

**427. Heinrich Wieland und Carl Müller:  
Über das Diphenyl-hydroxylamin und über einige Farb-  
reaktionen, die mit der blauen Diphenylamin-Reaktion  
zusammenhängen. XVII.**

[Aus dem Chem. Laborator. der Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

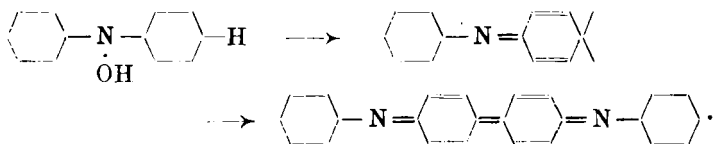
(Eingegangen am 10. Oktober 1913.)

Wie in der voranstehenden Abhandlung auseinandergesetzt wurde, bildete der Umstand, daß das Diphenyl-hydroxylamin und das unsymmetrische Diphenyl-hydrazin mit konzentrierter Schwefelsäure direkt die blaue Diphenylamin-Reaktion geben, einen wichtigen Grund, daß der eine von uns die inzwischen durch Kehrman und Mice-wicz bewiesene Diphenyl-benzidin-Bildung nicht als Ursache der blauen Farbreaktion des Diphenylamins betrachtete. Wir haben es für notwendig gehalten, die chemischen Vorgänge auch bei diesen Reaktionen aufzuklären und dabei gleichzeitig die Tatsache zu berücksichtigen, daß *p*-Dianisylamin, das nicht zu einem Benzidin-Derivat oxydiert werden kann, genau wie Diphenylamin die blaue Farbreaktion gibt. Die vorliegende Abhandlung befaßt sich mit der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Diphenyl-hydroxylamin, Diphenyl-hydrazin und im letzten Abschnitt mit der Konstitution des Farbstoffes, der aus Dianisylamin in sauren Medien hervorgeht.

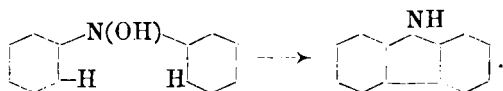
### I. Diphenyl-hydroxylamin.

Da Diphenylhydroxylamin mit konzentrierter Schwefelsäure auch bei starker Kühlung mit explosionsartiger Heftigkeit reagiert, war eine gewisse Verdünnung der Säure nötig. Dabei zeigte sich ein höchst auffallender Unterschied in den Reaktionen, je nachdem man die Umsetzung des Diphenylhydroxylamins in der mit Wasser oder mit Eisessig auf ca. 75 % verdünnten Säure vor sich gehen ließ. Im ersteren Falle wurden aus dem Reaktionsgemisch neben wenig Diphenylamin und einem hochmolekularen grünen Farbstoff bis zu 70% an Diphenyl-benzidin erhalten. Damit war ohne weiteres die Erklärung für das Auftreten der blauen Färbung gegeben. Die Bildung des Diphenylbenzidins aus Diphenylhydroxylamin kann auch hier nicht über das Tetraphenylhydrazin gehen, das man sich aus Diphenylhydroxylamin und Diphenylamin — diese Base bildet sich immer bei der Zersetzung von Diphenylhydroxylamin — entstanden denken könnte; denn wenn man der Schwefelsäure von Anfang an Diphenylamin im Überschuß zusetzt, erhöht sich die Menge des gebildeten Diphenylbenzidins nicht, man gewinnt vielmehr das Diphenylamin unverändert zurück. Zweifellos geht daher das blaue, chinoide

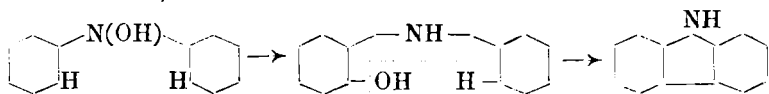
Salz des Diphenylbenzidins aus dem Diphenylhydroxylamin durch direkte Wasserabspaltung hervor; es entsteht ein zweiwertiger Rest, der sich dann polymerisiert:



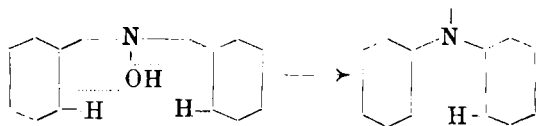
Auch bei Anwendung von Schwefelsäure, die mit Eisessig verdünnt ist, wird ein Molekül Wasser aus dem Diphenylhydroxylamin abgespalten. Aber hierbei erhält man als Anhydroprodukt Carbazol:



