

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.

C₂₃H₂₅O₂N₂SNa + 3 H₂O. 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].

phenyl-hydrazin, während bei den Salzen, d. h. in saurer Lösung, äußerlich wenigstens, der Angriff an der *para*-Stelle je eines Benzolkerns einsetzt. Zur Erklärung dieser Tatsache nahm ich an, daß es die ungesättigte Natur des dreiwertigen Stickstoffs sei, die in der freien Base die Oxydationswirkung auf sich lenke, während mit dem Verschwinden freier Valenzen infolge der Salzbildung das Oxydationsmittel am Benzolkern eingreift.

Diese Auffassung teilen die oben genannten Autoren nicht; sie glauben vielmehr, sie durch folgenden Versuch widerlegt zu haben. Sie oxydieren Diphenylamin einmal in 50-proz., das andere Mal in konzentrierter Schwefelsäure mit dem gleichen Überschuß, dem Vierfachen der Theorie von Chromsäure.

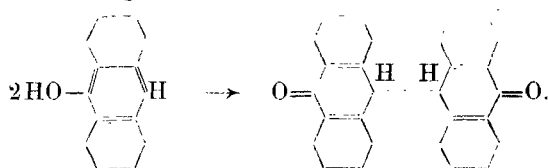
Im ersten Fall wird alles Diphenylamin oxydiert, während im zweiten ein Viertel des Einsatzes unangegriffen bleibt. Dadurch soll die Irrtümlichkeit meiner Vorstellung bewiesen sein, weil gerade in dem Fall, wo der Stickstoff am ausgiebigsten durch Salzbildung geschützt ist, in konzentrierter Schwefelsäure, das Diphenylamin langsamer reagiere als bei geringerem Schutze. Ich habe die Versuche wiederholt und kann sie bestätigen. Beim Arbeiten in starker Schwefelsäure bleibt sogar bei weiterer Steigerung des Chromsäure-Überschusses auf das Sechsfache der Theorie ein Teil des Diphenylamins unangegriffen. Aber die Ursache dafür ist eine andere, als jene Autoren glauben. Wenn nämlich infolge der starken Konzentration der Säure die Oxydationsgeschwindigkeit des Diphenylamins vermindert würde, so müßte im Reaktionsgemisch neben unverändertem Diphenylamin auch die in so großem Überschuß eingesetzte Chromsäure vorhanden sein. Dies ist aber, wie eine größere Anzahl von Versuchen ergeben hat, selbst bei der maximal verwendeten Menge nicht der Fall. Die Chromsäure wird stets vollständig verbraucht. Und darin liegt die Lösung der Frage. In der stark schwefelsauren Lösung geht die Oxydation über das chinoide Benzidinsalz hinaus, sei es, daß weiter oxydierbare Kondensationsprodukte entstehen, sei es, daß unter diesen Bedingungen eine Zerstörung von Benzolkernen stattfindet. Die Anwendung verdünnter Schwefelsäure, deren Vorteil die französischen Chemiker herausgefunden haben, ist also nicht deshalb geboten, weil das Diphenylamin in konzentrierter, schwefelsaurer Lösung weniger rasch oxydiert würde als in verdünnter, sondern wegen der Konkurrenz der durch die starke Säure verursachten Nebenoxydationen.

Die Auffassung, die ich über den Mechanismus der Oxydation von Diphenylamin und Triphenylamin in saurer Lösung geäußert habe, daß nämlich dabei der Angriffspunkt aus den erwähnten Grün-

den vom Stickstoff auf das *para*-ständige Kohlenstoffatom verschoben werde, wird demgemäß durch die Arbeit keineswegs widerlegt.

Ich hatte zur Stütze meiner Annahme das Triphenylamin herangezogen, das von mir in analoger Weise zum chinoiden Salz des Tetraphenyl-benzidins oxydiert worden ist. Diese Parallele wollen die genannten Chemiker nicht gelten lassen, weil ich hier unter anderen Bedingungen, nämlich in Eisessig ohne Schwefelsäure, oxydiere. Daher habe ich mich auch noch mit der Oxydation des *N*-Methyldiphenylamins beschäftigt. Hier erhält man unter genau den gleichen Verhältnissen wie beim Diphenylamin den prächtigen, carminroten Farbstoff und aus ihm durch Reduktion das noch unbekannte Dimethyldiphenylbenzidin. Damit dürften die Zweifel an der experimentellen Grundlage der von mir ausgesprochenen Theorie behoben sein.

