

IV. Aliphatische Aldehyde.

Reduktion des Önanthaldehyds zu *n*-Heptan.

Zu 300 g amalgamiertem Zink und 50 g Önanthaldehyd wurde soviel Salzsäure (gleiche Teile roher Säure und Wasser) hinzugefügt, daß das Zink völlig mit Flüssigkeit überdeckt war, und dann unter häufigem Nachgeben weiterer Mengen von verdünnter Säure 4 Stunden erwärmt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde unverdünnte Säure verwendet und das Kochen noch 2 Stunden hindurch fortgesetzt. Das Reaktionsprodukt schwamm als farblose Schicht auf der sauren Flüssigkeit; es wurde abdestilliert, mit Bisulfit-Lösung geschüttelt, gewaschen und getrocknet.

Erhalten wurden 32 g *n*-Heptan, die unter 741 mm Druck konstant bei 96° übergingen. Die Ausbeute entsprach mithin ungefähr 72% der Theorie.

Da die beschriebene Methode außerordentlich sicher arbeitet und in ihrer Anwendung höchst bequem ist, dürfte ihr voraussichtlich eine große Bedeutung für präparative Zwecke zukommen. Ich habe deshalb ihre Anwendbarkeit auch bei anderen Gruppen von Verbindungen, z. B. bei aromatischen Ketonen, Oxyketonen, Diketonen, ungesättigten Säuren usw., erprobt und hoffe, über das Ergebnis dieser Versuche später berichten zu können.

Laboratorien von Parke Davis & Co., Februar 1913.

234. Jean Piccard: Über Farben zweiter Ordnung und über *holo-* und *meri-chinoide* Salze.

[Aus dem Chem. Labor. der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

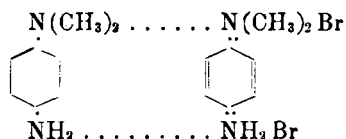
(Eingegangen am 23. Mai 1913.)

I. Zur Theorie und Nomenklatur der *meri-chinoiden* Salze.

Sowohl *p*-Chinon-diimonium-Chlorhydrat als *p*-Phenylendiamin sind farblos. Gibt man die Lösung der beiden Körper zusammen, so bildet sich eine intensive Färbung. Es hat eine Vereinigung der beiden Moleküle stattgefunden. Diese chinhydron-artige Verbindung läßt sich mit gewöhnlichen Valenzen nicht formulieren¹⁾, und die Beobachtung der leichten Dissoziierbarkeit beim Ansäuern verlangt eine besondere Art von Bindung. Die Moleküle sind mit Partial- oder Nebenvalenzen verbunden. R. Willstätter und J. Piccard haben

¹⁾ Die früher vorgeschlagenen Formeln würden esterartigen Verbindungen entsprechen.

diese Verbindungen *meri-chinoid* genannt ¹⁾. Zur Frage, von welchen Atomen oder Atomgruppen diese Valenzen ausgehen, muß zunächst betont werden, daß sogar Kohlenwasserstoffe die Fähigkeit besitzen, sich mit Chinonen ²⁾ oder mit Pikrinsäure ³⁾ zu stärker gefärbten chinhydron-ähnlichen Verbindungen zu vereinigen. Da hingegen die typischen Eigenschaften der *meri-chinoiden* Salze (intensive Farbe, Bandenspektrum, absolute Beständigkeit gegen Wasser und Alkohol, beim Ansäuern Dissoziation in die Komponenten), an das Vorhandensein von Aminogruppen und Iminogruppen gebunden sind, so haben Willstätter und Piccard auch die Annahme gemacht, daß die Valenzen, welche beide Moleküle vereinigen, auch vom Stickstoffatom dieser wirksamen Gruppen ausgehen, und haben den ältesten dieser Körper, das Rot von Wurster, wie folgt formuliert:



Ich sehe auch jetzt nicht die Zweckmäßigkeit ein, mit W. Schlenk ⁴⁾ diese Verbindungen als bloße »Molekular-Verbindungen« zu definieren und eine ganz neue Valenzart, die »Molekular-Affinität« hier anzunehmen. Sogar in der anorganischen Chemie, wo man früher so gern von Molekularverbindungen sprach, ist durch die Wernerschen Arbeiten gezeigt worden, daß diejenigen Kräfte, welche solche Verbindungen verursachen, an bestimmte Atome gebunden und nach Zahl und Ausgangspunkt ebenso gut spezifiziert sind, wie die gewöhnlichen chemischen Valenzen (vergl. Optische Aktivität der komplexen Kobaltverbindungen).

Die Formulierungen von M. M. Richter ⁵⁾ sind bereits durch A. Knorr ⁶⁾ widerlegt worden. Es war übrigens von vornherein unverständlich, wieso Phenylendiamin und Chinondiimin, welche beide ungefähr gleich schwache Basen sind, gegenseitig derart als Säure und Base auftreten können, daß Salze entstehen, welche durch Wasser überhaupt nicht dissoziiert werden. Sogar die Anilide der stärksten Basen, z. B. Natriumanilid, werden ja durch Wasser sofort zerlegt.

Die neue Nomenklatur, welche M. M. Richter einführen will, ist zu inkonsequent, um sich durchführen zu lassen. Wenn man nach Richter die Verbindung von Phenylendiamin mit Chinon-diimin als

¹⁾ B. 41, 1465 [1908].

²⁾ H. Haakh, B. 42, 4594 [1909].

³⁾ Vergl. A. Werner, B. 42, 4324 [1909].

⁴⁾ Habilitationsschrift S. 52. München 1910.

⁵⁾ B. 43, 3603 [1910].

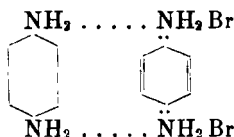
⁶⁾ B. 44, 1503 [1911].

N-Benzochinhydron bezeichnet, so müßte die Verbindung von Benzidin mit Diphenochinon-diimin *N*-Diphenochinhydron heißen, aber niemals *N*-Benzidin-chinhydron, da der Eigenname Benzidin bereits den *N*-Gehalt ausdrückt.

II. Gelb zweiter Ordnung.

Es ist eine altbekannte¹⁾ Regel, daß bei organischen Farbstoffen die an eine Vergrößerung der Moleküle gebundene »Farbvertiefung« von grünlich Gelb zu Gelb, zu Rot, zu Blau, zu Blaugrün und schließlich zu gelblich Grün führt. Meines Wissens ist die Frage noch nicht untersucht worden, welche Farbe bei einer weiteren Molekülvergrößerung erhalten wird. Nur wenige Farbstoffgruppen reichen bis zum Grün, und bei den meisten grünen Farbstoffen wird es schwierig sein, eine bedeutende Molekularvergrößerung vorzunehmen.