Die Zwischenphase des *o*-Oxy-diphenylamins, an die man hier denken könnte,



tritt nicht auf, da bei einem Kontrollversuch mit *o*-Oxy-diphenylamin unter den gleichen Bedingungen keine Spur Carbazol entstand. Die Wasserabspaltung muß daher auch hier direkt erfolgen und das Zwischenprodukt:



muß sich unter Ausgleich der Bindungsverhältnisse in Carbazol umlagern. Neben Carbazol tritt in reichlicher Menge *p*-Oxy-diphenylamin auf. Hierbei verhält sich Diphenylhydroxylamin genau wie Monophenylhydroxylamin, das unter der katalytischen Wirkung von Mineralsäuren ja auch und zwar viel leichter, vorwiegend zu *p*-Aminophenol isomerisiert wird.

2 g Diphenylhydroxylamin werden fein gepulvert unter kräftigem Umrühren in kleinen Portionen in 23 ccm 77-prozentiger Schwefelsäure eingetragen, die auf  $-20^{\circ}$  gekühlt ist. Die Lösung färbt sich bald intensiv violett. Nachdem das Eintragen nach  $\frac{1}{2}$  Stunde beendet ist, — bei schnellerem Tempo tritt leicht Verpuffung ein —, bleibt die Lösung noch  $\frac{1}{4}$  Stunde in der Kältemischung stehen und wird dann in dünnem Strahl auf Eis gegossen. Es fällt ein grünschwarzer Niederschlag aus, der abgesaugt, einmal

mit verdünnter Schwefelsäure und dann gründlich mit Wasser gewaschen wird (1.55 g).

Das Filtrat des Niederschlags ist dunkelgrün gefärbt. Beim Abstumpfen mit Soda läßt es eine geringe Menge einer blaugrauen Substanz fallen, die sich als Diphenylamin erwies. Es wurde nachgewiesen durch Schmp. (54°), Mischprobe und die charakteristische fluorescierende Grünfärbung, die es in salzsaurer Lösung mit Ferrichlorid gibt. Das Diphenylamin dürfte seine Entstehung einer Nebenreaktion verdanken, da bei der Verpuffung beim Eintragen von Diphenylhydroxylamin in konzentrierte Schwefelsäure Diphenylaminogeruch auftritt. Es entsteht ja auch bei der Selbstzersetzung des Diphenylhydroxylamins Diphenylamin.

Der grünscharze Niederschlag wird mehrere Male mit Benzol ausgekocht, bis nichts mehr in Lösung geht. Es hinterbleiben 0.1 g eines dunkelgrünen Farbstoffs, aus dem sich eine rote Farbbase frei machen läßt. Auf ihre weitere Untersuchung mußte jedoch wegen zu geringer Substanzmengen verzichtet werden. Die benzolischen Lösungen sind carminrot gefärbt und zeigen stark violette Fluorescenz. Beim Erkalten scheiden sie einen glänzenden, grau-violetten Niederschlag aus, der abgesaugt, mit wenig Benzol gewaschen und aus Toluol umkrystallisiert wird: hellviolette, glänzende Blättchen. Die Substanz zeigt die von Kadiera für Diphenylbenzidin angegebenen Eigenschaften<sup>1)</sup>; ihre Lösung in Benzol fluoresciert schön violett, in konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich farblos, auf Zusatz einer Spur Nitrit tritt intensive Blaufärbung ein. In Eisessig löst sich der Körper ziemlich schwer. Ein Tropfen Bichromat färbt die Lösung blauschwarz, doch geht die Farbe nach einiger Zeit in gelbbraun über. Ferrichlorid bewirkt in der Eisessiglösung eine kräftige Grünfärbung. Die Substanz schmilzt bei 239°, die Mischprobe mit Diphenylbenzidin bei 238°. Kadiera gibt für den Schmp. 242° (kor.) an, Wieland und Gambarjan fanden ihn bei 232—234° (unkorr.).

#### Die Zersetzung bei Gegenwart von Eisessig.

Eine Lösung von 2 g Diphenylhydroxylamin in 4 ccm Eisessig wird tropfenweise unter fortwährendem Umschütteln zu 20 ccm auf —20° gekühlte konzentrierte Schwefelsäure gegeben. Nach 10 Minuten ist das Eintropfen beendet und die Lösung hat die blaue Farbe der Diphenylamin-Nitritreaktion angenommen. Sie bleibt noch 20 Minuten in der Kältemischung stehen und wird dann mit Eis zersetzt, wobei ein hellgrüner Niederschlag ausfällt. Er wird abgesaugt, mit verdünnter Schwefelsäure und mit Wasser gewaschen und schließlich im Vakuum über Schwefelsäure und Kali getrocknet (0.7 g). Das Filtrat des Niederschlags ist nur ganz schwach grün gefärbt.