Mit dieser Theorie wollte ich nur klar unterscheiden zwischen den beiden Oxydationsmöglichkeiten, die für das Diphenylamin bekannt sind. Die freie Base wird zu Diphenylstickstoff, d. h. Tetraphenylhydrazin dehydriert, die Salze werden dimolekular zu chinoiden Benzidinderivaten umgewandelt. Es ist schwer, den Mechanismus dieser zweiten Reaktion sicher und abschließend zu präzisieren. Ich glaube nicht, daß das *para*-ständige Wasserstoffatom direkt wegoxydiert wird, sondern bin überzeugt, daß man es mit einer komplizierteren Umsetzung zu tun hat, bei deren Erörterung man die gleichartige Reaktion der Phenole berücksichtigen muß. Hier hat man festen Boden in der wichtigen Tatsache, daß Anthranol durch Oxydation in Dianthron übergeführt wird. Diese Reaktion, die von Orndorf und Bliß¹⁾ zuerst beobachtet, dann von Dimroth²⁾ und Hans Meyer³⁾ geklärt worden ist, verläuft nach Art der Pinakonbildung gemäß der Gleichung:



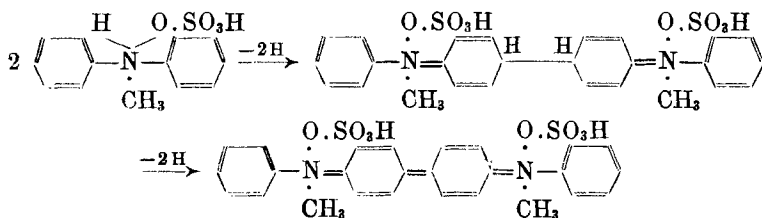
Es handelt sich hierbei zweifellos um eine dehydrierende Abspaltung des Wasserstoffs von der Phenol-hydroxyl-Gruppe. Die Vereinigung zweier Moleküle in *para*-Stellung ist offensichtlich die Folge der durch die Dehydrierung gestörten Valenzverhältnisse. Außer der de-

¹⁾ Am. 18, 455 [1896]. ²⁾ B. 34, 223 [1901].

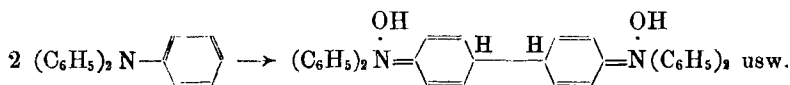
³⁾ M. 1909, 165; vergl. dazu auch Pummerer und Frankfurter, B. 47, 1472 [1914] und Pummerer und Cherbuliez, B. 47, 2957 [1914].

hydrierenden Abspaltung von Wasserstoff besteht aber auch die Möglichkeit einer wahren Oxydation unter Zufuhr von Sauerstoff.

Denn wenn man die Prinzipien der Phenol-Oxydation auf die hier vorliegenden Vorgänge überträgt, so lassen sie sich zwar bei den Salzen des Diphenylamins und *N*-Methyl-diphenylamins als Dehydrierungen auffassen; hier kann der durch die Säure mitgebrachte Wasserstoff genau so wie bei der einfachen Chinoidisierung der Salze tertiärer oder ditertiärer Basen vom Oxydationsmittel weggenommen werden:



Für das Triphenylamin aber wird man bei seiner Oxydation in Eisessig nicht wohl Salzbildung annehmen können. Man wird hier die Reaktion besser durch eine Anlagerung von Sauerstoff oder Hydroxyl erklären gemäß dem Schema:



Für die Bildung des durch weiterschreitende Oxydation entstehenden Farbstoffs ist entscheidend die auffallende Basizitätssteigerung, die selbst der dreifach arylierte Stickstoff durch Beteiligung an einem chinoiden Ringsystem erfährt¹⁾.

Die Oxydation des Diphenylamins.

Die experimentellen Angaben von Marqueyrol und H. Mouraour sind bei der Nachprüfung in jeder Hinsicht bestätigt worden. Ihre Methode zur Darstellung des *N,N'*-Diphenyl-benzidins ist die beste der bisher bekannten. In meiner mehrfach zitierten Abhandlung befindet sich eine kleine Ungenauigkeit. Die Farbe der mit Bichromat oxydierten Diphenylaminlösung ist unter den von mir angegebenen Bedingungen nur anfangs blau, am Ende der Oxydation aber grün.

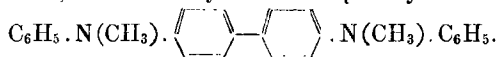
Oxydiert man nach den Angaben der beiden Autoren Diphenylamin in starker Schwefelsäure, mit dem Vierfachen der berechneten Menge an Bichromat, so blieben in drei Versuchen 23, 23.8 und 25 % Diphenylamin unversehrt, genau wie jene Autoren angeben. Nach

¹⁾ Vergl. dazu Wieland und Wecker, B. 43, 701 [1910].

dem sofortigen Verdünnen der Oxydationslösung mit Eis zeigte sich aber auch die Chromsäure vollständig aufgebraucht.

Dies war auch der Fall, als die sechsfache Menge Bichromat für den gleichen Versuch verwendet wurde. Damit ist gezeigt, daß in konzentriert-saurer Lösung das Diphenylamin nicht an sich langsamer reagiert als in schwächer saurer, daß ihm vielmehr in rascher verlaufenden Nebenreaktionen das Oxydationsmittel weggenommen wird.

Symm. N, N'-Dimethyl-N, N'-diphenyl-benzidin,



Das zur Oxydation verwandte *N*-Methyl-diphenylamin wurde teilweise aus technischem Produkt durch Wasserdampf-Destillation und Fraktionierung rein gewonnen, teilweise auch durch Methylierung von Diphenylamin mit Dimethylsulfat selbst bereitet.

