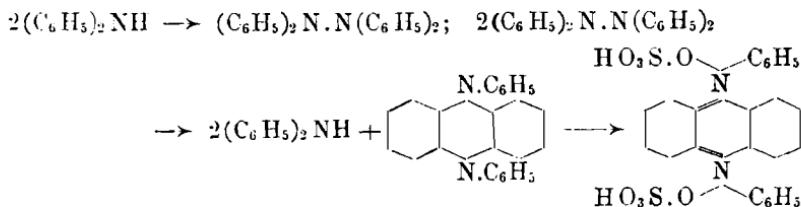


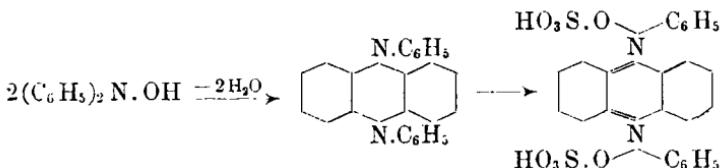
**426. Heinrich Wieland: Über den Mechanismus
der blauen Farbreaktion des Diphenylamins.
(XVI. Über ditertiäre Hydrazine).**

[Aus dem Chem. Laboratorium der Kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 10. Oktober 1913.)

Im Zusammenhang mit den Spaltungen, die das Tetraphenyl-hydrazin und seine Verwandten durch Säuren erleiden, bin ich zu Beobachtungen geführt worden, aus denen sich eine Erklärung zu ergeben schien für die Ursache der blauen Färbung, die in mineralsauren Lösungen von Diphenylamin durch Oxydationsmittel erzeugt wird. Die versuchte Erklärung war die, daß der blaue, nicht in freier Form isolierbare Farbstoff ein saures Sulfat des Diphenyl-dihydro-phenazoniums sei. Für den Verlauf der Reaktion war angenommen, daß durch Oxydation des Diphenylamino zuerst Tetraphenyl-hydrazin entstehe, das dann durch Hydrolyse neben Diphenylamin jenes Phenazin-derivat entstehen lasse:



Eine Kräftigung dieser Annahme brachte die Bearbeitung der Dissoziationsverhältnisse des Tetraphenyl-hydrazins. Hierbei wurde neben der äquivalenten Menge Diphenylamin ein Körper $C_{24}H_{28}N_2$ isoliert, der ebenfalls die blaue Farbreaktion mit Oxydationsmitteln gab und der seiner Entstehung und auch seinen Reaktionen nach für das Diphenyl-dihydro-phenazin zu gelten hatte. Da ferner auch Diphenyl-hydroxylamin mit konzentrierter Schwefelsäure sofort die tiefe Blaufärbung gab, anscheinend nach dem Schema:



schien die gegebene Erklärung so gut wie sicher zu sein.

An sich kam auf Grund früherer experimenteller Feststellungen auch eine andere Möglichkeit für die Deutung der blauen Farbreaktion in Frage. Man wußte, daß Tetraphenyl-hydrazin, das vermutete

primäre Oxydationsprodukt, durch Mineralsäuren leicht zu Diphenylbenzidin umgelagert wird¹), und schon vorher war bekannt, daß Diphenyl-benzidin in mineralsaurer Lösung zu einem dunkelblauen Farbstoff oxydiert wird²). Wenn diese Erklärung von mir beiseite gelassen wurde, so geschah es deshalb, weil einige Reaktionen von scheinbar gleicher Art mit ihr unvereinbar waren. So geben das asymmetrische Diphenyl-hydrazin und das schon erwähnte Diphenylhydroxylamin mit konzentrierten Mineralsäuren direkt, ohne Oxydationsmittel, die gleiche Blaufärbung, wie sie bei der Oxydation von Diphenylamin entsteht. *p*-Dianisylamin, $(\text{H}_3\text{CO}\left[\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}\right]_2)_2\text{NH}$, bei dessen Oxydation gar kein Benzidin entstehen kann, zeigt die Farbreaktion auch.