Durch mehrmaliges Auskochen mit Benzol geht der hellgrüne Niederschlag fast ganz in Lösung. Es hinterbleiben nur 0.1 g eines dunkelgrün gefärbten Körpers. Die hellbraun gefärbten Benzollösungen fluorescieren prachtvoll violett und beim Erkalten krystallisiert ein weißer Niederschlag

<sup>1)</sup> B. 38, 3575 [1905].

aus. Er wird abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert: schöne weiße Tafeln, die bei 236–238° schmelzen. Von 230° an tritt leichtes Sintern ein. Vom Diphenylbenzidin, dessen Schmelzpunkt ebenfalls bei 238° gefunden wurde und dessen Lösungen auch violett fluorescieren, unterscheidet sich die Substanz durch folgende Eigenschaften: sie ist in Benzol viel leichter löslich, gibt in konzentrierter Schwefelsäure gelöst mit Nitrit keine Blaufärbung, sondern eine intensive Grünfärbung. Der Körper ist überhaupt viel weniger oxydierbar als Diphenylbenzidin, denn die Eisessiglösung färbt sich mit Bichromat nur schwach gelbgrün, mit Ferrichlorid und mit Brom hellgelb.

Diese Reaktionen kennzeichnen den Körper als Carbazol. Die Mischprobe mit reinem Carbazol schmilzt ebenfalls bei 238°, die mit Diphenylbenzidin fängt bereits bei 180° an stark zu sintern und ist bei 205° klar geschmolzen.

0.0728 g Sbst.: 0.2288 g CO<sub>2</sub>, 0.0394 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N. Ber. C 86.18, H 5.43.

Gef. » 85.72, » 6.06.

Das saure Filtrat wird mit Soda abgestumpft, noch schwach sauer von dem geringen grünen Niederschlag abfiltriert und dann mit Soda alkalisch gemacht. Es fällt ein weißer, seidenglänzender Niederschlag aus, der nach einigem Stehen abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird (1 g). Auf dem Filter hat er einen silbernen Metallglanz mit rötlichem Stich. Er erwies sich als *p*-Oxy-diphenylamin. Im Gegensatz zu Diphenylamin löst er sich in verdünnten Mineralsäuren, ferner in kalter Natronlauge mit heftigem Isonitrilgeruch<sup>1)</sup>. Durch Auflösen in *n*-Salzsäure und Fällern mit Natriumacetat, dann durch Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin gereinigt, schmilzt die Substanz bei 70° und die Mischprobe mit *p*-Oxy-diphenylamin zeigt keine Depression.

0.1531 g Sbst.: 10.8 ccm N (19°, 720 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NO. Ber N 7.57. Gef. N 7.81.

Auch durch seine Farbreaktionen charakterisiert sich der Körper als *p*-Oxy-diphenylamin. Die salzsaure Lösung gibt mit Ferrichlorid eine goldgelbe Färbung, die aber nach wenigen Sekunden wieder verschwindet; die Lösung wird farblos. Im Gegensatz hierzu gibt *o*-Oxy-diphenylamin, das bei 68° schmilzt, eine Rotfärbung. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz farblos, Nitrit-Zusatz bewirkt Gelbfärbung.

## II. Diphenyl-hydrazin.

Die blaue Färbung, die beim Eintragen von Diphenylhydrazin in konzentrierte Schwefelsäure erzeugt wird<sup>2)</sup>, ist, wie wir zeigen wer-

<sup>1)</sup> Calm, B. 16, 2806 [1883].