Im Anschluß an die Arbeiten von Willstätter und Piccard über die Farbsalze von Wurster habe ich die damals bearbeitete Farbstoffgruppe, von der nur ein Rot und ein Blau bekannt waren, vor einigen Jahren näher untersucht²⁾ und durch Isolierung des einfachsten Farbstoffes der ganzen Gruppe die Reihe in einer Richtung abgeschlossen. Dieses Farbsalz war das sehr unbeständige gelbe³⁾ *meri*-Chinon-diimoniumbromid:



Die am Stickstoff methylierten Derivate dieser gelben Verbindung sind der Reihe nach orange, rot, violett und blau. Ich habe nun auch die phenylierten *p*-Phenylendiamine oxydiert und zunächst die alte Regel bestätigt, daß eine Phenylgruppe ein wenig stärker farbvertiefend wirkt als zwei Methylgruppen: Monophenyl-phenylendiamin gibt ein dem Wursterschen Rot (aus Dimethyl-phenylendiamin) sehr ähnliches violettrotes *meri*-chinoides Salz. Phenyl-dimethyl-phenylendiamin und Diphenyl-phenylendiamin geben blaue, dem Wursterschen Blau (aus Tetramethyl-phenylendiamin) sehr ähnliche *meri*-chinoide Salze. (Vergl. Tabelle auf S. 1850.)

¹⁾ Vergl. Nietzki, Verhandlungen des Vereins zur Förderung des Gewerbefleißes 58, 231 [1879].

²⁾ M. Schütze, Ph. Ch. 9, 114 [1892].

³⁾ A. 381, 351 [1911].

⁴⁾ Es ist hier, wie in der ganzen vorliegenden Arbeit nur von der monomeren α -Modifikation die Rede.

Endlich habe ich das Tetraphenyl-phenylendiamin oxydiert und die Bildung eines grünen Farbsalzes beobachtet.

Die vom Benzidin abgeleiteten *meri*-Diphenochinon-diimoniumsalze sind bekanntlich blau. Das Tetramethyl-benzidin liefert ein grünes *meri*-chinoides Salz. Nach der in der Phenylendiamin-Reihe bestätigten Regel wird auch Diphenyl-benzidin ein grünes Salz liefern. Es ist dies das kürzlich von Kehrmann¹⁾ erwähnte *meri*-Diphenyl-diphenochinon-diimoniumsalz.

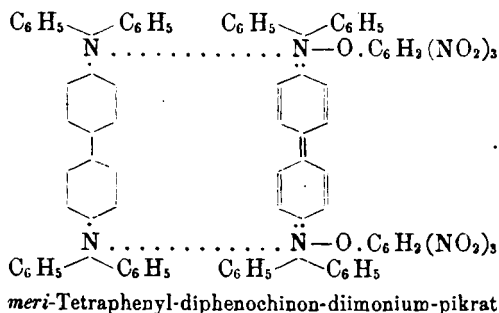
Durch Oxydation des Tetraphenyl-benzidins schien nun ein Mittel gefunden zu sein, »über das Grün hinaus zu gelangen«. Daß ein Tetraphenyl-Derivat tiefer gefärbt ist als ein Tetramethyl- oder ein Diphenyl-Derivat, haben wir gerade in der Phenylendiamin-Reihe bestätigt gefunden.

Tetraphenyl-benzidin ist noch nicht beschrieben worden. Es ist neuerdings im hiesigen Laboratorium durch Hrn. Prof. Wieland dargestellt und mir in freundlicher Weise zur Untersuchung für den vorliegenden Zweck überlassen worden, wofür ich Hrn. Prof. Wieland auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Die Eisessiglösung der neuen Base wird durch Oxydationsmittel orange-gelb gefärbt. Es mußte nun zunächst untersucht werden, ob diese gelbe Färbung auch wirklich auf der Bildung eines *meri*-chinoiden Farbsalzes beruht. Es wurde dazu folgende Methode verwendet, die sich in allen ähnlichen Fällen sehr gut bewährt hat. Die Oxydation erfolgt mit einer Oxydationslösung von bekanntem Gehalt, und die erhaltene Lösung wird sofort mit einer auf die Oxydationslösung eingestellten Reduktionslösung auf Farblosigkeit titriert. Hatte bei der Oxydation weder Kondensation noch Substitution stattgefunden, so braucht man eine der Oxydationslösung äquivalente Menge Reduktionslösung. Ich habe die Oxydation zur gelben Verbindung so geleitet, daß diese Bedingung scharf erfüllt wurde. Zu ihrer Bildung brauchte die gelbe Verbindung ein halbes O-Atom per Molekül Base, während durch eine weitere Zugabe von der einem halben O-Atom äquivalente Menge Oxydationslösung das unten zu besprechende holochinoide Salz gebildet wurde.

Beim Interesse, welches der gelbe Farbstoff beanspruchen darf, schien es mir aber geboten, ihn in irgend einer Form zu isolieren. Nach verschiedenen Versuchen fand ich einen Weg, ein ganz reines, sehr schön kristallisiertes Pikrat zu erhalten:

¹⁾ B. 45, 2641 [1912].



Die Ausbeute betrug ca. 85% der Theorie. Mit gleich guter Ausbeute konnte ich das Salz wieder zum Tetraphenyl-benzidin reduzieren.

Das *holo*-chinoide Salz (s. unten) ist grün, und man könnte auf den ersten Blick vermuten, es handle sich hier um eine Ausnahme der bis jetzt überall bestätigten Regel, daß die *meri*-chinoiden Salze tiefer gefärbt sind als die *holo*-chinoiden. Eine Ausnahme liegt aber nicht vor. Wir müssen nur den Begriff »Farbvertiefung« richtig auffassen. Nachdem man durch Farbvertiefung alle Farben von Gelb zu Grün durchlaufen hat, so kommt man zu einem zweiten¹⁾ Gelb, welches ich, um die in der Reihenfolge bestehende Analogie mit den Interferenz-Farben zweiter Ordnung auszudrücken, nennen werde: Gelb zweiter Ordnung.

Die Färbungen sämtlicher, bis dahin bekannten Farbstoffe sind, soweit ich aus Zusammenstellungen habe sehen können, Farben erster Ordnung. Das Gelb zweiter Ordnung ist »farbtiefer« als das Grün erster Ordnung, genau in dem Sinne, in welchem dieses Grün farbtiefer ist als das Blau erster Ordnung.

