei als Endprodukt Diphenyl-dihydrophenazin resp. dessen Oxydationsprodukt erhalten werden soll.

Speziell bei der Einwirkung von Salzsäure oder Phosphoroxychlorid auf Tetratolyl-hydrazin spielt sich noch eine zweite Reaktion ab, welche infolge chlorierender Wirkung des Ditolyl-chlor amins zu einem Dichlor-Derivat des Ditolyl-dihydro-tolazins führt. Natriumamalgam verwandelt dieses in das chlorfreie Produkt.

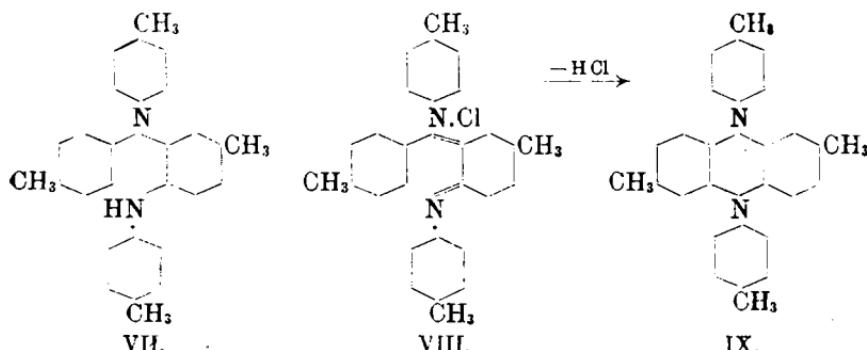
Durch halbstündiges Kochen von Tetraphenyl-hydrazin in Toluol-Lösung erhielt Wieland neben anderen Produkten eine gelbliche, undeutlich krystallisierte Substanz, welche er als Diphenyl-dihydro-phenazin anspricht, obgleich deren Molekulargewichts-Bestimmung die 3-fache Zahl ergab und sich der Körper in konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart von Oxydationsmitteln mit blauer Farbe löst, während die Lösung des höheren Homologen, des Ditolyl-dihydro-tolazins, in derselben Säure orangefarbt ist. Dieses vermeintliche Diphenyl-dihydro phenazin resp. dessen Oxydationsprodukt, das Diphenyl-perazonium-sulfat, soll der Träger der blauen Diphenylamin-Reaktion sein. Es darf schließlich nicht unerwähnt bleiben, daß Wieland selbst festgestellt hat, daß aus Tetraphenyl-hydrazin und konzentrierter Schwefelsäure leicht Diphenyl-benzidin entsteht, und daß dieses durch Oxydationsmittel blau gefärbt wird.

Bei der Lektüre der vorstehend dem hauptsächlichen Inhalt nach wiedergegebenen Mitteilungen sind einige Bedenken darüber entstanden, ob die beobachteten Vorgänge in allen Fällen theoretisch richtig interpretiert sein möchten. In manchen Fällen wenigstens schien eine andere Erklärungsweise, die sich auf wohlbekannte Analogien stützen konnte, weit nabeliegender. Berücksichtigt man zunächst, daß im Diphenylamin resp. im Tetraphenyl-hydrazin die *para*-Stellen zum Stickstoff frei sind, so ist a priori unwahrscheinlich, daß, wie Wieland annimmt, beide Aryl-hydrazine durch Schwefelsäure in gleicher Weise umgelagert würden. Untersuchungen von Jacobson<sup>1)</sup> haben bekanntlich gezeigt, daß diejenigen symmetrischen Diaryl-hydrazine, welche in der *para*-Stellung durch Halogene oder Alkyle substituiert sind, im allgemeinen nicht der Benzidin-Umlagerung (d. h. einer typischen *para*-Kondensation), sondern der sogenannten Semidin-Umwandlung, welche eine *ortho*-Kondensation sein kann, unterliegen. Danach muß aus Tetraphenyl-hydrazin hauptsächlich Diphe-

---

<sup>1)</sup> P. Jacobson und W. Fischer, B. 25, 992 [1892]; 26, 681, 688, 691 [1893]; 27, 2700 [1894].

nyl-benzidiu entstehen, während aus Tetratolyl-hydrazin als erstes Einwirkungsprodukt der Säure ein Semidin der Formel VII gebildet würde.