<sup>2)</sup> E. Fischer, A. 190, 177 [1878].

den, ebenfalls auf die intermediäre Bildung von Diphenylhydroxylamin zurückzuführen, das dann, wie oben ausgeführt wurde, in das chinoide Sulfat des Diphenylbenzidins umgewandelt wird. Aus der Lösung ließ sich ziemlich viel Diphenylbenzidin isolieren; daneben in einer Menge von über 60% der Theorie Ammoniak. Diphenylhydrazin wird also schon durch eiskalte Schwefelsäure rasch an der Stickstoffbindung hydrolytisch gespalten, was im Zusammenhang mit den Arbeiten über die Tetraarylhydrazine bemerkenswert ist. Es wird also bereits durch halbseitige Arylsubstitution die Bindung der Stickstoffatome im Hydrazin merklich gelockert. Weder Phenylhydrazin, noch Hydrazobenzol können durch Mineralsäuren in gleicher Weise zerlegt werden. Daß das Diphenylbenzidin bei der Diphenylhydrazin-Spaltung tatsächlich aus zunächst entstandenem Diphenylhydroxylamin hervorgeht, wird durch die gleichzeitige Entstehung von *p*-Oxy-diphenylamin bewiesen, dem auch im Vorstehenden besprochenen direkten Umlagerungsprodukt des Diphenylhydroxylamins. Als drittes Produkt konnte in geringer Menge *o*-Amino-diphenylamin isoliert werden. Es ist auffallend, daß die Amino-gruppe hier trotz freier *para*-Stellung in *ortho*-Stellung tritt, während bei der entsprechenden, allerdings erst bei hoher Temperatur stattfindenden Umlagerung des Phenylhydrazins vorwiegend *p*-Phenylendiamin entsteht.

6 g frisch im Vakuum destillierte Diphenylhydrazin-Base (Sdp. 10 mm 172–177°) werden tropfenweise unter kräftigem Umrühren zu 40 ccm auf –16° gekühlte, konzentrierte Schwefelsäure gegeben. Nach einer halben Stunde läßt man die Temperatur auf +20° steigen und gießt die blaugrüne Lösung nach einer weiteren Viertelstunde auf eine Mischung von ca. 200 g Eis und Wasser. Es fallen blaugrüne Flocken aus, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden (5 g).

Der dunkelgrüne Niederschlag ist schwefelsäure-haltig und wird daher zur Zerlegung von Sulfaten 24 Stunden auf der Maschine mit Äther und Wasser durchgeschüttelt.

Der Niederschlag färbt sich dabei graublau, Wasser und Äther orange-gelb mit schön violetter Fluoreszenz. Der schwefelsäurefreie Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum wird er mehreremal mit 30 ccm Xylol ausgekocht und heiß abgesaugt. Zuletzt bleiben nur noch 0.5 g eines blauschwarzen Farbstoffs ungelöst. Aus den Xylollösungen krystallisiert beim Erkalten Diphenylbenzidin aus, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Toluol bei 235–239° schmilzt. Die Mischprobe, sämtliche für diesen Körper angeführten Farbreaktionen und die Analyse stimmen damit überein.

0.1451 g Sbst.: 0.4556 g CO<sub>2</sub>, 0.0810 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 85.67, H 6.00.

Gef. » 85.63, » 6.25.

Aus der beim Ausschütteln des ursprünglichen dunkelgrünen Niederschlags mit Äther und Wasser erhaltenen Ätherlösung läßt sich eine weitere Menge Diphenylbenzidin isolieren, indem man die nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibenden rotbraunen Krusten zunächst mit Alkohol auskocht, dann den Rückstand mehreremal aus Toluol umkrystallisiert.

Das schwach violettgefärbte Filtrat des beim Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis erhaltenen dunkelgrünen Niederschlags wurde mit 60 g calcinierter Soda stark abgestumpft, jedoch noch deutlich sauer reagierend ausgeäthert. In den Äther ging neben wenig *o*-Amino-diphenylamin die Hauptmenge des *p*-Oxy-diphenylamins. Zur Entfernung der ersteren Base wurde die Ätherlösung mit 50 ccm *n*-Salzsäure ausgeschüttelt. Der Äther hinterließ nach dem Trocknen eine grauviolette Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Gasolin in farblosen Blättchen vom Schmp. 70° erhalten wurde und alle Eigenschaften des *p*-Oxy-diphenylamins (Mischprobe, Reaktionen) besaß.

Nach weiterem Abstumpfen der ursprünglichen Lösung mit Soda bis zur beginnenden alkalischen Reaktion wurde mit Äther das *o*-Amino-diphenylamin herausgeschüttelt. Zuerst entfernte man durch Behandlung mit *n*-Natronlauge die Ätherlösung von einem darin gelösten violetten Farbstoff, trocknete und kochte nach dem Abdampfen des Äthers den Rückstand mehreremale mit Gasolin aus. Nach dem Einengen krystallisierte aus dieser Lösung die Base aus. Sie besaß nach dem Umkrystallisieren aus Benzin den Schmp. 74–77°; eine Mischprobe mit reinem *o*-Amino-diphenylamin vom Schmp. 79° schmolz bei 75–78°. Mit Eisenchlorid gab die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure die äußerst charakteristische, tief blutrote Farbreaktion, gefolgt von der Ausscheidung eines braunroten Niederschlags. Eine Probe von reinem *o*-Amino-diphenylamin verhielt sich bei der Kontrolle genau ebenso.