Die Farben der chemischen Farbstoffe (Absorptionsfarben) durchlaufen genau die gleichen Nuancen wie die Farben dünner Blättchen (Interferenzfarben, Newtonsche Farben). Läßt man z. B. ein Stück Eisen oder besser Nickel in der Hitze anlaufen, so beobachtet man der Reihe nach folgende Farben: Gelb, Orange, Rot, Violett, Blau, Blaugrün, Grün, Gelbgrün, Gelb usw. Wie diese Interferenzfarben, entstehen auch die Absorptionsfarben der Farbstoffe durch Banden, welche in deren Spektrum von Blau aus kommend, bei steigender Molekulargröße über das ganze Spektrum ziehen. Ist eine Bande resp. eine Gruppe von Banden bis zum Rot vorgerückt, so

¹⁾ In seinen höchst interessanten Ausführungen erwartet Schütze (l. c.) auch tatsächlich ein zweites Gelb. Von den ihm bekannten Farbstoffen gehen nur wenige über Grün, keiner über Gelbgrün hinaus.

erscheinen¹⁾ — genau wie bei den Anlauffarben — neue Banden in Blau.

Das *meri-chinoide* Salz z. B. aus Tetramethyl-benzidin zeigt ein Spektrum mit beidseitiger Absorption. Es bleibt nur das Grün frei. Eine weitere Farbvertiefung bedeutet eine weitere Verschiebung der Banden gegen das rote Ende des Spektrums hin. So gelangen wir zum Gelb zweiter Ordnung, welches ebenfalls beiderseitige Absorption aufweist. (Die Absorption im Rot ist aber hier bis zur Grenze des sichtbaren²⁾ Spektrums verschoben und kaum mehr zu beobachten.) Es ist anzunehmen, daß Farbstoffe, deren Farbe Gelb zweiter Ordnung ist, zum Unterschied von den gewöhnlichen gelben Farbstoffen stets nicht nur einseitige Absorption im Blau, sondern auch Absorption im Rot resp. Ultrarot aufweisen werden. Eine allgemeine Definition der Farbe einer chemischen Verbindung als Farbe zweiter Ordnung auf dieser Grundlage würde aber leicht Schwierigkeiten bieten. Folgende Definition ist vorzuziehen:

Die Farbe einer chemischen Verbindung ist **»Absorptions-Farbe zweiter Ordnung«** zu nennen, wenn die betreffende Verbindung einer homologen Reihe farbiger Verbindungen angehört, deren vorhergehende Glieder die gewöhnliche Reihenfolge der Farben chemischer Farbstoffe bereits durchlaufen haben.

Gelb zweiter Ordnung ist also hier kein physikalischer Begriff, sondern ein relativer Begriff, welcher die Beziehung des Farbstoffes zu anderen Farbstoffen derselben Reihe kennzeichnet (s. die Tabelle).

Zur Frage, warum solche Verbindungen noch nicht bekannt waren, möchte ich bemerken, daß erstens wenige Farbstoffe isoliert worden sind, welche 12 Benzolkerne enthalten. Zweitens sind die hochmolekularen Farbstoffe meist recht kompliziert gebaut. Das Anilinschwarz z. B. hat 4 chinoide Benzolkerne, welche alle verschieden belastet sind. Solche Verbindungen haben auch kein einheitlich aufgebautes Spektrum, sondern sie absorbieren alle Strahlen mehr oder weniger stark; es sind violettstichige oder grünstichige **»schwarze Körper«**. Auch gewisse braune Farbstoffe könnten hierher gehören³⁾.

¹⁾ Vergl. Fußnote 3.

²⁾ Zur vollständigen Kenntnis des neuen, gelben Farbstoffes wäre die Kenntnis des ultraroten Teiles seines Spektrums von großem Interesse.

³⁾ Theoretisch wäre auch der Fall denkbar, daß die erste Bande jenseits des Rots verschwindet, vor dem eine neue Bande im Violett erschienen ist; man hätte dann eine **»Farblosigkeit zweiter Ordnung«**.

III. *holo*-Chinoide Salze.

Beim *p*-Phenylendiamin und seinen *N*-methylierten Derivaten sind durchwegs die *holo*-chinoiden Basen und Salze farblos oder fast farblos. *p*-Chinondiimin und sein Chlorhydrat sind fast farblos (R. Willstätter und Eugen Mayer¹⁾). Das Dimethyl-Derivat bildet farblose Krystalle, die Lösung ist hellgelb.

Die phenylierten Derivate des Chinondiimins sind als Basen gelb. Die Salze sind noch nicht beschrieben worden. Über ihre Farbe ließ sich a priori nichts sagen. Den bekannten Gesetzmäßigkeiten zufolge könnten sie als *holo*-chinoide Salze farblos bis gelb sein. *meri*-Chinoid sind die Salze sicher nicht, da kein hydrochinoider Benzolkern darin enthalten ist.

Ich habe nun beobachtet, daß diese Salze recht stark farbig sind. Den Charakter *meri*-chinoider Verbindungen haben sie natürlich nicht. Es fehlt ihnen neben der intensiveren Färbung das schöne Bandenspektrum und die Fähigkeit, durch verdünnte Säuren entfärbt zu werden, Eigenschaften, welche die Wursterschen Salze den ebenfalls *meri*-chinoiden Fuchsinfarbstoffen und Indaminen so nahe verwandt zeigen.

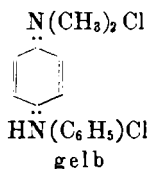
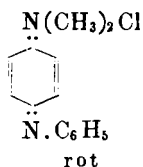
Als Ursache der Farbe kommen zwei Momente in Betracht: Einmal besitzt die phenylierte Iminogruppe an und für sich die Fähigkeit, farbige Salze zu bilden (vergl. das Phenylimin des Benzophenons). Andererseits sind die fraglichen Verbindungen nicht rein *holo*-chinoid. Wenn auch das Molekül keine hydrochinoiden Benzolkerne enthält, so sind doch andere aromatische Kerne vorhanden, welche auf die chinoiden Reste farbvertiefend wirken können (vergl. die Additionsverbindung von Dimethylanilin mit Chloranil²⁾).

Während die *meri*-chinoiden Salze ausnahmslos halbsauer sind (2 Säuremoleküle auf 4 Stickstoffatome), sind die *holo*-chinoiden Salze in der Regel ganz sauer (2 Säuremoleküle auf 2 Stickstoffatome). Es stand daher bis jetzt noch die Frage offen, ob die *meri*-chinoiden Salze ihre Farbe nur ihrer halbchinoiden Zusammensetzung und nicht vielmehr ihrer halbsauren Natur verdanken. Diese Frage habe ich nun an Hand der Phenyl-dimethyl-chinondiimoniumsalze lösen können. In schwach saurer Lösung sind diese *holo*-chinoiden Salze violettstichig rot (ohne starke Banden), in stark saurer Lösung intensiv gelbrot. Da der eine Stickstoff mit zwei Methylgruppen besetzt ist, ist auch in schwach saurer Lösung keine freie Base vorhanden. Die rote Lösung enthält also ein halbsaures Salz, aus

¹⁾ B. 37, 1444 [1904].