In einer Untersuchung über den vorliegenden Gegenstand, die im letzjährigen Ferienheft der Berichte veröffentlicht ist, kommen Kehrmann und Micewicz³⁾ dennoch zu dem Ergebnis, daß das blaue farbige Salz dem Diphenyl-benzidin angehört, dessen chinoides Derivat



es ist. Ihre Beweisführung enthält zwar einige Schwächen, auf die aufmerksam zu machen sein wird, aber im Prinzip ist ihre Erklärung doch die richtige. Die Aufklärung der scheinbar damit im Widerspruch stehenden Farbreaktionen des Diphenyl-hydrazins, Diphenyl-hydroxylamins und *p*-Dianisyl-amins bildet den Inhalt der nachfolgenden Abhandlung.

Kehrmann und Micewicz halten es, wie ich bisher auch, für wahrscheinlich, daß Diphenylamin im Gange der Farbreaktion zu Tetraphenyl-hydrazin oxydiert werde, das sich dann zu Diphenylbenzidin umlagere. Bei dieser Auffassung will es für die Konstitution des blauen Salzes nichts bedeuten, wenn Kehrmann und Micewicz beim Zersetzen der mit Nitrit erhaltenen blauen Schwefelsäure-Lösung Diphenyl-benzidin isolieren; denn daß Tetraphenyl-hydrazin durch konzentrierte Schwefelsäure zum großen Teil in Diphenyl-benzidin umgelagert wird, war ja bekannt. Den wichtigsten Beweis sehen Kehrmann und Micewicz darin, daß sie durch Oxydation von Diphenylamin, erst mit Perschwefelsäure, dann mit Chromsäure zu einem (nicht analysierten) Platindoppelsalz gelangen, das sie ohne

¹⁾ Wieland und Gambarjan, B. 39, 1503 [1906].

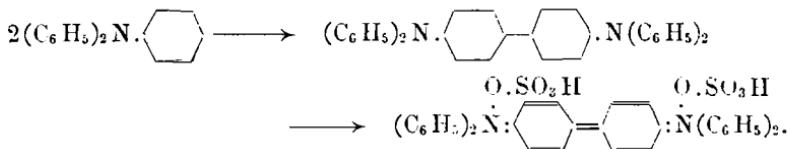
²⁾ Kadiera, B. 38, 3575 [1905].

³⁾ B. 45, 2641 [1912].

nähtere Angabe für identisch halten mit einem Oxydationsprodukt gleicher Art aus Diphenyl-benzidin. Das erste Oxydationsprodukt aus Diphenylamin, ein amorpher dunkelolivgrüner Niederschlag, wird für ein halbchinoides Salz des Diphenyl-benzidins angesehen, aber die unerlässliche Stütze dieser Annahme, die reduktive Zurückverwandlung des Salzes in Diphenyl-benzidin, fehlt. Es ist mir nun bei der Nachbearbeitung der experimentellen Angaben der genannten Autoren auch nicht möglich gewesen, die grünen, unlöslichen Salze, sei es direkt, sei es über ihre blauen Oxydationsprodukte, in Diphenyl-benzidin zurückzuverwandeln, und ich halte sie daher für höhermolekulare, aus komplizierten Reaktionsfolgen hervorgegangene Farbstoffe. Als Material für die vorliegende Konstitutionsfrage können sie keine Verwendung finden, höchstens dann, wenn sicher nachgewiesen ist, daß das Oxydationsprodukt des Diphenylamins mit dem des Diphenyl-benzidins identisch ist. Dieser scharfe Nachweis steht aber aus.

Es gelingt nun aber leicht, in Anlehnung an die Methode von Kehrmann und Micewicz, Diphenylamin in schwach schwefelsaurem Eisessig zu dem blauen Farbstoff zu oxydieren und aus dieser Lösung durch glatte Reduktion ohne Nebenprodukte Diphenyl-benzidin zu erhalten. Es ist dies sogar der rascheste Weg zur präparativen Darstellung dieser Base. Tetraphenyl-hydrazin gibt unter gleichen Bedingungen, natürlich ohne Oxydationsmittel, nur geringe Mengen von Diphenyl-benzidin neben schwerlöslichen amorphen Stoffen, die ich für die Produkte der hydrolytischen Säurespaltung ansehe. Hier kommt es nur darauf an, festgestellt zu haben, daß die Reaktion beim Tetraphenyl-hydrazin anders verläuft als beim Diphenylamin, daß demnach Tetraphenyl-hydrazin nicht als Zwischenprodukt bei der blauen Farbreaktion auftritt. Denn wenn dies der Fall wäre, so dürfte auch die Oxydation des Diphenylamins nicht glatt zum Diphenyl-benzidin, bezw. seinem chinoiden Salz, führen, sondern sie müßte die gleichen Nebenprodukte geben, die aus dem Tetraphenyl-hydrazin entstehen.