Die quantitative Bestimmung des Ammoniaks geschah in der Weise, daß 2 g Hydrazin genau so wie oben mit Schwefelsäure gespalten wurden. Die Mutterlauge des grau-grünen Niederschlags wurde dann nahezu neutralisiert, filtriert und dreimal ausgeäthert. Aus der alkalisch gemachten Lösung wurde das Ammoniak abdestilliert.

Ber. 108.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -*n*. NH<sub>3</sub>. Gef. 65.35 ccm  $\frac{1}{10}$ -*n*. NH<sub>3</sub>.

Es wurden also 60 % der Substanz in der oben ausgeführten Weise zerlegt.

### *p*-Ditolyl-hydrazin.

Mit geringerem Erfolg haben wir die Umwandlung von *p*-Ditolylhydrazin durch konzentrierte Schwefelsäure bearbeitet. Sicher ist hier nur, daß die anfangs blaugrüne, nach wenigen Sekunden grün werdende Färbung, die dabei auftritt, ebenfalls vom Hydroxylamin herrührt; denn einmal löst sich Ditolylhydroxylamin in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe<sup>1)</sup>, und dann wurde bei der Zersetzung

<sup>1)</sup> Diss. A. Roseau (München 1912), S. 43.

des Hydrazins in beinahe der gleichen Menge wie oben Ammoniak abgespalten. In welcher Richtung sich das Ditolyhydroxylamin weiter verändert, haben wir nicht aufzuklären vermocht. Es war nur eine amorphe gelbbraune, allem Anschein nach noch nicht einheitliche Substanz zu isolieren, die nichts zur Lösung der Frage beitrug. Da aber nebenbei viel Ditolylamin entsteht, so ist anzunehmen, daß bei der Zersetzung des Ditolyhydroxylamins eine intermolekulare Oxydation im Spiel ist, daß sie also einen ganz andren Weg nimmt, wie die des Diphenylhydroxylamins. Perazin wird dabei auch nicht spurenweise gebildet.

9 g fein gepulvertes Ditolyhydrazin wurden langsam in 54 ccm auf  $-15^{\circ}$  abgekühlte, konzentrierte Schwefelsäure eingerührt. Nachdem die Lösung je eine halbe Stunde in der Kältemischung und bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, wobei ihre Farbe von Blaugrün in Gelbbraun übergegangen war, wurde mit 250 g Eis zersetzt. Es fiel ein rotbrauner Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Das hellgelb gefärbte Filtrat ließ beim Abstumpfen mit Soda 0.5 g eines fleischfarbenen Niederschlages fallen, der durch einmaliges Umkrystallisieren aus 90-prozentigem Alkohol in schneeweißen, langen Nadeln erhalten und durch Schmp. ( $79^{\circ}$ ), Mischprobe und Verhalten einer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gegen Nitrit (keine Färbung) als reines Ditolylamin identifiziert wurde.

Der abfiltrierte Niederschlag (6.5 g) ging beim Durchschütteln mit Wasser und Äther bis auf 0.4 g eines amorphen braunen Pulvers nach und nach in Lösung. Aus dem Rückstand, den der Äther hinterließ, wurden durch Ausziehen mit kaltem Gasolin 2.4 g nicht ganz reines Ditolylamin gewonnen, während sich aus dem Rest nichts Einheitliches mehr isolieren ließ.

Zur Ammoniak-Bestimmung wurden 1.63 g Ditolyhydrazin wie beschrieben zersetzt. Sie lieferten 42.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Ammoniak, während sich 76.9 ccm berechneten, entsprechend einer Spaltung zu 55 %.