²⁾ C. Loring Jackson und Latham Clarke, Am. 34, 441 [1905].

welchem durch mehr Säure das ganzsaure gelbrote Salz gebildet wird:



Halbsaure Chinoniminsalze sind etwas tiefer farbig als die ganz sauren. Die *meri*-chinoniden Salze verdanken ihre Farbe hauptsächlich ihrer teilchinoniden Zusammensetzung und nur wenig ihrer halbsauren Natur.

Spezieller Teil¹⁾.

Folgende Tabelle zeigt die Farben der Chinondiimin-Basen und ihrer *meri*-chinoniden und *holo*-chinoniden Salze:

Leukobase	Imin	<i>holo</i> -chinonide Salze	<i>meri</i> -chinonide Salze
$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$	farblos	farblos	gelb
$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH(CH}_3\text{)}$	farblos	farblos	rotgelb
$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N(CH}_3)_2$	—	farblos	rot
$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH(C}_6\text{H}_5\text{)}$	hellgelb	gelb	rot (b)
$\text{H(CH}_3\text{)}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N(CH}_3)_2$	—	farblos	violett
$(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N(CH}_3)_2$	—	gelblich	blau (r)
$(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH(C}_6\text{H}_5\text{)}$	—	{ a) rotgelb b) rot	blau
$\text{H(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH(C}_6\text{H}_5\text{)}$	rotgelb	rot	blau (gr)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N(C}_6\text{H}_5)_2$	—	blau	grün
$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$?	gelb	blau
$(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N(CH}_3)_2$	—	rotgelb	grün (g)
$\text{H(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH(C}_6\text{H}_5\text{)}$?	blau (r)	grün (g)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N(C}_6\text{H}_5)_2$	—	grün	gelb (r)
			2. Ordnung

Um den Zusammenhang der nicht phenylierten Derivate nicht zu stören, sind die Farbangaben der phenylierten nach rechts gerückt. (r) bedeutet rotstichig, (b) blaustichig, (g) gelbstichig, (gr) grünstichig. a = ganzsauer, b = halbsauer.

Ich habe mich bemüht, das Anfangsglied der Reihe der *meri*-Chinon-imine und das einstweilen als Endglied zu bezeichnende Gelb zweiter Ordnung möglichst genau und einwandfrei zu beschreiben.

¹⁾ Die Mikroanalysen ließ ich im Laboratorium von Dr. H. Weil, München, ausführen.

Nicht nur durch gutstimmende Analysen, sondern durch alle zur Verfügung stehenden Mittel wurde festgestellt, daß die beiden Salze halbachinoide Verbindungen der Ausgangsbasis sind. Bei den dazwischen liegenden Farbstoffen beobachtet man durchwegs schöne Färbungen, und es wurden diese Salze namentlich durch die titrimetrische Untersuchung als *meri*-chinoid festgestellt. In vielen Fällen wurden auch krystallisierte Salze erhalten und analysiert. Sehr eingehend ist das Rot von Wurster durch Willstätter und Piccard untersucht worden. Da das Ziel vorliegender Arbeit nicht die Isolierung neuer Salze war, sondern die genaue Festsetzung der Gesetzmäßigkeiten, wurde in vielen Fällen von der Herstellung analysenreiner Präparate abgesehen. Zur Definierung des schließlich erhaltenen *meri*-Tetra-phenyl-diphenochinon-diimoniumpikrats als Gelb zweiter Ordnung genügt es, die anderen *meri*-chinoiden Salze der Farbe nach genau zu kennen.

Die *holo*-chinoiden Salze sind noch unbeständiger als die *meri*-chinoiden, und es mußte meistens darauf verzichtet werden, die Salze analysenrein zu erhalten. Übrigens ist hier die titrimetrische Untersuchung der Lösung viel beweiskräftiger als die Verbrennungsanalyse isolierter Salze.

Für die ersten Glieder der drei Reihen von Verbindungen (Imine, *holo*-chinoide und *meri*-chinoide Salze) verweise ich auf die Arbeiten von Wurster¹⁾, von Willstätter²⁾, von Willstätter und Piccard³⁾ und von mir⁴⁾.

Phenyl-*p*-phenylendiamin (*p*-Amino-diphenylamin).

Bereits bekannt sind Imin und Imoniumchlorid⁵⁾. Das *meri*-chinoide Salz ist nur in Lösung zu sehen und ist darin nur ganz kurze Zeit haltbar, am besten in ganz verdünnter Lösung; in konzentrierter tritt sofort Kondensation zum Emeraldin ein. Die Oxydation mit Chromsäure in stark verdünnter Essigsäure verläuft nahezu quantitativ. Eine ganz geringe Kondensation erkennt man bei der Reduktion mit Titantrichlorid, wobei das gebildete blaue Emeraldin zuletzt reduziert wird; dementsprechend braucht man auch etwas weniger TiCl_3 als der zugefügten CrO_3 -Menge entspricht. Die *meri*-chinoide Lösung zeigt ein Absorptionsband im Grün und ist etwas bläulichgrün als das Rot von Wurster. Die rotgelbe Farbe des *holo*-chinoiden Salzes erkennt man, wenn rasch mit Brom oxydiert wird. Diese Lösung ist noch unbeständiger als die *meri*-chinoide,

¹⁾ B. 12, 1803 [1879].

²⁾ B. 37, 1494 [1904]; 38, 2244 [1905].

³⁾ B. 41, 1458 [1908].

⁴⁾ A. 381, 351 [1911].

⁵⁾ Willstätter und Moore, B. 40, 2665 [1907].

und wenn man sofort reduziert, so findet man $\frac{9}{10}$ des Broms wieder. Dieses *holo-chinoide* rotgelbe Salz scheint nur halbsauer zu sein. Wird diese oder die *meri-chinoide* Lösung mit viel konzentrierter Salzsäure versetzt, so erhält man eine gelbe Lösung, welche natürlich das ganzsaure *holo-chinoide* Salz (in letzterem Falle neben Leukochlorhydrat) enthält. Die Lösung ist aber nur wenige Sekunden haltbar. Viel deutlicher¹⁾ sieht man die beiden Reihen der *holo-chinoiden* Salze bei:

Phenyl-dimethyl-*p*-phenylendiamin.