Dieses würde durch Oxydation, wobei als Oxydationsmittel Tetratolyl-hydrazin in Anspruch genommen würde und zu Ditolylamin reduziert würde, in ein violett gefärbtes *o*-Indamin (Formel VIII) übergehen. Unter Selbstreduktion und gleichzeitiger Ringschließung entstände hieraus, genau wie aus Toluylen-Blau das Leuko-toluylen-Rot entsteht<sup>1)</sup>, das entsprechende Azin, d. h. Ditolyl-dihydro-tolazin (Formel IX) unter Abspaltung von Salzsäure.

Während man demnach die Bildung des Azin-Derivates aus Tetratolylhydrazin in Anlehnung an gut studierte Analogie-Fälle leicht erklären kann, ohne zu den von Wieland benutzten Hypothesen seine Zuflucht zu nehmen und ohne mit den Tatsachen in Widerspruch zu geraten, stößt die Annahme, daß die Umwandlung des Tetraphenyl-hydrazins in gleicher Weise verlaufe, auf Bedenken, die durch die Resultate Wielands nicht widergelegt werden. Denn wenn, wie oben betont, das hauptsächliche erste Einwirkungsprodukt der konzentrierten Schwefelsäure auf Tetraphenyl-hydrazin das Diphenyl-benzidin ist, so kann aus diesem nachträglich in keiner Weise Diphenyl-dihydro-phenazin usw. entstehen. In der Tat hat Wieland garnicht nachgewiesen, daß sein vermeintliches Diphenyl-dihydro-phenazin, welches er bei Abwesenheit von Säure dargestellt hat, auch bei Gegenwart von Schwefelsäure aus Tetraphenyl-hydrazin entsteht, und ferner lassen es dessen Eigenschaften als in hohem Grade unwahrscheinlich erscheinen, daß hier ein Phenazin-Derivat vorliegt, während, wie auch unsere Versuche bestätigt haben, das Produkt aus Tetratolyl-hydrazin das auch von Wieland als solches richtig erkannte Azin-Derivat ist.

<sup>1)</sup> O. N. Witt, B. 12, 931 [1879].

Die vorstehend mitgeteilten Bedenken und Überlegungen und noch einige andere, auf welche wir weiterhin zu sprechen kommen, haben uns veranlaßt, die Oxydation des Diphenylamins und seines Homologen in saurer Lösung von neuem zu studieren. Dabei hat sich gezeigt, daß Wieland und seine Schüler sich in einigen wesentlichen Punkten geirrt haben, und daß die Reaktionen im allgemeinen so verlaufen, wie wir es vorausgesehen hatten.

### Experimenteller Teil.

#### I. Oxydation des Di-*p*-tolylamins.

Wieland hat das Ditolyl-dihydro-tolazin nach einem umständlichen Verfahren erhalten, welches nur sehr mangelhafte Ausbeuten liefert. Wir haben gefunden, daß man den Körper, resp. sein Oxydationsprodukt, direkt aus Ditolylamin in einer Operation darstellen kann, wenn man wie folgt verfährt.

