

6-Methyl-4-phenyl-2-chlor-pyrimidin. Schmp. 50—51°.

Man kocht 2 g Benzoyl-aceton-Harnstoff-Chlorhydrat mit 6 ccm Phosphoroxychlorid und 2 g Phosphorpentachlorid $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ Stdn. am Rückflußkühler und destilliert im Vakuum bei 50—60° das Phosphoroxychlorid ab. Es hinterblieb ein dunkles Öl, das, in Eiswasser gegossen, teilweise zu weißen Krystallen erstarrt. Man extrahierte mit Äther, nach dessen Verdunsten ein gelbes Öl zurückblieb, das allmählich krystallisierte. Zur Analyse reinigte man das 6-Methyl-4-phenyl-2-chlor-pyrimidin am besten über das Chlorhydrat (weiße Nadeln), das man auf Ton trocknete. Durch Aufkochen mit Wasser wird das Salz hydrolysiert. Die freie Base $C_{11}H_9N_2Cl$ erstarrt zu Krystallen vom Schmp. 50—51° (Analyse).

Reduktion. $\frac{1}{2}$ g des Chlorkörpers wurde mit 3 ccm durch Jodphosphonium entfärbter Jodwasserstoffsäure etwa $\frac{1}{2}$ Std. am Rückflußkühler mit etwas rotem Phosphor gekocht. Dann filtrierte ich vom Phosphor ab; aus dem roten Filtrat schied sich beim Erkalten das Jodhydrat des 6-Methyl-4-phenyl-pyrimidins, $C_{11}H_{10}N_2$, in gelben, platten Krystallen ab. Sie wurden abfiltriert, in Wasser gelöst und daraus die freie Base vom Schmp. 44—45° gefällt (Analyse). Sie bildet krystallisierte Gold- und Platinsalze sowie ein Pikrat.

99. Heinrich Wieland: Über küpenartige Reduktionsprodukte der Triphenyl-methan-Farbstoffe.

[Mitteilung aus d. Chem. Laborat. d. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 3. März 1919.)

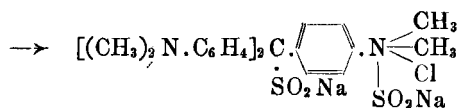
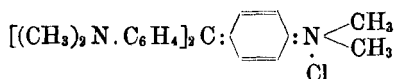
Trotz der Ausführlichkeit, mit der die Reduktionswirkung des Hydrosulfits gegenüber allen möglichen Farbstoffen studiert worden ist, hat man eine eigenartige Reaktion jenes Reduktionsmittels mit Farbstoffen der Triphenyl-methan-Reihe bisher nicht beobachtet. Im allgemeinen werden Farbstoffe durch Hydrosulfit unter Aufnahme von Wasserstoff zu ihren Leukoverbindungen hydriert, und auch im speziellen Falle der Triphenyl-methan-Farbstoffe entstehen diese Hydrierungsprodukte. So hat Otto Fischer¹⁾ ein Verfahren angegeben, um Krystallviolett und andere basische Farbstoffe der Gruppe in neutraler alkoholischer Lösung mit Hydrosulfit zu reduzieren. Es entstehen dabei in guter Ausbeute die Leukobasen. Läßt man jedoch das Hydrosulfit in alkalisch-wässriger Lösung einwirken, so tritt zwar sehr rasch Entfärbung ein, ohne daß jedoch das

¹⁾ J. pr. [2] 79, 563 [1909].

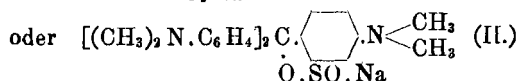
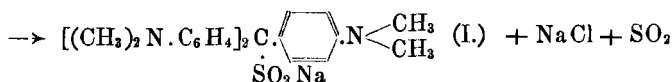
Hydrierungsprodukt zur Abscheidung kommt. Die so erhaltenen Lösungen verhalten sich wie Küpen. Sie besitzen ein ganz außerordentliches Autoxydationsvermögen und bilden, auf Filtrierpapier oder Gewebe gebracht, an der Luft den Farbstoff fast augenblicklich zurück. Die Reaktion beschränkt sich keineswegs auf die basischen Triphenyl-methan-Farbstoffe, sie erfolgt mit dem gleichen charakteristischen Merkmal der rapiden Autoxydation für das Reduktionsprodukt, auch in der Gruppe der sauren, beim Aurin, den Phthaleinen, bei den einfachen sowohl wie bei den komplizierteren vom Typ des Fluoresceins. Es besteht nur ein gradueller Unterschied insofern, als die sauren Triphenyl-methan-Farbstoffe von alkalischem Hydrosulfit etwas langsamer angegriffen werden als die basischen.