Wird diese Base mit Brom oxydiert, so findet man beim Reduzieren viel zu wenig Brom wieder. Hier hat sich Ferrisulfat als geeignetes Oxydationsmittel erwiesen: 10.6 mg Leukobase (M. = 212) werden in 20 ccm einer 6-prozentigen Essigsäure gelöst und mit einer $\frac{3}{100}$ n. Eisenalaun-Lösung oxydiert. Der erste Tropfen erzeugt eine rein blaue Farbe. Das Maximum ihrer Stärke scheint die Färbung bei 1.7 ccm Eisenlösung erreicht zu haben (ber. für halbchinoid: 1.67 ccm), von nun an wird die Lösung violett und dann bei 3.65 ccm intensiv rot (ber. für *holo-chinoid*: 3.33 ccm). Von hier an ist bei weiterer Zugabe der Oxydationslösung keine Änderung in der Farbe mehr zu beobachten. Es wurde bis zu 5 ccm zugegeben. Nun wurde mit der gleich starken TiCl_3 -Lösung reduziert:

Die Lösung zeigte dabei die gleichen Färbungen in umgekehrter Reihenfolge und war farblos bei 4.9 ccm (ber. 5.00). Es hat also gar keine Nebenreaktion stattgefunden.

Wird die rote Lösung mit Mineralsäure versetzt, so wird sie gelbrot, was dem Übergang des halbsauren Salzes zum ganzsauren entspricht. Wird die blaue Lösung mit Säuren versetzt, so wird die *meri-chinoide* Bindung gelöst, und man hat neben Leukosalz das gelbrote ganzsaure *holo-chinoide* Salz. In keinem anderen Falle habe ich die beiden *holo-chinoiden* Salze so deutlich beobachten können.

Blaues Eisencyanat.

Dieses Salz wurde in analoger Weise hergestellt wie die Eisencyanate aus Di- und Tetramethyl-*p*-phenylendiamin, welche Willstätter und Piccard beschrieben haben. Die Titration ergab als Wasserstoffäquivalent ca. 400. Die Veraschung zeigte einen Eisengehalt von 4.69 % Fe.

¹⁾ Sogar bei Monomethyl-*p*-phenylendiamin erkennt man, daß die *holo-chinoide* Lösung bei Abwesenheit überschüssiger Säure nicht ganz farblos ist. HCl , $\text{NH}:\text{C}_6\text{H}_4:\text{N}:\text{CH}_3$ ist also gelblich. Die Lösung des ganzsauren Salzes ist farblos.

Man kann aus diesen Zahlen sehen, daß das Salz eine höchst komplizierte Zusammensetzung hat, und aus diesem Grunde nahm ich von einer weiteren Untersuchung des blauen Salzes Abstand.

Diphenyl-*p*-phenylendiamin.

Das Chinondiimin dieser Base wurde bereits im Jahre 1887 durch E. v. Bandrowski bei der Oxydation der alkalischen Lösung der Base¹⁾ erhalten. In essigsaurer Lösung erhält man zuerst eine prächtige grünstichig blaue Lösung des *meri*-chinoiden Salzes.

Bei weiterer Oxydation dieser blauen Lösung erhält man die blautichig rote Lösung des *holo*-chinoiden Salzes. Beim Zufügen von Wasser krystallisiert die Base, das orangegelbe Chinondiimin aus; es wurde am Schmelzpunkt identifiziert, wodurch das Wesen des blauen und des roten Salzes einwandfrei festgestellt ist. Dieser einfache Weg, die chinoiden Base zu erhalten, wurde offenbar deshalb früher nicht begangen, weil man damals die blaue Färbung als Zeichen tiefergehender Zersetzung betrachten mußte. Die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig verläuft quantitativ: zur Reduktion braucht man, auch wenn überschüssige Chromsäure verwendet wurde, die äquivalente Menge TiCl_3 . Dabei geht die Farbe von Rot über Blau zur Farblosigkeit.

Darstellung des Diphenyl-chinon-diimins.

0.13 g Leukobase ($M. = 260$) wurden in 40 ccm Eisessig gelöst, mit ca. 36 ccm Chromsäure-Lösung in Wasser ($\frac{3}{100}n.$) versetzt und gleich darauf gekühlt. Nach einer halben Minute wurden 45 ccm Wasser zugefügt, wobei das Imin zu krystallisieren begann. Es wurden dann noch 10 ccm 10-prozentiger Natronlauge hinzugefügt. Ausbeute 0.105–0.11 g.

Die Substanz schmilzt, übereinstimmend mit der Literaturangabe, bei 176–180°. Die Titration mit TiCl_3 ergab ein Wasserstoffäquivalent von 140.5 (ber. 129).

Die Lösung in Äther ist gelb, die in konzentrierter Schwefelsäure violettrot. Ebenso die Lösung in Eisessig, dem wenige Prozente Wasser zugefügt wurden. Auffälligerweise ist die Lösung in reinem Eisessig nur gelbrot. Es scheint also in wasserfreiem Eisessig nicht das Salz vorzuliegen, sondern die Base.

¹⁾ M. 8, 478 [1887]; 1886 hatte Bandrowski die Verbindung aus Diphenylamin erhalten (M. 7, 375 [1886]). In der neuen Auflage von M. M. Richters Kohlenstoff-Lexikon steht die Verbindung irrtümlicherweise noch unter dem alten Namen *p*-Diphenyl-azo-phenylen.

Chinhydron-Base aus Diphenyl-*p*-phenylendiamin,

Verbindungen von Chinondiäminen mit den entsprechenden Diaminen sind durch Schlenk¹⁾ entdeckt worden. Es sind erst ganz wenige Vertreter dieser Körperklasse bekannt.

0.028 g chinoide Base werden in 4 ccm Eisessig gelöst und mit 0.028 g Leukobase in 4 ccm Eisessig versetzt. Nach Zusatz von 20 ccm Wasser beginnt die Chinhydron-Base in Form gelber Blättchen auszufallen. Bei guter Kühlung und weiterem Zusatz von 20 ccm Wasser und 2 ccm Natriumcarbonat-Lösung scheidet sich die neue Verbindung in guter Ausbeute aus (0.0415 g). Das Präparat ist gelb, im Gegensatz zu jeder der beiden Komponenten nicht glänzend. Unter dem Mikroskop erscheint es ganz einheitlich. Sonst ist es kaum von einem Gemisch der beiden Komponenten zu unterscheiden. Schmp. 130—135°. Die Lösung in wasserhaltigem Eisessig ist prächtig blau. Auch hier beobachtet man, daß die Lösung in wasserfreiem Eisessig die Substanz größtenteils als Base und nicht als Acetat enthält. Die Lösung ist grün und wird erst durch etwas Wasser blau. In konzentrierter Schwefelsäure ist das Chinhydronsalz natürlich in die Komponenten gespalten. Die Lösung ist violettrot. In stark verdünnter Salzsäure blau; in mehr als 10 prozentiger violettrot. Titration mit TiCl_3 : Wasserstoff-Äquivalentgewicht gefunden 275; ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_4$: 259 (= $\frac{1}{2}$ M.).

holo-Chinoides Pikrat. 0.065 g der chinoiden Base wurden, in 8 ccm Eisessig gelöst, in 25 ccm gesättigte wäßrige Pikrinsäure gegossen. Das Pikrat fällt in Form dunkelroter Prismen aus: 0.1163 g; ber. 0.122 g für ein Monopikrat.