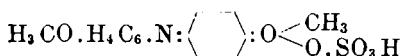
Tetraphenyl- und *p*-Tetratolyl-hydrazin lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, die nach kurzer Zeit in das gleiche Blau übergeht, das der Lösung des Diphenylhydrazins eigen ist. Die vorübergehenden Anfangsfärbungen schreiben wir chinoiden Salzen des Hydrazinsystems zu<sup>1)</sup>, die blaue Farbe aber muß auf Grund der gleichen Spaltung, wie sie jenes erleidet, zustande gekommen sein, da hier an Stelle von Ammoniak Diphenylamin und Ditolylamin gefunden werden. Wir nehmen damit an, daß das aus Tetraphenylhydrazin mit konzentrierter Schwefelsäure entstehende Diphenylbenzidin<sup>2)</sup> zum Teil auf Grund einer hydrolytischen Spaltung aus Diphenylhydroxylamin (als chinoides Sulfat) aufgebaut wird, während wir früher der Ansicht waren, daß es ausschließlich das Produkt einer direkten Benzidin-Umlagerung sei.

<sup>1)</sup> Wieland, B. **40**, 4262 [1907].

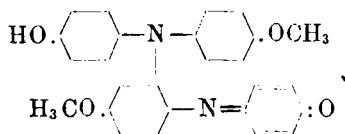
<sup>2)</sup> Wieland und Gambarjan, B. **39**, 1503 [1906].

### III. Die Farbreaktion des *p*-Dianisylamins.

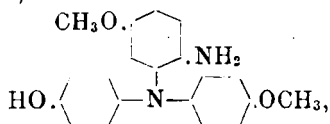
*p*-Ditolylamin gibt in konzentrierter Schwefelsäure mit Nitrit oder andren Oxydationsmitteln keine charakteristische Färbung, was mit der Ansicht von Kehrman und Micewicz, nach der eine Benzi-*dinsynthese* die Voraussetzung für die Färbungen der Diarylamine bildet, übereinstimmt. Beim *p*-Dianisylamin aber, das ebenso wenig wie *p*-Ditolylamin in ein Benzi-*dinderivat* übergehen kann, tritt die Farbreaktion doch auf. Hier ist die Ursache der Färbung der durch Oxydationsmittel erfolgende Übergang des Dianisylamins in ein chinoides Oxoniumsalz, das nach dem gleichen Prinzip zustande kommt, wie dies von dem einen von uns beim *p*-Anisidin und Dimethyl-*p*-anisidin<sup>1)</sup> festgestellt worden ist. So wird bei der Oxydation mit Persulfat und Schwefelsäure zuerst das Salz



entstehen, das wir allerdings nicht isolieren konnten. Wir haben vielmehr als Oxydationsprodukt ein prachtvolles blaues, in Lösung rotes Sulfat vom Charakter eines Indophenols gewonnen. Der Farbstoff löst sich auch in Alkali mit tiefblauer Farbe, muß also ein Phenolhydroxyl enthalten. Seine wichtigste Eigenschaft ist die, daß er in wäßriger Lösung schon durch verdünnte Säuren außerordentlich leicht Chinon abspaltet. Dadurch ist erwiesen, daß der Angriff des Oxydationsmittels in der angeführten Art erfolgt ist. Denn auch bei den Untersuchungen in der Anisidin-Reihe ist stets sehr leicht Chinon gebildet worden. Analyse und Eigenschaften des Farbstoffs sprechen dafür, daß er das saure Sulfat des polymerisierten, dimolekularen Anisylchinon-monimins darstellt<sup>2)</sup>. Die Formel



die wir unter Vorbehalt hier aufstellen wollen, wird durch die Entstehungsweise, sowie durch die Eigenschaften vollauf gerechtfertigt; nur konnten wir bei der Zersetzung mit Säure das neben Chinon zu erwartende Spaltstück,



<sup>1)</sup> Wieland, B. 43, 712 [1910].

<sup>2)</sup> Willstätter und Pfannenstiel, B. 38, 2246 [1905].



nicht erhalten. Die Ausführung dieser Reaktion stößt darum auf große Schwierigkeiten, weil das Chinon seinerseits auf den andren Anteil oxydierend wirkt. Als wir durch Zugabe von schwefliger Säure diese störende Nebenreaktion vermeiden wollten, gelangten wir zu einem ganz unerwarteten Abbauprodukt, einem sehr empfindlichen primären Amin von der ungefähren Zusammensetzung  $C_{10}H_{13}NO_2$ , das gar keinen Rückschluß auf die Konstitution des blauen Farbstoffs mehr gestattete. Können wir so über seine Konstitution auch nichts Abschließendes aussagen, so hat unsere Untersuchung, auf die wir nicht mehr Zeit verwenden wollten, doch klargestellt, auf welche Ursache die blaue Farbreaktion des *p*-Dianisylamins zurückzuführen ist.