Je 2 g werden in 15 ccm Eisessig gelöst und hierzu die frisch bereitete Auflösung von je 1.2 g Natriumbichromat in ganz wenig Wasser, welche noch mit 10 ccm Eisessig vermischt worden war, unter Umschütteln hinzugefügt. Die erhaltene dunkelgrüne Lösung wird sofort mit dem doppelten bis dreifachen Volumen 30-prozentiger Salzsäure versetzt und zur Entfernung etwa unangegriffenen Ditolylamins mit Äther wiederholt ausgeschüttelt, wobei auch etwas des grünen Körpers in den Äther mit übergeht. Man schüttelt deswegen den ätherischen Extrakt mit ziemlich viel Wasser aus, vereinigt diese wäßrige Lösung mit der Hauptlösung, gießt alles zusammen in eine große Porzellanschale und versetzt mit festem Kochsalz im Überschuß. Nach 12 stündigem Stehen hat sich eine reichliche Krystallisation langer grüner Nadeln gebildet, welche abgesaugt und mit Kochsalzlösung abgewaschen werden. Zur Reinigung zieht man die Produkte mehrerer Oxydationen mit Wasser von Zimmertemperatur so oft aus, als sich der Auszug noch deutlich grün färbt, filtriert durch große Faltenfilter<sup>1)</sup> und versetzt das klare grüne Filtrat mit ziemlich viel konzentrierter Salzsäure, wobei sich das grüne Salz des Azins in glänzenden, flachen Nadeln ausscheidet und abgesaugt wird. Die Ausbeute an lufttrocknem Salz betrug bis 65% der Theorie. Wie ein direkter Vergleich der Eigenschaften bewies, ist das so erhaltene Salz völlig identisch mit einem nach Wieland durch Einwirkung ätherischer Salzsäure auf Ditolyl-dihydro-tolazin erhaltenen Präparat.

<sup>1)</sup> wobei diese durch sich ausscheidendes Dihydroazin bald verstopft werden, weil schon Papier hier reduzierend wirkt.

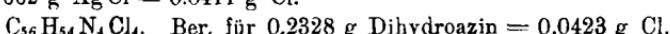
Bezüglich der chemischen Natur dieses Salzes sind wir jedoch zu einer anderen Auffassung gelangt, als sein Entdecker. Während dieser glaubt, daß das grüne Salz durch Addition von Salzsäure an das Tolazin-Derivat entstehe, welches dabei eine eigentümliche, ziemlich ohue Analogie dastehende, chinoide Umlagerung erleide, haben wir sicher festgestellt, daß hiervon nicht die Rede sein kann. Das grüne Salz ist vielmehr ein Oxydations-Produkt des Dihydrotolazins und zwar ein typisches Chinhydrion-Salz aus gleichen Molekülen Dihydroazin und Perazonium-Körper. Es hat, aus wäßriger Lösung mit starker Salzsäure gefällt und über Natronkalk bei Zimmertemperatur bis zu konstantem Gewicht getrocknet, die Zusammensetzung 1 Perazoniumdichlorid + 1 Dihydroazin-dichlorhydrat. Durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser werden die zwei Moleküle locker gebundener Salzsäure entfernt und das normale Salz 1 Perazoniumdichlorid + 1 Dihydroazin erhalten. Das aus wäßriger Lösung mit verdünnter Salpetersäure oder Nitraten ausfallende, sehr schwer lösliche Nitrat hat direkt die normale Zusammensetzung, womit übrigens Wielands Analyse in Übereinstimmung ist.

Im Aussehen zeigen die grünen Salze große Ähnlichkeit mit den Chinhydronsalzen des Pheuazoniums<sup>1)</sup>; auch diese letzteren sind recht wasserbeständig und geben ganz ähnlich gefärbte Lösungen.

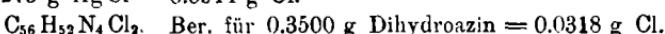
Die Überführung dieser halbchinoiden Salze in die holochinoiden Produkte begegnet großen Schwierigkeiten. Letztere sind zweifels-ohne in mit überschüssigem Eisenchlorid versetzten wäßrigen Lösungen enthalten, denn mit  $H_2PtCl_6$  erhält man daraus ein dunkelbraunes, normal zusammengesetztes Perazonium-Platin-doppelsalz. Aus-salzen mit Natriumchlorid dagegen bildet das Chinhydrionsalz zurück. Offenbar ist in der Lösung ein Gleichgewicht zwischen Chinhydrion, holochinoidem Salz,  $FeCl_2$  und  $FeCl_3$  vorhanden.