Die Aufklärung der Natur der farblosen Reduktionsprodukte gelang dadurch, daß sie sich aus der alkalischen Lösung, bisher in zwei Fällen, nämlich beim Krystallviolett und beim Malachitgrün, in reinem krystallisiertem Zustand isolieren und zur Analyse bringen ließen. Es wurden unter Anwendung der für die Isolierung so ungemein luftempfindlicher Substanzen notwendigen Vorsichtsmaßregeln farblose Natriumsalze erhalten, die aus einem Triarylmethyl- und einem Sulfoxylatrest zusammengesetzt sind. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß man ihnen die Konstitution von Salzen der Triaryl-methan-sulfinsäure (I.) oder des isomeren sauren Sulfoxylsäureesters (II.) geben muß.

Ich fasse die Reaktion, die zu ihrer Bildung führt, so auf, daß sich in der ersten Phase ein Molekül Hydrosulfit, für das ich die *symm.* Struktur $\text{NaO}_2\text{S} \cdot \text{SO}_2\text{Na}$ bevorzuge, mit den beiden hälftigen Radikalen $\cdot\text{SO}_2\text{Na}$ an die Enden des chinoiden Systems addiert, und daß dann unter Abspaltung von Chlornatrium und SO_2 (als Sulfid) in leicht ersichtlicher Weise das Triarylsulfinat entsteht. In den nachstehenden Formeln ist der Vorgang für die Reduktion des Krystallvioletts abgeleitet:



Zwischenprodukt



Für die Reduktion der sauren Triphenyl-methan-Farbstoffe und für die Konstitution der Endprodukte gilt genau die gleiche Formulierung.

Wenn man die so entstehenden Sulfinate mit überschüssigem Alkali erhitzt, so nimmt die Fähigkeit der Lösungen zur Autoxydation mehr und mehr ab und verliert sich bald ganz. Dabei ist bei den basischen Farbstoffen die Leukobase zur Abscheidung gekommen, während die Lösung, die den sauren Farbstoffen entstammt, die nicht mehr autoxydable Leukoverbindung enthält. Am Beispiel des Phenolphthaleins läßt sich die Reaktion im Reagensglas sehr leicht und deutlich zeigen. Die Sulfingruppe wird bei dieser Reaktion als Sulfid abgespalten.

Es ist noch nicht geglückt, den Verlauf der Autoxydation aufzuklären. Bei ihr wird die Sulfoxylgruppe zum größten Teil als Sulfid abgespalten. Dem Niederschlag, der ausfällt, wird durch Äther ziemlich viel Carbinol entzogen. Das unlösliche dunkelblaue Pulver, das im Falle des Krystallvioletts entsteht, ist schwefelhaltig, mit Salzsäure geht es in krystallisiertes Krystallviolett über. Möglicherweise könnte die durch eine schwefelhaltige Beimengung verunreinigte Farbbase vorliegen; aber dem widerspricht einmal die völlige Unlöslichkeit in Wasser und dann die Tatsache, daß beim Fuchsin, dessen Farbbase nicht existiert, ein analoger Körper erhalten wird. Soviel aber ist sicher, daß die Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die überschüssiges Alkali enthaltenden Sulfinatlösungen in der ersten Phase nicht zum Carbinol, sondern zu chinoiden Produkten von Farbstoffcharakter führt. Die Aufklärung der bemerkenswerten Reaktion bleibt der weiteren Untersuchung vorbehalten.