6 g reines *p*-Dianisylamin werden in 240 ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz von 4.5 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 7.2 g fein gepulverten Kalumpersulfats eine Stunde lang auf der Maschine geschüttelt. Die Lösung färbt sich nach wenigen Minuten blaugrün, allmählich dunkelrot. Dann wird vom Persulfat, Sulfat und einer geringen Menge eines blauschwarzen Niederschlages abgesaugt, mit Eisessig nachgewaschen und das Filtrat mit Äther versetzt (ca. 300 ccm), bis beim Reiben der blaue Farbstoff auszukristallisieren beginnt. Dieser wird nach dreistündigem Stehen abgesaugt, mit Äther bis zum Verschwinden des Essigsäuregeruches gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure und Kali getrocknet. Man erhält so einen schön kristallisierten indanthrenblauen Farbstoff, Ausbeute 3 g.

Eine Stickstoff- und Schwefel-Bestimmung deutet darauf hin, daß in dem Farbstoff ein Polymeres des oben eingehend erörterten Chinonmonimin-Derivates vorliegt, in welchem noch je ein Schwefelsäuremolekül auf jeden Dianisylamin-Rest salzartig gebunden ist.

0.1674 g Sbst. (im Vakuum bei 1 mm getr.): 6.4 ccm N (15°, 721 mm). — 0.3022 g Sbst.: 0.2482 g  $BaSO_4$ .

$C_{13}H_{13}O_6NS$ . Ber. N 4.50, S 10.31.

Gef. » 4.30, » 11.28.

Es ist zu bemerken, daß die Substanz schwer in ganz reinem Zustand zu erhalten ist, da man sie wegen der großen Zersetzlichkeit ihrer Lösungen nicht umkristallisieren kann.

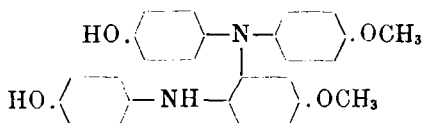
Um zu bestimmen, welcher Teil des Gesamtschwefels salzartig als  $SO_4H_2$ , wieviel etwa als Sulfogruppe gebunden ist, wurde eine gewogene Menge des blauen Farbstoffs in 100 ccm Alkohol gelöst, mit überschüssigem Natrium-äthylat zersetzt und die Lösung mit Wasser verdünnt. Dann wurde mit Salzsäure angesäuert, der Alkohol abdestilliert, die braunrote Lösung filtriert und im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt.

0.2618 g Sbst.: 0.2233 g  $BaSO_4$ .

Gef. S 11.72.

Der gesamte Schwefel ist also im Farbstoff salzartig gebunden.

Der Farbstoff hat die merkwürdige Eigenschaft, in Substanz und in Lösung ganz verschieden gefärbt zu sein. Das Pulver ist auch in der Durchsicht mattblau, die Lösungen in Wasser oder Alkohol sind kirschrot. Er ist in Alkohol leicht, in Wasser mäßig leicht löslich, in indifferenten Solvenzien ist er unlöslich. Die Lösungen werden nach kurzer Zeit braun und sind dann zersetzt; dabei tritt Chinon auf. Von Alkalien, auch schon von Soda wird er mit leuchtend blauer Farbe aufgenommen, beim Ansäuern kehrt die kirschrote Färbung wieder. Wenn man die frisch bereitete wäßrige Lösung unter Kühlung vorsichtig mit Zinkstaub und Eisessig, Zinnchlorür und Salzsäure, schwefliger Säure oder Hydrosulfit und Alkali reduziert, erhält man die Leukobase, die aber außerordentlich oxydabel und zersetzlich ist und darum nicht rein gewonnen wurde; da sie leicht wieder in den Farbstoff zurückgeht, dürfte ihr die Konstitution



zu geben sein. Läßt man die Reduktion der Spaltung folgen, so lassen sich neben Hydrochinon etwa 15% der erwähnten, nicht aufklärbaren Base isolieren.

10 g Farbstoff werden in 2 l Wasser ca. 10 Minuten lang geschüttelt, worauf man von einem unlöslichen schwarzen, metallisch glänzenden Rückstand (z. T. Chinhydron) abfiltriert (0.9 g). Im Filtrat ist der Farbstoff jetzt schon vollkommen gespalten, denn die ursprünglich kirschrote Farbe ist in Braunrot übergegangen, und die Lösung gibt mit Natronlauge nur eine schwache Violettfärbung. Es werden nun 30 ccm 10-prozentige Salzsäure und soviel wäßrige schweflige Säure zugegeben, daß die Lösung kräftig danach riecht. Dabei schlägt die braunrote Farbe momentan nach Gelbgrün um. Nun wird zur Entfernung von Hydrochinon erschöpfend ausgeäthert — Ätherlösung I —, mit Bicarbonat neutralisiert und nochmals ausgeäthert — Ätherlösung II.