Die Analyse der vorstehend erwähnten beiden Chloride wurde in der Weise ausgeführt, daß sie nach Erreichung konstanten Gewichts in wenig Wasser gelöst und nach Zusatz von einigen Tropfen Alkohol und der nötigen Menge Natriumcarbonat so lange auf dem Wasserbade erwärmt wurden, bis unter Ausscheidung des Dihydroazins Entfärbung eingetreten war. Dann wurde durch einen Gooch-Tiegel filtriert, die Base bei  $110^\circ$  getrocknet und im Filtrat das Chlor in bekannter Weise als Chlorsilber bestimmt.

I. Analyse des sauren Salzes: 0.2705 g ergaben 0.2328 g Dihydroazin und 0.1662 g  $AgCl = 0.0411$  g Cl.



II. Analyse des normalen Salzes: 0.3869 g ergaben 0.3500 g Dihydroazin und 0.1273 g  $AgCl = 0.0314$  g Cl.



<sup>1)</sup> A. 332, 71 [1902].

Zur Darstellung des normalen Salzes wurde 1 g saures Salz in der eben nötigen Menge Wasser bei 40° gelöst, wobei sich etwas Dihydroazin abschied, und sofort durch ein Saugfilter abgenutscht. Das Filtrat erstarrte zu einem dicken Brei eines neuen Salzes, welches nach dem Abkühlen auf 0° abgesaugt und mit einigen Tropfen Eiswasser gewaschen wurde. Seine Analyse ist vorstehend mitgeteilt.

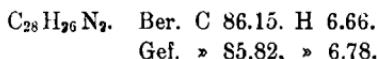
Der Nachweis, daß es sich um ein halbchinoides Salz handelt, wurde wie folgt erbracht. Eine abgewogene Menge, ca. 0.2—0.25 g, wurde in Wasser gelöst, mit 25 ccm einer mit Jod gestellten salzauren Zinnchlorür-Lösung, enthaltend ca. 5.2 g krystallisiertes Zinnchlorür im Liter, versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Zunächst scheidet sich ein Zinnchlorür-Doppelsalz als dunkelbrauner, flockiger Niederschlag aus, welcher bei fortgesetztem Erwärmen auf 50—60° immer heller wird und sich völlig in das Dihydroazin verwandelt. Sobald dessen Farbe sich nicht weiter ändert, wird filtriert und das Filtrat zurücktitriert.

0.2250 g verbrauchten 0.0737 g Zinnchlorür + 2 H<sub>2</sub>O anstatt 0.0602 g. Der etwas zu große Verbrauch erklärt sich durch nicht zu vermeidende teilweise Luftoxydation.

Qualitativ läßt sich die Tatsache, daß die grünen Salze aus dem Dihydroazin durch Oxydation entstehen, ebenfalls leicht nachweisen. Gleiche Mengen fein zerriebenen Dihydroazins wurden in gleich großen Reagensgläsern mit gleichen Mengen konzentrierter Salzsäure übergossen, in welch letzterer in einem Falle etwas Zinnchlorür aufgelöst war. Nach 24-stündigem Stehen in Berührung mit Luft hatte sich der Inhalt des einen Reagensglases tief dunkelgrün gefärbt, während der andere vollkommen farblos geblieben war.

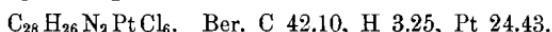
Löst man ferner Dihydroazin kalt in konzentrierter Schwefelsäure und verdünnt dann sofort mit Wasser, so scheidet sich viel Dihydroazin aus; läßt man aber längere Zeit an der Luft stehen, so erhält man mit Wasser eine klare, grüne Auflösung. Es ist demnach sicher, daß Wielands Methode der Darstellung des Chlorids durch Einwirkung ätherischer Salzsäure auf das Azin auf Oxydation durch den Luftsauerstoff beruht, wobei der Äther vielleicht übertragend wirken mag.