Die den hier behandelten Sulfinsäuren der Leukobasen entsprechenden Sulfonsäuren nehmen K. Dürrschnabel und H. Weil¹⁾, die eine gleichartige Untersuchung von Hantzsch und Oswald²⁾ erweitert haben, in den Produkten der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Carbinolbasen der Triphenyl-methan-Farbstoffe an. Diese Verbindungen sind so unbeständig gegen Alkalien, daß sie schon bei der Neutralisierung durch Soda in das chinoide Sulfid übergehen. Ein so verschiedenes Verhalten von Sulfon- und Sulfingruppe wäre höchst merkwürdig, und ich halte es daher vorläufig für wahrscheinlich, daß in den Hantzsch-Weilschen Körpern Schwefligsäure-ester mit der Gruppe $\text{O.SO}_2\text{H}$ vorliegen, deren Übergang in das chinoide Sulfid ohne weiteres klar ist. Auf der anderen Seite sehe ich in dem Unterschied der beiden Schwefelderivate eine weitere Bestätigung der Auffassung von der Sulfinsäure-Struktur $\text{C.SO}_2\text{Na}$ meiner neuen Verbindungen.

¹⁾ B. 38, 3492 [1905]. ²⁾ B. 33, 278 [1900].

Über die Reaktion des Fuchsin wird in einer gesonderten Abhandlung in einiger Zeit berichtet werden; auch über die Reduktion der sauren Triphenyl-methan-Farbstoffe wird eine spätere Mitteilung erfolgen.

Das hier zu beschreibende Verfahren ist durch Deutsches Reichspatent Nr. 308298 geschützt.

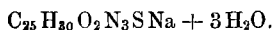
Die Reaktion des Krystallvioletts: *p*-Hexamethyl-triamino-triphenylmethan-sulfinsäures Natrium.

5 g einheitliches Krystallviolett (aus Michlers Keton und Dimethyl-anilin gewonnen) werden in 750 ccm Wasser heiß gelöst. Die auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung läßt man ohne weitere Kühlung langsam, in dem Maße als Entfärbung eintritt, in die Reduktionsflüssigkeit einlaufen, die aus 7 g Hydrosulfit, gelöst in 80 ccm 1-n. Natronlauge, besteht. Man erhält nach kurzem Schütteln eine farblose, meist vollkommen klare Lösung, aus der das Salz durch allmählichen Zusatz von überschüssiger Lauge in schönen glänzenden Krystalschuppen ausgeschieden wird. 100-ccm 20-proz. Natronlauge sind ausreichend.

Für Versuche ist das Salz immer sogleich nach der Bereitung in feuchtem Zustand verwendet worden, weil es selbst bei peinlichstem Luftabschluß nicht farblos konserviert werden kann. Bei der ungeheuren Luftbegierde der Lösung, die sich in Berührung mit Luft sofort mit einer blauen, bronzeglänzenden Haut überzieht, muß das Filtrieren mit einiger Vorsicht, auf breiter Filterplatte vorgenommen werden. Es erwies sich als zweckmäßig, das Salz zuerst auf einem großen Faltenfilter zu filtrieren und von da aus mit verdünnter Hydrosulfitlösung auf die Filterplatte zu spritzen. Zum Waschen dient $\frac{1}{20}$ -Hydrosulfitlösung.

Zur Analyse wurde die erste Krystallisation nochmals umkrystallisiert, indem man das Präparat, wie es nach der gegebenen Beschreibung erhalten wird, von der Filterplatte mit Wasser von 30° löste und direkt in 200 ccm 3-proz. Natronlauge, die 2 g Hydrosulfit gelöst enthielt, durch Saugen einfiltrierte. Zum Absaugen unter Luftabschluß wurde eine eigens konstruierte Apparatur benutzt, die aber hier nicht beschrieben werden soll. Das Salz, das in schneeweißem Zustand in den Exsiccator kam, war nach dem Trocknen in jedem Fall blau geworden. Das Material für die nachstehenden Analysen stammt von drei verschiedenen Darstellungen.

- I. 0.4224 g Subst.: 0.1880 g BaSO₄. — 0.2868 g Subst.: 0.0419 g Na₂SO₄.
 — II.¹⁾ 0.1981 g Subst.: 0.0300 g Na₂SO₄. — 0.2086 g Subst.: 0.0307 g Na₂SO₄.
 — III. 0.2162 g Subst.: 16.6 ccm N (19.5°, 711 mm).



Ber. S 6.24, Na 4.48, N 8.18.

Gef. I. » 6.13, » 4.74, II. 4.90, 4.76, III. » 8.37.