0.0892 g Sbst.: 0.1995 g CO_2 , 0.0344 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$. Ber. C 59.11, H 3.59.

Gef. » 61.00, » 4.31.

Die Pulverfarbe ist rot; die Krystalle sind in der Durchsicht dunkelrubinrot und zeigen keinen komplementären Metallglanz. In wasserhaltigem Eisessig rot löslich; in wasserfreiem nur gelbrot.

meri-Chinoides Pikrat. 0.065 g Diimin wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 0.065 g Diamin, ebenfalls in 10 ccm Eisessig gelöst, versetzt. Dazu wurde eine Lösung von 0.117 g Pikrinsäure in 5 ccm Eisessig gefügt und das Ganze allmählich mit Wasser verdünnt. Schon bei 7 ccm Wasser beginnt das Pikrat in Form langer grüner Nadeln auszukristallisieren. Es wurden noch 50 ccm Wasser zugesetzt und bald darauf das Pikrat abgesaugt. Ausbeute 0.218 g (ber. 244).

0.1506 g Sbst.: 0.3353 g CO_2 , 0.0588 g H_2O .

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_4$, $(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3)_2$. Ber. C 59.00, H 3.72.

Gef. » 60.72, » 4.37.

¹⁾ A. 368, 278 [1909].

In wasserhaltigem Eisessig blau, in wasserfreiem grün löslich.
In konzentrierter Salzsäure rot löslich, beim Verdünnen blau.

Tetraphenyl-*p*-phenylendiamin.

Beim Oxydieren in Eisessig-Lösung mit CrO_3 erhält man erst die grüne *meri*-chinoide Lösung und bei weiterer Oxydation die blaue *holo*-chinoide Lösung. Durch konzentrierte H_2SO_4 wird das grüne Salz in seine Komponenten zerlegt: die Lösung wird blau. Salze wurden nicht isoliert.

Benzidin.

Willstätter und Kalb¹⁾ haben gezeigt, daß man durch Oxydation von Benzidin in Eisessig-Lösung eine auf der Bildung einer chinhydron-ähnlichen Verbindung beruhende blaue Färbung bekommt. Willstätter und Piccard²⁾ haben gezeigt, daß das blaue »Benzidin-chromat« von Julius nichts anderes als ein *meri*-chinoides Salz ist. Die *holo*-chinoide Base, das Diphenochinon-diimin, darzustellen haben sich Willstätter und Kalb vergeblich bemüht. Wenn auch das Imin in ätherischer Lösung nachzuweisen war, so war es doch so unbeständig, daß nur Kondensationsprodukte davon isoliert werden konnten (z. B. $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$); *holo*-chinoide Salze sind noch nicht in Substanz erhalten worden, da sie ebenfalls sehr unbeständig sind. In Lösung erhält man die *holo*-chinoiden Salze aber sehr leicht, wenn man eine sehr verdünnte Benzidin-Lösung oxydiert. Am glatteaten verläuft auch hier die Reaktion, wenn man Benzidin in viel Eisessig löst und mit CrO_3 versetzt. Die *holo*-chinoide Lösung ist gelb. Die Lösung des halboxydierten Benzidins in reinem Eisessig ist grün und wird erst durch etwas Wasser kornblumenblau. Der Grund der Erscheinung ist hier wohl ein anderer als beim Diphenyl-chinon-diimin. Hier scheint die grüne Lösung neben Benzidinacetat das Acetat der chinoiden Komponente zu enthalten. Natürlich ist auch hier ein Teil des Salzes *meri*-chinoid.

Um die gelbe Farbe des *holo*-chinoiden Salzes schön zu sehen, beschrifte man eine flache Glasschale von etwa 10 cm Durchmesser, die auf weißem Papier steht, mit 18 ccm Eisessig und 2 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Benzidin-Lösung in Eisessig und oxydiere mit einer $\frac{3}{100}$ -n. CrO_3 -Lösung in Wasser. Der erste Tropfen erzeugt Grün, bei 0.5 ccm ist die Flüssigkeit noch schön grün, wird aber von da an immer gelber und bei 1.31 ccm (ber. 1.33) erscheint die Lösung rein gelb. Nun wurde mit TiCl_3 bis zur Entfärbung titriert, verbraucht 1.14 (statt 1.31).

¹⁾ B. 39, 3476 [1906].

²⁾ B. 41, 3248 [1908].

Es bleibt eine ganz schwache, wohl durch den erwähnten Azokörper erzeugte Carminrot-Färbung.

Der Versuch zeigt also einwandfrei, daß Diphenochinon-diimoniumsalze gelb sind.

Isolierung eines gelben *holo*-chinoiden Salzes aus Benzidin.

5 ccm der $\frac{1}{100}$ -n. Benzidin-Lösung in Eisessig werden mit 10 ccm Eisessig verdünnt und mit 3.33 ccm der $\frac{3}{100}$ -n. wäßrigen CrO_3 -Lösung oxydiert. Daraufhin fügt man zur gelben Lösung 200 ccm Wasser und dann 100 ccm einer ca. 0.2-prozentigen Pikrinsäure. Das Pikrat beginnt alsbald, in Form spitzer, bräunlichgelber Nadeln auszukristallisieren, welche zu Warzen zusammengewachsen sind. Es wird gut gekühlt und abgesaugt. Ausbeute ca. 0.025 g (ber. 0.032).

Das Präparat, wenn auch sehr unrein, zeigt doch alle wesentlichen Reaktionen eines *holo*-chinoiden Salzes. Es ist braungelb, die Pulverfarbe gelb. Das Diphenochinon-diimonium-dipikrat ist etwas löslich in Alkohol, besser in Alkohol-Eisessig oder Eisessig allein. Die Lösungen sind gelb. Mit einer Eisessig-Lösung von Benzidin wird die Lösung sofort blaugrün ¹⁾ (mit Na-Acetat wird diese Lösung schön blau, siehe oben). Da das Salz schon etwas zersetzt ist, so erzeugt Na-acetat allein auch eine geringe Blaufärbung. Diese Farbe läßt sich aber durch partielle Reduktion bedeutend verstärken.

Wegen der sehr geringen Löslichkeit sind alle Reaktionen schwerer auszuführen als mit der ursprünglichen Lösung des frisch oxydierten Benzidins. Übrigens zeigt auch die Analyse, daß das krystallisierte Salz nicht rein ist.

0.1387 g Subst.: 0.2322 g CO_2 . 0.0418 g H_2O . — 6.393 mg Subst.: 1.09 ccm N_2 (18.5°, 714 mm). — 5.580 mg Subst.: 0.92 ccm N (15°, 720 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3)_2$. Ber. C 44.99, H 2.52, N 17.51.