Um ganz sicher zu sein, daß das von uns erhaltene Ditolyl-dihydrotolazin mit dem Wielandschen identisch ist, haben wir beide Präparate genau mit einander verglichen. Sie zeigen denselben Schmelzpunkt, dasselbe Verhalten gegen Säuren und Lösungsmittel und gleiche Krystallform. Unser Präparat gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:



Zur Darstellung des holochinoiden Platin-Doppelsalzes wurden ungefähr 0.3 g saures Chinhydronsalz in der eben ausreichenden Menge Wasser kalt gelöst, mit einer klar filtrierten, wäßrigen, etwas Salzsäure ent-

haltenden, ziemlich konzentrierten Eisenchlorid-Lösung in bedeutendem Überschuß versetzt und dann mit Platinchlorwasserstoffsäure gefällt. Der sofort entstehende, dunkelbraune, krystallinische Niederschlag des Doppelsalzes wurde abgesaugt, mit schwach salzaurem Wasser gewaschen und im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.



Gef. » 42.75, » 3.72, » 24.77.

## II. Oxydation des Diphenylamins.

### a) Durch Persulfat in Eisessig-Lösung bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure.

Hierbei entsteht hauptsächlich das Chinhydron-Sulfat des Diphenyl-benzidins, welches durch überschüssiges Persulfat oder besser durch Chromsäure und Schwefelsäure zum holochinoiden Salz oxydiert wird.

Je 0.5 g Diphenylamin wurden in 20 ccm Eisessig und 1 ccm Schwefelsäure gelöst, mit 0.8 g feingepulvertem Kaliumpersulfat versetzt und während einer Stunde geschüttelt. Die Flüssigkeit färbt sich rasch tief und rein blau, wird aber bald mißfarbig und scheidet einen mikrokristallinischen, dunkelolivgrünen Niederschlag ab. Dieser ist mit dem weiter unten erwähnten halbchinoiden Oxydationsprodukt des Diphenyl-benzidins resp. mit dessen Sulfat identisch.

Versetzt man mit mehr Persulfat und schüttelt längere Zeit, so geht der Niederschlag schließlich wieder großenteils mit tiefblauer Farbe unter Oxydation zum holochinoiden Salz in Lösung. Glatter gelingt diese Oxydation, wenn man ihn absaugt, mit Wasser wäscht, in 20 ccm Eisessig und 4—5 ccm Schwefelsäure suspendiert und nun tropfenweise unter Schütteln so lange eine Lösung von 0.25 g Natriumbichromat in 1 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig zusetzt, bis fast alles mit tiefblauer Farbe in Lösung gegangen ist. Überschüssige Chromsäure ist zu vermeiden, da sonst das unlösliche holochinoide Bichromat ausfällt. Verdünnt man die blaue Lösung mit Wasser, etwa der 5-fachen Menge, und filtriert sofort in wäßrige Platinchlorwasserstoffsäure, so erhält man das weiter unten beschriebene, aus Diphenylbenzidin dargestellte Platindoppelsalz der holochinoiden Oxydationsstufe.

### b) Durch Natriumnitrit in konzentriert-schwefelsaurer Lösung.

Wir haben diese Reaktion näher studiert, um auch hier womöglich die Ursache der Blaufärbung aufzufinden. Nach unseren Resultaten ist es sicher, daß auch hier die Bildung von Diphenyl-benzidin allein in Betracht kommen kann, welches jedenfalls durch Um-

lagerung zunächst entstandenen Tetraphenyl-hydrazins gebildet wird. Aus dem Diphenylbenzidin bildet sich dann beim Eingießen der Reaktionsmasse in Wasser, bei Gegenwart einer genügenden Menge regenerierter oder überschüssig angewandter Salpetrigsäure, sein gelblich-weißes Dinitrosamin, welches leicht isoliert und mit aus reinem Diphenylbenzidin dargestelltem identifiziert werden konnte. Zum Teil lagert sich dieses Nitrosamin in die im Kern substituierte Nitroso-Base des Diphenyl-benzidins um, welche ebenfalls isoliert und identifiziert werden konnte.