Spaltung des Salzes durch Alkali in der Wärme.

Setzt man die farblose Küpenlösung aufs siedende Wasserbad, so bemerkt man nach kurzem Erwärmen bei der Probe auf Filtrierpapier ein Nachlassen der Autoxydation zum Farbstoff, während gleichzeitig die Lösung durch sich ausscheidendes Leuko-krystallviolett getrübt wird. Nach einer halben Stunde ist der Küpencharakter vollständig verschwunden. Um zu zeigen, daß das überschüssige Hydrosulfit bei dieser Spaltung keine Rolle spielt, daß es sich vielmehr um die durch Alkali bewirkte Zerlegung in Sulfit und Leukobase handelt, wurde etwa 1 g wie oben dargestelltes Sulfinat von der Filterplatte weg in einen halben Liter $\frac{n}{20}$ -Natronlauge eingetragen.

Die Lauge war vorher ausgekocht, der benutzte Erlenmeyer war durchströmt von Stickstoff, der über glühendem Kupfer vollkommen von Sauerstoff befreit war. Nach dem Lösen erwärmte man auf dem Wasserbad und stellte fest, daß nach einer halben Stunde das Sulfinat völlig zersetzt war. Die Leukoverbindung war in bräunlichen Flocken abgeschieden. Sie wog nach dem Trocknen 1.02 g. Zur Reinigung und zum scharfen Nachweis wurde in wenig Benzol gelöst, dann wurde vorsichtig Petroläther zugefügt, der Schmierien fällte. Die gelbe Lösung wurde abgossen und gab mit mehr Petroläther bei starker Kühlung bräunliche Krystallkrusten. Um noch geringe Mengen von beigemengtem Carbinol, einem Produkt der nie ganz zu vermeidenden Autoxydation, zu entfernen, wurde die Leukoverbindung aus der Lösung der Substanz in wenig Salzsäure durch Einbringen in alkalische Hydrosulfitlösung in farblosen Flocken gefällt. Man hat in der neuen Verküpenungsreaktion ein treffliches Mittel, um Carbinol und Leukobase von einander zu trennen.

Schließlich führte erneute Krystallisation aus ganz schwach alkalisch gemachtem Alkohol zu einem fast farblosen Präparat vom Schmp. 170—171°. Die Eigenschaften waren ebenfalls die des *leuko*-krystallvioletts.

Der Versuch diente gleichzeitig zur quantitativen Kontrolle der abgespaltenen Gruppe SO₂Na. Das gemessene Filtrat von der rohen Leukoverbindung enthielt nach einer titrierten Probe 0.1434 g SO₂, auf Grund einer

¹⁾ Präparat und Analysen stammen von Frl. Dr. J. Bäumer.

Schwefelsäurebestimmung die 0.03 g SO_2 entsprechende Menge H_2SO_4 (das Sulfat war durch nachträgliche Autoxydation des Sulfit entstanden), im ganzen also 0.1734 g SO_2 . Ihnen entsprechen 1.01 g *leuko*-Krystallviolett (M.-G. 373), während oben 1.02 g gewogen worden sind.

Die Autoxydation des Krystallviolett-Sulfinats.

Das wie oben aus 5 g Farbstoff hergestellte Salz wurde vom Filter weg in $\frac{3}{4}$ l Wasser, dem 30 ccm $\frac{1}{1}$ -Natronlauge zugefügt war, gelöst, dann wurde rasch durch ein Faltenfilter filtriert und durch die klare, aber blaue Lösung mehrere Stunden Luft geleitet. Nach dem Stehen über Nacht hatte sich der leuchtend blaue Niederschlag aus der hellgelben Lösung abgesetzt. Er wurde abgesaugt und wog nach dem Trocknen 1.79 g. Beim Digerieren mit Äther werden daraus 60% an Carbinol extrahiert, das mit rötlicher Farbe in Lösung geht und nach dem Verdunsten des Äthers krystallisiert zurückbleibt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, der durch einen Tropfen alkoholischen Kalis alkalisch gemacht ist, werden glänzende, oberflächlich noch hellbraun gefärbte Prismen erhalten, die den richtigen Zersetzungspunkt 196° besitzen. Das mit Äther extrahierte leuchtend blaue Pulver enthält nach der Analyse 1.8—2% Schwefel, mit verdünnter Salzsäure geht es in das schön krystallisierte Chlorhydrat des Krystallvioletts über.