Gef. » 45.66, » 3.37, » 18.78, 18.51.

Tetramethyl-benzidin.

Das *meri*-chinoide Salz ist in Alkohol, Wasser oder Eisessig grün ²⁾. Die wäßrige Lösung wird durch ganz wenig Säuren, sogar durch verdünnte Essigsäure sofort gespalten (rotgelb). Ebenso wird die grüne Eisessig-Lösung durch eine Spur Wasser oder durch viel Alkohol rotgelb. Es wurde sowohl von Schlenk als von Willstätter und Piccard titrimetrisch reduziert. Auch eine titrimetrische Oxydation ist ausgeführt worden. Die *holo*-chinoide Verbindung wurde durch Willstätter und Kalb als Sulfat isoliert und ist auch titriert worden. Sie ist rotgelb. Einseitige Absorption im Violett und Blau mit schwachem Maximum im Blau.

¹⁾ In Eisessig-Lösung reagieren Benzidin und Pikrinsäure nicht mit einander.

²⁾ In ganz dünner Schicht gelbgrün.

Diphenyl-benzidin.

Das von Kehrman¹⁾ erwähnte *meri*-chinoide Salz ist in Substanz grün. Sehr dünn verrieben ist es gelblich-grün. Auch die Lösung erscheint gelblich grün. In diesem Falle ist aber die Farbe der Lösungen nicht maßgebend, da man nicht weiß, wann das *meri*-chinoide Salz, die Base oder die Salze der Komponenten vorliegen.

Die *holo*-chinoiden violettstichig blauen Salze sind von Kehrman beschrieben worden, der auch das halbsaure Platinsalz analysiert hat.

Die Entdeckung dieses auffallend tief gefärbten Salzes durch Kehrman hatte für mich den Anlaß gebildet, das *holo*-chinoide Salz aus Diphenyl-phenylendiamin darzustellen, und es hat sich gezeigt (siehe oben), daß auch dieses schon rot ist, während Tetramethyl-phenylendiamin ein so gut wie farbloses Salz liefert. Die auf S. 1845 besprochene Regel gilt also nur bei *meri*-Chinoniminen. Sie gilt auch bei den *meri*-chinoiden Triphenylmethan-Farbstoffen. Bei *holo*-chinoiden Verbindungen hingegen wirkt die phenylierte Amidogruppe ganz bedeutend mehr farbvertiefend als die dimethylierte.

Gestützt auf diese Erfahrung konnte auch der Schluß gezogen werden, daß bei den, den *holo*-chinoiden Phenylendiaminen analogen ganzsauren Salzen der Triphenylmethan-Farbstoffe eine Phenylgruppe am Stickstoff stärker wirken muß als zwei Methylgruppen. Der Versuch bestätigte diesen Schluß. Während das Hexamethylderivat (Krystallviolett) durch Säuren in ein rotgelbes sehr farbschwaches Salz verwandelt wird (3 HCl auf die 3 N), so wird das Triphenylderivat des Fuchsin, das Anilinblau (das der Nuance nach etwas tiefer, der Intensität nach etwas schwächer ist als Krystallviolett) durch Schwefelsäure in ein rotes (in dünner Schicht gelbes) ganz saures Salz übergeführt, das ziemlich genau 10-mal²⁾ intensiver farbig ist als das ganzsaure Krystallviolett.

holo-Chinoide Base.

Dieses Imin habe ich ebenfalls zu isolieren versucht. Beim Verdünnen der *holo*-chinoiden Eisessig-Lösung mit Wasser und etwas Natriumcarbonat fiel eine Base aus, die so veränderlich ist, daß sie von Anfang an nicht die

¹⁾ B. 45, 2641 [1912].

²⁾ Die meisten in dünner Schicht gelben Verbindungen haben »einseitige allgemeine« Absorption, d. h. die Absorption ist am schwächsten im Rot, am stärksten im Violett, dazwischen gleichmäßig abgestuft. Daher entspricht einer größeren Intensität (oder Konzentration oder Schichtdicke) auch eine Farbvertiefung (bis zum Rot). Die Begriffe Intensität und Farbtiefe, die sonst streng zu unterscheiden sind, sind also in diesem Falle identisch.

reinen Reaktionen einer *holo*-chinoiden Verbindung zeigt. Sie liefert mit Eisessig neben *holo*-chinoidem auch etwas *meri*-chinoides Salz; die Lösung ist sowohl in wasserfreiem als in wasserhaltigem Eisessig grünlich blau statt violettstichig blau und wird erst blau, wenn man eine ganz kleine Menge Chromsäure zufügt.

Tetraphenyl-benzidin.

holo-Chinoides Salz.

Tetraphenyl-benzidin, in Eisessig gelöst, wird durch die einem Sauerstoffatom äquivalente Menge Chromsäure zum *holo*-chinoiden grünen Salz oxydiert. Durch Zusatz von Pikrinsäure und Wasser läßt sich das grüne Pikrat ausfällen. Es ist aber so unbeständig, daß seine Lösung in Eisessig infolge sekundärer Reaktionen nur die Farbe des *meri*-chinoiden Salzes zeigt. Das *holo*-chinoide Pikrat wurde daher nicht weiter untersucht.

meri-Tetraphenyl-diphenochinon-diimoniumsalze.

(Gelb zweiter Ordnung.)

Wird die Eisessig-Lösung des Tetraphenyl-benzidins mit der, einem halben Sauerstoffatom äquivalenten Menge Chromsäure oxydiert, so erhält man die Lösung des reinen *meri*-chinoiden Salzes. Die gleiche Lösung erhält man durch Zusammengießen der Lösungen äquimolekularer Mengen des *holo*-chinoiden Salzes und des Tetraphenyl-benzidins.

Das *meri*-chinoide Salz ist orangegelb. Da jede Amino-Gruppe mit zwei Phenylresten besetzt ist, so ist es hier (Gegensatz zu den Diphenylderivaten des Phenylendiamins und des Benzidins) ausgeschlossen, daß wir in der Lösung freie chinoide Base haben. Da, wie oben gezeigt wurde, das *holo*-chinoide Salz grün ist, so ist in der gelben Lösung das *meri*-chinoide Salz sicher nicht in die Komponenten gespalten. Das würde man auch an der starken Fluoreszenz der Leukobase¹⁾ erkennen.