10 g Diphenylamin wurden in 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit 8 1/2 g gepulvertem Natriumnitrit portionsweise unter Rühren versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich schnell tiefblau. Nach dem Eintragen des Nitrits wurde die Lösung auf zerkleinertes Eis gegossen, der olivengrüne Niederschlag, der aus einem Gemisch von Diphenyl-benzidin-dinitrosamin, Dinitroso-diphenyl-benzidin und dem halbchinoiden Sulfat des Oxydationsprodukts des Diphenyl-benzidins besteht, abgesaugt, mit Wasser, mit verdünnter Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen und dann bei höchstens 100° getrocknet. Nun wurde fein zerrieben und bei Zimmertemperatur mit Äther wiederholt ausgezogen. Der Auszug, auf die Hälfte bis ein Drittel eingeengt, schied ein Gemisch der beiden Nitrosokörper in geringer Menge aus; das Filtrat dieser Ausscheidung, nochmals auf die Hälfte konzentriert, gab in 24 Stunden eine reichliche, körnig-kristallinische Ausscheidung von fast reinem, gelblich-weißem Dinitrosoamin. Eine im Exsiccator getrocknete Probe davon gab die folgenden Zahlen:



In konzentrierter, kalter Schwefelsäure löst sich der Körper unter Gasentwicklung, wahrscheinlich Stickstoffoxyd, mit der gleichen blauen Farbe, wie das Oxydationsprodukt des Diphenyl-benzidins, welches hierbei in der Tat entsteht. Verdünnt man diese Lösung mit Eis, so bleibt sie blau. Diese Unfähigkeit des Dinitrosamins, in konzentriert-schwefelsaurer Lösung zu existieren, beweist, daß sich diese Substanz aus vorhandenem Diphenyl-benzidin erst während des Verdünnens mit Wasser gebildet haben kann. Es muß also ein Teil des Diphenyl-benzidins in unoxydiertem Zustande in der blauen, schwefelsauren Lösung vorhanden gewesen sein. Daher kommt es auch, daß die ursprüngliche Lösung auf Eiszusatz die blaue Farbe verliert; es scheidet sich eben das unlösliche, dunkelgrüne, teilchinoide Sulfat aus.

Der nach dem Ausziehen mit Äther verbiegene, darin kaum lösliche Rückstand wurde mit siedendem Xylol ausgezogen. Die orangefarbenen Auszüge schieden nach dem Erkalten gelblichrote Körnchen ab, die sämtliche Reaktionen des weiter unten beschriebenen Dinitroso-diphenyl-benzidins zeigten. Der Zersetzungspunkt lag bei ungefähr 290°. Die Stickstoffbestimmung ergab nach dem Trocknen bei 110°:

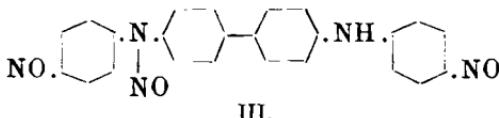
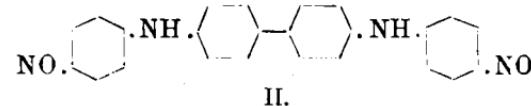
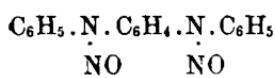


Dem Nitrosokörper ist bisweilen Diphenyl-benzidin beigemengt, welches sich durch Umkristallisieren nur schwierig davon trennen läßt.

### III. Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenyl-benzidin. Dinitrosoamin des Diphenyl-benzidins (Formel I).

Wir stellten uns die Verbindung nach den Angaben von Kadiera dar und kristallisierten wiederholt aus siedendem Toluol um. Je 0.1—0.2 g wurden in Eisessig und einem Tröpfen Schwefelsäure gelöst, mit der theoretischen Menge Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser, vermischt und nach 10 Minuten mit Wasser gefällt. Gelblichweiße, mikroskopische Nadelchen vom Schmp. 124°, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig. Das Verhalten zu konzentrierter Schwefelsäure ist oben beschrieben.