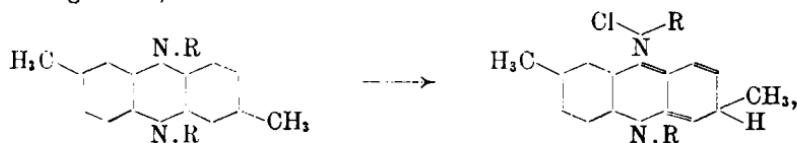
Ferner zeigt Triphenylamin ganz gleichartig wie Diphenylamin die blaue Farbreaktion mit Oxydationsmitteln, wobei es zu den chinoiden Salzen des Tetraphenyl-benzidins oxidiert wird:



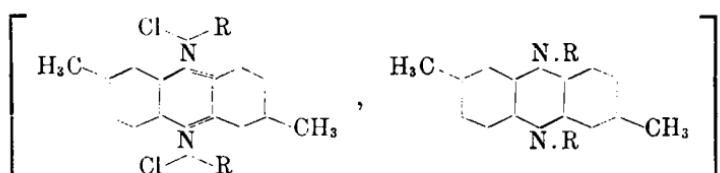
Da hier nur die *para*-Stellungen der beiden Benzolkerne als direkte Angriffspunkte in Betracht kommen können, so dürfte kaum

ein Zweifel darüber bestehen, daß auch bei der Oxydation des Diphenylamins in saurem Medium alsbald die beiden Kerne mit einander in Bindung kommen. Mit dieser Auffassung des Vorgangs gewinnt der oben erwähnte Oxydationsversuch mit Natriumnitrit die ihm bisher fehlende Beweiskraft.

Die Korrektur, die Kehrmann und Micewicz in der gleichen Abhandlung an der von mir aufgestellten Chinolimonium-Formel für die Salze der Perazine angebracht haben, erkenne ich als richtig an. Ich hatte die Salze für direkte Additionsprodukte der Säure an das Azin gehalten, z. B.:



war aber schon vor zwei Jahren bei dem Versuch, durch Anlagerung von Brom in die *ortho*-chinoide Reihe zu gelangen, auf einen möglichen Irrtum aufmerksam geworden. Die Salze sind in der Tat normal halbchinoid,



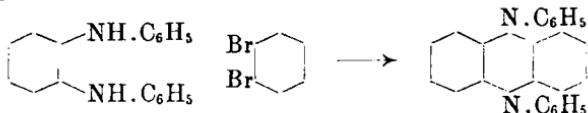
und der Umstand, daß ich die Chlorhydrate auch bei Ausschluß von Luft-Sauerstoff bekommen hatte, ist darauf zurückzuführen, daß die verwendete ätherische Salzsäure, wie sich jetzt zeigte, oxydierend gewirkt hat. Bei Anwendung von Chlorwasserstoffgas und strengem Ausschluß von Luft bleibt, wie ich mich überzeugt habe, die Bildung der farbigen Salze aus.

Für die schon oben erwähnte, neben Diphenylamin bei der Selbstzersetzung des Tetraphenyl-hydrazins in äquimolekularem Verhältnis entstehende Verbindung $C_{24}H_{28}N_2$ halten Kehrmann und Micewicz die von mir angenommene Diphenyl-dihydro-phenazin-Struktur nicht für richtig. Sie finden Widersprüche in dem hohen Molekulargewicht, das Lecher und ich in Benzollösung gefunden haben¹⁾, und weiter in dem Umstand, daß die Oxydation in konzentrierten Mineralsäuren den (strittigen) blauen Farbstoff liefert, während die andren Perazine (die *p*-Tolyl- und *p*-Anisyl-Verbindung) dabei in nur schwach farbige

¹⁾ A. 381, 208 [1911].