Aus der gelben Ätherlösung I wird die schweflige Säure durch Ausschütteln mit wäßriger Bicarbonatlösung entfernt. Der Äther hinterläßt nach dem Verdunsten eine rotbraune Krystallmasse, die aus wenig Wasser mit Tierkohle umkrystallisiert wird: lange farblose Nadeln, Schmp. 169–170°, Mischprobe mit Hydrochinon keine Depression. Mit Eisenchlorid entsteht Chinon.

Die hellrote Ätherlösung II wird auf ca. 50 ccm eingeeengt und scheidet nach kurzem Stehen in Eis eine ansehnliche Krystallisation von schwach rosa gefärbten, dünnen, biegsamen Blättchen ab. Durch weiteres Einengen lassen sich noch zwei fast ebenso reine Fraktionen gewinnen. Ausbeute 1.3 g. Die Substanz schmilzt bei 117.5° zu einer rotbraunen Flüssigkeit. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Nitrobenzol, ziemlich leicht in Äther, Benzol und kochendem Wasser, schwer löslich in Gasolin, Ligroin und Äthylenbromid.

Außer aus Äther läßt sie sich aus Benzol, Ligroin und Wasser umkrystallisieren; doch scheint in letzterem Falle schon eine leichte Zersetzung einzutreten. In verdünnter Salzsäure löst sich der Körper sehr leicht. Aus Wasser umkrystallisierte, nur schwach gelb gefärbte Präparate lösen sich dagegen nicht mehr klar in verdünnter Salzsäure.

Das Vorhandensein einer freien Aminogruppe wird außer durch die Löslichkeit in verdünnten Säuren dadurch bewiesen, daß sich die Substanz diazotieren und mit  $\beta$ -Naphthol zu einem dunkelbraunroten, mit sich selbst zu einem carmoisinroten Farbstoff kuppeln läßt. Ferner zeichnet sich die Base durch ihr starkes Reduktionsvermögen aus. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte innerhalb zwei Sekunden geschwärzt. Man könnte aus diesem Grunde an ein Aminophenol-Derivat denken, doch war die Anwesenheit einer phenolischen Hydroxylgruppe nicht mit Sicherheit festzustellen. Mit verdünnter Natronlauge färbt sich die Base dunkelbraun, doch scheint gleich tiefergreifende Zersetzung einzutreten, da sich schwarze Schmieren dabei abscheiden. Die Lösung der Substanz in verdünnter Salzsäure gibt mit einem Tropfen Bichromat eine prachtvoll carmoisinrote Färbung, mit Ferrichlorid wird sie erst nach und nach rot gefärbt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Base ohne Farbe, Nitritzusatz bewirkt nur eine wenig intensive Rotbraun-Färbung.

Die Substanz ist schwefel- und halogenfrei. Sie wurde zur Analyse im Vakuum der Ölpumpe getrocknet. Konstanz wurde dabei nicht erreicht, da im hohen Vakuum die Base langsam verdampft. Das Präparat der ersten Analyse war im Vakuum von 10 mm über Nacht, das der zweiten etwa 30 Stunden bei 0.5 mm über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

0.1090 g Sbst.: 0.2689 g  $\text{CO}_2$ , 0.0687 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1516 g Sbst.: 0.3743 g  $\text{CO}_2$ , 0.0920 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1209 g Sbst.: 8.5 ccm N (16°, 711 mm). — 0.1443 g Sbst.: 10.4 ccm N (17°, 717 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ . Ber. C 67.04, H 7.27, N 7.83.

Gef. » 67.28, 67.34, » 7.05, 6.79, » 7.77, 8.00.

Molekulargewicht in Nitrobenzol:

0.1441 g Sbst.: 16.58 g Nitrobenzol,  $d = 0.455^\circ$ .

0.1390 g Sbst.: 16.19 g Nitrobenzol,  $d = 0.465^\circ$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ . Mol.-Gew. Ber. 179. Gef. 134, 129.

Die Aufklärung der scheinbar ziemlich einfachen Substanz muß einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.