Erwärmte man die mit Nitrit versetzte Lösung, anstatt mit Wasser zu fällen, einige Zeit auf dem siedenden Wasserbade, so färbt sie sich gelblichrot und beginnt schon in der Wärme, braunrote Körnchen vom Dinitroso-diphenylbenzidin (Formel II) auszu-

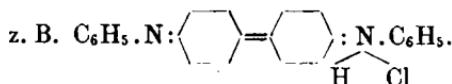


scheiden, die nach dem Erkalten abfiltriert wurden. In Wasser unlöslich, in organischen Lösungsmitteln mit orangeroter Farbe schwer löslich, löst sich der Körper leicht in konzentrierter Schwefelsäure mit violettröter Farbe und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert aus. Bei Anwendung überschüssigen Nitrits wurde einmal statt des Dinitrokörpers sein Mononitrosamin (Formel III) erhalten.



### IV. Oxydation des Diphenyl-benzidins mit Eisenchlorid und mit Chromsäure.

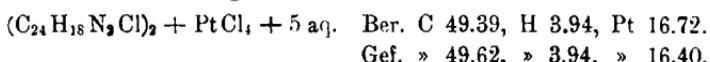
Chinonimmonium-Salze des Diphenyl-benzidins,



Versetzt man eine Lösung von Diphenyl-benzidin in schwefelsäurehaltigem Eisessig mit Eisenchlorid, so entsteht sofort ein dunkel-

grüner, unlöslicher, feinkristallinischer Niederschlag<sup>1)</sup>). Er ist ein teilchinoides Salz und kann nicht durch Eisenchlorid, wohl aber durch Chromsäure zum tiefblauen, holochinoiden Salz weiter oxydiert werden.

Zur Darstellung des letzteren wurden 0.5 g Diphenyl-benzidin in 30 ccm Eisessig und 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit einer frisch dargestellten Auflösung von 0.22 g Natriumdichromat in ganz wenig Wasser und 10 ccm Eisessig versetzt. Die sofort entstandene, undurchsichtige, tiefblaue Lösung wurde mit 200 ccm Wasser verdünnt und sogleich durch ein gutes Faltenfilter in verdünnte, wäßrige Platinchlorwasserstoffsäure hineinfiltriert. Das Chloroplatinat der Chinonimonium-Verbindung fiel als dunkelvioletter, feinkristallinischer Niederschlag aus, der, sogleich abgesaugt, während des Trocknens im Vakuumexsiccator über Natronkalk eine dunkelgrüne Farbe annimmt. Die Analyse ergab, daß das Salz einer einsäurig funktionierenden Base vorlag.



Die verdünnten, blauen, sauren, wäßrigen Lösungen der Imonium-Salze des Diphenyl-benzidins sind sehr zersetzblich und entfärbten sich innerhalb Bruchteilen einer Stunde völlig unter Ausscheidung schwarzer Flocken. Will man daher einigermaßen reines Chloroplatinat erhalten, ist sehr rasches Arbeiten unerlässlich.

#### Schlußbemerkungen.

Nach vorstehenden Resultaten unterliegt es für uns keinem Zweifel mehr, daß die Ursache der blauen Farbe, welche durch Oxydationsmittel in schwefelsauren Diphenylamin-Lösungen hervorgerufen wird, die Imonium-Salze des Diphenyl-benzidins sind. Ist teilchinoides Salz vorhanden, so ist die Nuance etwas grünstichig, während holochinoides Salz eine tiefblaue Lösung mit einem kaum merklichen Stich ins Violette gibt.