Salze übergehen. Das hohe Molekulargewicht kann nicht als Einwand betrachtet werden. Die Substanz ist eben in Benzol assoziiert, was schon der kolloidale Charakter der Lösungen anzeigt. Und bei vielen, in Lösung oder Dampfform assoziierten Substanzen finden wir dennoch die Umsetzungen ihrer chemischen Einheiten. Was die blaue Farbreaktion angeht, so ist es durchaus nicht ausgeschlossen, daß bei den nichtsubstituierten Perazinen, ebenso wie beim Triphenylamin, die Oxydation an den freien *para*-Stellen der Benzolkerne angreift, daß also das blaue Sulfat, dessen Reduktion zum Azin ja nicht gelingt, komplizierter zusammengesetzt ist. Ich sehe also, im Gegensatz zu Kehrmann, keinen triftigen Grund, für jene Verbindung die Formel des Diphenyl-dihydro-phenazins fallen zu lassen, bevor eine auf einwandfreiem Wege gewonnene, neue, isomere Verbindung der meinigen mit mehr Recht den Rang streitig macht.

Zahlreiche Versuche, die ich gemeinsam mit Hrn. C. Müller (vergl. dessen Dissertation) zur Synthese des Diphenyl-dihydro-phenazins unternommen habe, waren ergebnislos. Bei der Empfindlichkeit, die die aus Tetraphenyl-hydrazin gewonnene Substanz gegenüber Oxydationswirkungen besitzt, hatte man damit zu rechnen. Das neu dargestellte Diphenyl-*o*-phenylen-diamin, das mit *o*-Dibrom-benzol nach der Gleichung



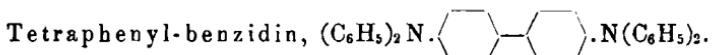
kondensiert werden sollte, sei anhangsweise kurz beschrieben.

Die Oxydation von Diphenylamin zu Diphenyl-benzidin.

Die Lösung von 5.4 g Diphenylamin in 200 ccm Eisessig + 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure wird unter Eiskühlung mit 2.3 g (dem 1 1/2-fachen der Theorie) Natriumbichromat, in sehr wenig Wasser gelöst, im Verlauf einer Minute versetzt. Die tiefblaue Lösung wird nach 3 Minuten mit einem Überschuß von Zinkstaub entfärbt, sofort abgesaugt und mit Wasser ausgefällt. Man läßt absitzen, saugt ab, wäscht, trocknet, nimmt mit Äther nicht oxydiertes Diphenylamin weg und krystallisiert das Diphenylbenzidin aus kochendem Toluol um; bei andauerndem Kochen geht alles in Lösung. Die fluoreszierende Lösung läßt die Base beim Erkalten in den charakteristischen, farblosen Schuppen auskrystallisieren. Das Präparat besitzt den Schmp. 241° und alle Eigenschaften des zur Kontrolle auf andrem Wege gewonnenen Diphenylbenzidins.

Behandelt man Tetraphenyl-hydrazin auf die gleiche Weise, d. h. führt man seine gekühlte Benzollösung in die entsprechende Menge

Eisessig-Schwefelsäure ein, so entsteht ebenfalls nach einer kurz andauernden roten Phase die intensiv blaue Lösung. Ihre Reduktion ergibt als Produkt der Säurespaltung Diphenylamin und nicht charakterisierbare, amorphe, Substanzen neben wenig Diphenyl-benzidin, das wie oben nachgewiesen wurde. Über den Mechanismus der Farbreaktion in diesem Falle vergl. die folgende Abhandlung.



(Gemeinsam mit C. Müller.)

Die Oxydation des Diphenylamins verläuft total verschieden, je nachdem man die freie Base oder die Salze der Reaktion unterwirft. In neutraler Lösung bildet der Stickstoff den Angriffspunkt, es entsteht in allen Fällen Tetraphenyl-hydrazin; dies gilt auch für die Lösungen in Eisessig, weil die schwache Säure mit Diphenylamin kein Salz bildet. Allerdings ist hierbei Tetraphenyl-hydrazin nicht zu isolieren, da es von Eisessig selbst schon ziemlich rasch weiter verändert wird. Sättigt man dagegen den Stickstoff durch Salzbildung ab, so erfolgt unter Angriff der *para*-Stellungen Benzidin-Synthese. Es war aus diesem Grund oben notwendig, in schwefelsaurem Eisessig zu oxydieren. Beim Triphenylamin braucht man den an sich schon so gut wie abgesättigten Stickstoff nicht an Säure zu binden, im Gegenteil, man erhält hier bei der Oxydation in schwefelsaurem Eisessig fast gar kein Tetraphenyl-benzidin, offenbar weil die Mineralsäure die chinoiden Farbstoffe des Tetraphenyl-benzidins noch viel rascher polymerisiert, als dies beim Diphenyl-benzidin der Fall ist.