Die abgespaltene Sulfoxygruppe befindet sich als Sulfit und Sulfat — letzteres durch Autoxydation von Sulfit entstanden — in der ursprünglichen Lösung. Die schweflige Säure wurde titriert, die Schwefelsäure als BaSO_4 bestimmt. Die Summe der gefundenen Mengen entsprach 1.58 g Niederschlag — auf Farbbase bzw. Carbinol berechnet —, während 1.79 g gewogen sind.

Malachitgrün.

Der Farbstoff wurde jeweils aus umkrystallisierter reiner Carbinolbase mit der berechneten Menge verdünnter Salzsäure hergestellt. Eine kalt gesättigte Lösung von 2.5 g Malachitgrün läßt man in eine mit Eis gekühlte Lösung von .3 g Hydrosulfit in 150 ccm 5-proz. Natronlauge einfließen. Nachdem die Farbe auf hellgrün zurückgegangen ist, filtriert man rasch durch ein Faltenfilter und bringt in dem klaren Filtrat das Sulfinat durch partielle Abstumpfung der überschüssigen Lauge mit 50 ccm 2-n. Salzsäure — ebenfalls unter Kühlung — zur krystallinischen Abscheidung. Die Löslichkeitsverhältnisse sind hier anders als im Fall der Krystallviolett-Verbindung; das Salz des Malachitgrüns ist in Wasser schwer, in Lauge leicht löslich. Unter Luftausschluß wird hierauf abgesaugt, mit ganz ver-

dünnter Hydrosulfidlösung gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Auch hier färbt sich das anfangs schneeweiße, seiden-glänzende Natriumsalz grün.

I. 0.1487 g Sbst.: 0.0691 g BaSO₄. — I. 0.1767 g Sbst.: 0.0267 g Na₂SO₄.
— II. 0.3196 g Sbst.: 0.0474 g Na₂SO₄. — III. 0.3262 g Sbst.: 0.0501 g Na₂SO₄.

$C_{23}H_{25}O_2N_2SNa + 3H_2O$. Ber. S 6.81, Na 4.88.

Gef. » 6.28, » I. 4.90, II. 4.81, III. 4.98.

Die Spaltung des Salzes durch Alkalien und die Autoxydation verlaufen gleichartig wie beim Derivat des Krystallvioletts.

Beim größten Teil der Versuche bin ich von Hrn. Bruno Heinemann in dankenswerter Weise unterstützt worden.

100. Heinrich Wieland: Zur Oxydation der sekundären und tertiären aromatischen Amine. (XX.: Über ditertiäre Hydrazine und damit zusammenhängende Gebiete.)

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 3. März 1919)

Die lange schwebende Frage nach der Natur des blauen Farbstoffes, der bei der Oxydation des Diphenylamins in saurem Medium entsteht, ist vor 6 Jahren endgültig gelöst worden¹⁾. Es liegt in ihm das chinoide Salz des *N,N'*-Diphenyl-benzidins vor, das seinerseits aus der oxydativen Verknüpfung zweier Diphenylamin-Moleküle in *para*-Stellung entsteht. Nach Feststellung dieser Verhältnisse kommen zwei französische Chemiker Marquoyrol und H. Muraour in einer längeren Abhandlung noch einmal auf das Thema zurück²⁾. Sie bestätigen zwar im wesentlichen die von Kehrman und von mir veröffentlichten Ergebnisse, versehen aber ihre Arbeit, die an experimentell Neuem nur eine recht brauchbare Methode zur Darstellung von Diphenyl-benzidin bringt, mit einigen Ausstellungen, die mich veranlassen, auf den Gegenstand noch einmal einzugehen.

Der Hauptpunkt, der noch in Diskussion steht, betrifft die Frage nach dem intimen Mechanismus der Farbstoffbildung. Diphenylamin läßt sich nach zwei Richtungen oxydieren: der freien Base wird das Wasserstoffatom am Stickstoff weggenommen, es entsteht Tetra-

¹⁾ Kehrman und Micewicz, B. 45, 2641 [1912]; Wieland, B. 46, 3296 [1913].

²⁾ Bl. [4] 15, 186 [1914].