Woher es kommt, daß der von Wieland für Diphenyl-dihydrophenazin gebaltene Körper ebenfalls mit Schwefelsäure und Oxydationsmitteln eine blaue Lösung gibt, vermögen wir noch nicht zu sagen. Ganz sicher ist es aber, daß dieser Körper kein Diphenyl-dihydrophenazin und überhaupt sicher gar kein Phenazin-Derivat ist. Seine Eigenschaften schließen die Zugehörigkeit zu dieser Körperklasse aus. Vielleicht gelingt es später, seine wahre Natur aufzuklären. Diphenyl-dihydro-phenazin muß sehr große Ähnlichkeit mit dem Di-p-tolyl-dihydro-tolazin zeigen, insbesondere sich in konzentrierter Schwefelsäure orangefarben auflösen und in Wasser leicht lösliche, teilchinoide oder vielleicht auch holochinoide Perazonium-Sulfate und chloride geben.

---

<sup>1)</sup> Diese Reaktion ist schon von Kadiera beobachtet worden.

Leider sind unsere bisherigen Versuche, das Diphenyl-dihydrophenazin auf dem Wege einwandfreier Synthese darzustellen, gescheitert; sollte einem anderen Fachgenossen dessen Darstellung gelingen, so würden wir dieses mit Freuden begrüßen.

Lausanne, 8. August 1912, Org. Lab. der Universität.

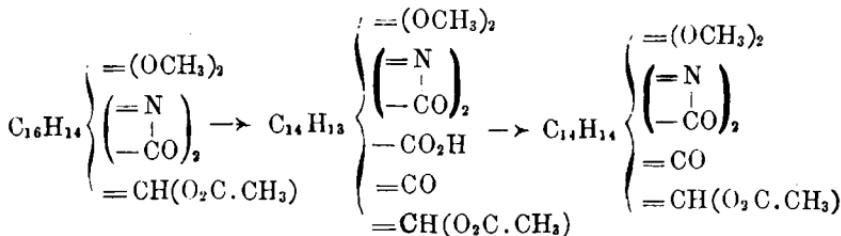
**347. Hermann Leuchs und George Peirce: Abbau des Brucins zu einer Curbin genannten Base.**

(**XV. Mitteilung über Strychnos-Alkaloide.**)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. August 1912.)

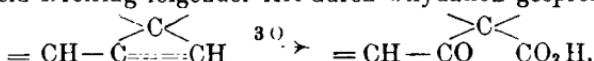
Die zuletzt beschriebenen Abbauprodukte des Brucins<sup>1)</sup> waren eine Säure  $C_{23}H_{24}O_9N_2$ , die aus Acetyl-brucinolon,  $C_{23}H_{24}O_6N_2$ , durch eine Permanganat-Oxydation dargestellt worden war, und die wir als Acetyl-brucinolonsäure bezeichnen wollen, ferner ein neutraler Körper  $C_{22}H_{24}O_7N_2$ , der aus dieser Säure durch Abspaltung von einem Molekül Kohlendioxyd entstanden war. Die vorläufige theoretische Erklärung der dabei sich abspielenden chemischen Vorgänge geht aus folgendem Schema hervor:



Acetyl-brucinolon      Acetyl-brucinolonsäure      Körper  $C_{22}H_{24}O_7N_2$ .

Danach müßte die neue Säure, die durch Aufnahme von 3 Atomen Sauerstoff gebildet wird, eine Ketosäure sein, wofür auch der positive Ausfall der Eisenchlorid-Reaktion spricht. Es fragt sich nun, ob die Anwesenheit der Ketogruppe in einer Beziehung zu der leichten Abspaltbarkeit von einem Molekül Kohlendioxyd stände, die bei der Säure zu beobachten ist.

Ein derartiger Einfluß könnte aber nur bestehen, wenn sich Carboxyl- und Ketogruppe in  $\beta$ -Stellung zu einander befinden würden. Dies wäre jedoch, da beide Gruppen gleichzeitig entstehen, nur möglich, falls ein Dreiring folgender Art durch Oxydation gesprengt würde:



<sup>1)</sup> H. Leuchs und J. F. Brewster, B. 45, 205 [1912].