2.5 g reines Triphenylamin werden in 140 ccm Eisessig warm gelöst, die Lösung kühlte man in Eiswasser möglichst rasch ab, derart, daß in der Kälte nichts von der Substanz auskristallisiert. Zu der kalten Lösung tropft man dann die mit Eisessig verdünnte, konzentriert-wäßrige Lösung von 1.0 g Natriumbichromat. Nach 2 Minuten, wobei die Farbe der Lösung aus einem rasch vergänglichen Blau über Rot in ein tiefes Olivgrün übergegangen ist, wird ein Überschuß von Zinkstaub zugegeben und durch tüchtiges Schütteln das chinoide Salz bis zur Farblosigkeit reduziert. Man beobachtet dabei deutlich, wie das dunkelgrüne, holochinoide Acetat zuerst in das gelbbraune, merichinoide übergeht. Nach einem Stehen ist das in Eisessig schwer lösliche Tetraphenyl-benzidin völlig auskristallisiert; man saugt ab, wäscht den Zinkstaub mit Alkohol, Wasser, dann wieder Alkohol, trocknet im Vakuum und extrahiert nun zuerst mit 10 ccm kaltem Chloroform, das neben viel Tetraphenyl-benzidin auch die meisten Verunreinigungen aufnimmt. Die zweite Extraktion mit mehr Chloroform gibt ein reineres Präparat, wie es nach weiterer Reinigung für die Analyse Verwendung fand. Um alle Spuren von Zinkacetat sicher herauszubringen, wurde die Chloroformlösung zweimal

mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Getrocknet und in der Kälte verdunstet, hinterließ sie den neuen Körper in braunen Krusten, die dann noch mit Äther zerrieben und mit wenig Benzol ausgekocht wurden. Der hellfarbene Rückstand, der so blieb, wurde in heißem Benzol gelöst, der Benzolösung wurde etwa das halbe Volumen heißen Alkohols zugesetzt.

So erhielt man das Tetraphenyl-benzidin in hellgelben Nadelchen, die auch nach 6-maligem Umkrystallisieren ihre Farbe nicht verloren. Man muß daher annehmen, daß auch das reine Tetraphenyl-benzidin eine hellgelbe Substanz ist. Es schmilzt bei 226° zu einer braungelben Flüssigkeit.

Die beschriebene, umfangreiche Reinigung erwies sich als notwendig, da frühere Präparate, die nur aus Benzol mehrere Male umkrystallisiert waren, bei der Elementaranalyse immer um 0.6—0.8% zu wenig Kohlenstoff ergaben. Für alle präparativen Zwecke dürften aber solche Präparate genügen, die man in recht befriedigender Ausbeute beim Auskochen des Zinkstaubs mit Benzol erhält.

0.1722 g Sbst.: 0.5568 g CO₂, 0.0955 g H₂O. — 0.1875 g Sbst.: 0.6041 g CO₂, 0.1019 g H₂O. — 0.1770 g Sbst.: 9.05 ccm N (18.5°, 721 mm).

C₃₆H₂₈N₂. Ber. C 88.48, H 5.78, N 5.74.
Gef. » 88.19, 87.87, » 6.20, 6.08, » 5.67.

0.1119 g in 15.1 ccm Benzol. Depr. = 0.073%.

Mol.-Gew. Ber. 488. Gef. 507.