Das Spektrum zeigt im großen und ganzen einseitige Absorption im Blau. Der Beginn des Absorptionsstreifens liegt in der Mitte des Grüns ($\lambda = 540-525$) und ist recht scharf. Das Maximum der Absorption liegt bei $\lambda = 500$. Zwischen 450 und 420 ist die Absorption bedeutend geringer. Diesem Bilde entsprechend ändert sich die Nuance recht wenig mit der Schichtdicke. Eine Lösung, welche durch Oxydation von 10 mg Tetraphenyl-benzidin in 100 ccm Eisessig erhalten worden war, wurde verglichen mit einer alkalischen Lösung von 5 mg Helianthin ($(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$)

¹⁾ Tetraphenylbenzidin fluoresciert in neutralen Lösungsmitteln sehr stark. Auch in Eisessig-Lösung fluoresciert es noch recht stark. Ein Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure hebt diese Fluoreszenz auf, offenbar infolge von Salzbildung.

in 100 ccm Wasser. Bei einer Schichtdicke von ca. 15 mm erscheinen beide Lösungen vollkommen gleich. Die molekulare Farbstärke des *meri*-chinoiden Salzes ist also etwa 1.6-mal so groß wie die des Azokörpers. In dünnen Schichten wird letzterer gelber, in dicken röter als das *meri*-chinoide Salz.

Versetzt man die gelbe Eisessig-Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure, so findet Spaltung in die Komponenten statt: die Lösung ist grünblau und fluorsciert nicht, da die Leukokomponente als Sulfat vorliegt. Fügt man aber Wasser zur gelben Lösung, so beobachtet man eine bei *meri*-Chinoniminen neue Erscheinung: Die in Wasser ganz unlösliche Leukokomponente fällt als Base aus, und das blau-grüne *holo*-chinoide Salz bleibt in Lösung.

Zur Darstellung des Pikrates werden 0.0305 g Tetraphenyl-benzidin in 50 ccm siedendem Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur mit 2.6 ccm $\frac{3}{100}$ -n. Chromsäure-Lösung oxydiert. Diese gelbe Lösung wird sofort in ein Kältegemisch gestellt, mit 5 ccm 10-prozentiger Pikrinsäure (in Eisessig) versetzt und langsam mit Wasser verdünnt. Dabei werden die Gefäßwände mit dem Glasstabe gerieben und womöglich eine Spur fertiger Krystalle zugegeben.

Die Krystallisation beginnt bald, und man fügt weiter Wasser zu, im ganzen 50 ccm im Laufe einer Viertelstunde. Dann läßt man noch zwei Stunden im guten Kältegemisch stehen. Wenn richtig verfahren wurde, ist jetzt das Pikrat nahezu quantitativ ausgefallen und bildet ziemlich große, in der Durchsicht dunkelgelbe Prismen. Im auffallenden Licht hellgelb. Das Präparat muß unter dem Mikroskop ganz frei von amorphen Flocken sein. Nun wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute ca. 84 %, der Theorie.

Das getrocknete Salz bildet ein bräunlich-gelbes, in der Sonne etwas glitzerndes Pulver und zeigt alle Reaktionen, welche es seiner Konstitution entsprechend zeigen soll. In Eisessig wie in Alkohol oder Aceton ist es mit prächtiger, sehr intensiver¹⁾, orangegelber Farbe²⁾ löslich. In Schwefelsäure grünlich-blau, in Wasser blaugrün unter Ausscheidung der unlöslichen Leukobase. Auffälligerweise ist das Salz in Benzol mit der blaugrünen Farbe der *holo*-chinoiden Komponente löslich. Das Salz ist hier tatsächlich in seine Komponenten gespalten, was man auch in der starken Fluorescenz der Leukobase erkennt.

Der Schmelzpunkt ist 130–134°. Ein Verpuffen tritt beim Erhitzen nicht ein. Die gelbe Eisessig-Lösung läßt sich durch Chromsäure zur blaugrünen *holo*-chinoiden Lösung oxydieren. Die Reduktion zur Leukobase wurde quantitativ durchgeführt. Die Lösung des

¹⁾ Die Farbe der viel schwächer gelben Pikrinsäure kommt hier gar nicht in Betracht.

²⁾ Das Absorptionsspektrum ist das gleiche wie das der ursprünglichen gelben Lösung.

Pikrats in Eisessig wird mit Zinkstaub und Glasperlen eine halbe Stunde auf der Maschine geschüttelt. Das ganze, schön fluorescierende Reaktionsgemisch wurde mit Wasser und ganz wenig Natriumcarbonat versetzt und bei Luftabschluß (wegen des aus der Pikrinsäure entstandenen Triamino-phenols) mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzollösung wurde erst mit wenig Wasser gewaschen, welches ihr viel Essigsäure und alles Triaminophenol entzieht. Die daraufhin auch mit Natriumcarbonat ausgeschüttelte und getrocknete Benzollösung wird dann mit Alkohol versetzt und größtenteils eingedampft. Ich erhielt so die ganz reine Leukobase (am Schmelzpunkt identifiziert) in 83-prozentiger Ausbeute zurück und konnte die wertvolle Substanz jeweils für neue Versuche verwenden.

I. 5.627 mg Sbst.: 14.555 mg CO₂, 2.125 mg H₂O. — II. 5.725 mg Sbst.: 14.848 mg CO₂, 2.320 mg H₂O. — III. 3.882 mg Sbst.: 0.345 ccm N (19°, 712 mm).

C₇₂H₅₆N₄, (C₆H₂O₇N₃)₂. Ber. C 70.36, H 4.22, N 9.78.

Gef. I. • 70.54, » 4.23, II. » 9.73.

Gef. III. » 70.73, » 4.54.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt mit Mitteln, welche mir aus der Königs-Stiftung zum Adolf-von-Baeyer-Jubiläum von der Kgl. Akademie der Wissenschaften zur Verfügung gestellt wurden.

285. Jean Piccard: Über *holo-* und *meri-chinoide* Salze des Benzidins.

Erwiderung auf die Entgegnung des Hrn. Madelung.

(Eingegangen am 23. Mai 1913.)

Noch immer stehen sich zwei Ansichten über die Farbe der *holo-chinoiden* Benzidinsalze schroff gegenüber. Wie aus früheren Arbeiten zu ersehen ist, ist für diese Salze eine »ungefähr gelbe Farbe« zu erwarten. Das homologe Salz aus *p*-Phenylendiamin ist farblos, das aus Tetramethyl-benzidin ist orangerot; das chinoides Salz aus Benzidin muß auch in seiner Farbe zwischen diesen beiden Homologen stehen, also gelb sein. Und so ist es auch. Madelung¹⁾ aber hält seine, durch kein einwandfreies Experiment begründete Ansicht aufrecht, die *holo-chinoiden* Benzidinsalze seien intensiv blau oder violett.

Ich kann in dieser Sache nicht mehr tun, als feststellen, daß Benzidin in schwach saurer Lösung durch $\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff blau, durch $\frac{3}{2}$ Atome

¹⁾ B. 44, 1674 [1911].