Löslichkeit: groß in Chloroform, ziemlich groß in heißem Benzol, geringer in kaltem und in Äther, klein in Eisessig, Alkohol. Tetraphenyl-benzidin löst sich im allgemeinen erheblich leichter als Diphenyl-benzidin, namentlich in den aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Lösungen sind gelb und besitzen eine außerordentlich starke, prachtvolle, blaue Fluorescenz. Tetraphenyl-benzidin ist ebenso schwach basisch wie Triphenylamin, nur von konzentrierter Schwefelsäure wird es — ohne Farbe — aufgenommen. Oxydationsmittel rufen sofort die tiefblaue Farbe hervor, die auch die Lösungen des Triphenylamins geben. Oxydiert man die verdünnte Eisessiglösung mit sehr wenig Bichromat, so entsteht das merichinoide, gelbe Salz, das Piccard kürzlich als das erste Beispiel einer Absorptionsfarbe höherer Ordnung entdeckt und näher untersucht hat¹⁾). Weitere Oxydation führt zu einem grünstichigen Blau.



(Bearbeitet von C. Müller.)

Während die isomeren *meta*- und *para*-Derivate durch längeres Erhitzen der zweiwertigen Phenole mit Anilin, Chlortcalcium und Chlor-

¹⁾ B. 46, 1845 [1913].

zink auf höhere Temperatur schon seit langem dargestellt sind, führt, wie wir feststellten, die Kondensation des Brenzcatechins nur zum *o*-Oxy-diphenylamin. Zur Gewinnung der *ortho*-Verbindung gingen wir daher vom *o*-Amino-diphenylamin aus, in das wir nach der ausgezeichneten Methode von Goldberg mit Hilfe von Jodbenzol und Kupferpulver als Katalysator die zweite Phenylgruppe einführten. Bei der großen Empfindlichkeit aller Phenylendiamin-Derivate gab erst das folgende Verfahren einigermaßen befriedigende, wenn auch noch kleine Ausbeuten.

5 g reines *o*-Amino-diphenylamin wurden mit 6 g Jodbenzol, 2 g geblühter Pottasche und 0.1 g Kupferbronze in 25 ccm Nitrobenzol 5 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Aus der dunkelvioletten Lösung wurde hierauf das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand wurde in Äther aufgenommen, die Ätherlösung vom Ungelösten abfiltriert. Nun schüttelte man die violette Ätherlösung je dreimal mit *n*.Salzsäure, 2-*n*.-Natriumlauge und schließlich mit *n*.Schwefelsäure. Die salzauren Auszüge sind tiefblau, die mit Alkali rötlich, die mit Schwefelsäure hellgrün. Die Ätherlösung, die eine rote Farbe behält, wird hernach mit Chlorcalcium getrocknet und mit ätherischer Salzsäure vorsichtig in Fraktionen gefällt. Anfangs fallen dunkelblaue Schmieren, von denen man abgießt, dann folgt das Chlorhydrat der gewünschten Base als hellgraues, krystallinisches Pulver in einer Menge von 2 g. Es wird mit Äther gewaschen, dann mit Wasser zerlegt, wobei man die freie Base wieder in Äther aufnimmt. Aus ihm kommt sie nach dem Verdunsten krystallisiert, und kann durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Eisessig in schönen, vollkommen farblosen Doppelpyramiden rein erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 152.5°.

0.1457 g Sbst.: 0.4434 g CO₂, 0.0767 g H₂O. — 0.1476 g Sbst.: 0.4500 g CO₂, 0.0841 g H₂O. — 0.1458 g Sbst.: 13.9 ccm N (16°, 725 mm).

C₁₈H₁₆N₂. Ber. C 83.03, H 6.20, N 10.76.

Gef. » 83.00, 83.14, » 5.89, 6.38, » 10.74.

Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in Äther, heißem Alkohol und Eisessig, weniger leicht in der Kälte. Chloroform nimmt sehr leicht, Benzol ziemlich leicht auf. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit schwach hellblauer Farbe, die aber wohl auf geringfügige Verunreinigung zurückzuführen sein dürfte. Nitritzusatz gibt eine intensive, grünstichige Blaufärbung. Die essigsame Lösung wird auf Zusatz von Bichromat gelbgrün. Der Versuch, das Diphenyl-*o*-phenylenediamin mit *o*-Dibrom-benzol¹⁾ zu Diphenyl-dihydrophenazin zusammenzulegen, ergab immer nur tieffarbige, amorphe Reaktionsprodukte.

¹⁾ Dies wertvolle Präparat, wie auch das oben gebrauchte *o*-Amino-diphenylamin erhielt ich von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, deren Direktion ich auch hier besten Dank sagen möchte.