50 g Diphenylamin ließ man langsam zu 40 g Dimethylsulfat, die in einem Rundkolben auf dem Wasserbad erwärmt wurden, fließen. Nachdem die heftige Reaktion vorüber war, wurde noch 1 Std. lang im Ölbad auf 130° erhitzt. Um sicher alles Diphenylamin umzusetzen, wurde mit einem Äquivalent Alkali, 7.5 g Natrium in 300 ccm Alkohol, versetzt, nach einstündigem Stehen von dem Salzniederschlag abgesaugt, vom Filtrat der Alkohol weggedampft und der Rückstand von neuem mit 40 g Dimethylsulfat 1 Std. lang auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde mit überschüssiger, wäßriger Lauge 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und schließlich das Methyl-diphenylamin mit Wasserdampf abgeblasen. Aus 27 g Rohöl wurden 24 g bei 175° und 31 mm Druck konstant siedendes, nahezu farbloses Präparat erhalten.

Als Nebenprodukt bildet sich Methyl-diphenylamin-sulfonsäure. Sie fand sich als Natriumsalz in dem Salzniederschlag, den man nach gründlichem Waschen mit Äther in Wasser löste. Nach Zugabe von 20-proz. Natronlauge zu dieser Lösung schieden sich nach einigem Stehen prächtige, perlmutterglänzende Krystallblätter ab, 9.5 g. Zur Analyse wurde das Salz in wenig Wasser gelöst, durch Zusatz von Alkohol zur erneuten Krystallisation gebracht und zur Konstanz getrocknet.

0.2679 g Sbst.: 0.0660 g Na_2SO_4 . — 0.3074 g Sbst.: 0.2487 g BaSO_4 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{NSO}_3\text{Na}$. Ber. Na 8.07, S 11.23.

Gef. » 7.99, » 11.11.

Die Konstitution geht sicher aus dem Verhalten bei der Oxydation hervor (s. unten).

Zur Oxydation des *N*-Methyl-diphenylamins wurden 8 g der Base in 150 ccm Eisessig und 50 ccm absolutem Alkohol gelöst, am

besten in einer Stöpselflasche, 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und das Ganze unter Kühlung im Kältegemisch ziemlich rasch mit 10 g Natriumbichromat, gelöst in wenig Wasser und 50 ccm Eisessig, unter Schütteln oxydiert. Das rote, chinoide Salz scheidet sich teilweise aus. 2 Minuten nach dieser Operation wird unter Aufhebung der Kühlung grammweise Zinkstaub eingetragen unter ständigem, kräftigem Schütteln, bis der intensiv rote Farbstoff verschwunden und nur ein gelbbrauner Ton geblieben ist. Jetzt saugt man ab und wäscht den Niederschlag mit Wasser und Alkohol gründlich aus. Durch Extraktion mit heißem Benzol und nach dem Einengen der Benzollösung erhält man 4—5 g ziemlich reines *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diphenyl-benzidin. Noch mehr empfiehlt sich die Extraktion des Benzidins mit Äther aus der Hülse. Die Ausfällung des Filtrats mit Wasser liefert noch etwa 3.5 g weniger reines Rohprodukt. Wie beim Tetraphenyl-benzidin, macht auch hier die vollständige Reinigung viel Mühe. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol allein wurde der Schmp. 168° erreicht, der nach Analyse II der noch nicht genügend reinen Substanz angehört. Erst nach zweimaliger Krystallisation aus Amylalkohol und schließlicher Wiederholung dieser Operation aus Benzol unter Zugabe von heißem Alkohol zur heißen Lösung wurde ein ganz reines Präparat vom Schmp. 171° in farblosen, seidenglänzenden Nadeln erhalten.

I. 0.1246 g Sbst.: 0.3921 g CO₂, 0.0747 g H₂O. — 0.1894 g Sbst.: 13.1 ccm N (20°, 721 mm). — II. 0.1731 g Sbst.: 0.5401 g CO₂, 0.1041 g H₂O.

C₂₆H₂₄N₂. Ber. C 85.71, H 6.60, N 7.69.

Gef. » 85.83, 85.11, » 6.71, 6.73, » 7.65.

Das neue Benzidin ist in Alkohol und Eisessig sehr schwer, in Äther schwer löslich. Leichter in heißem Eisessig und Amylalkohol; ziemlich leicht in heißem Benzol und Aceton. Die Lösungen zeigen schwach blaue Fluoreszenz. In starker Schwefelsäure gelöst, gibt das neue Benzidin gleich dem Diphenyl- und Tetraphenyl-benzidin mit Oxydationsmitteln eine sehr intensive Farbreaktion, die Farbe ist aber im Gegensatz zu dort carminrot.

Den gleichen Farbton erhält man von der oben beschriebenen Sulfonsäure in wäßrig-schwefelsaurer Lösung. Bei der Durchführung der Oxydation mit Chromsäure wurde nach der Reduktion mit Zinkstaub im wesentlichen eine (lösliche) Sulfonsäure, wohl die des Benzidins, zurückgewonnen; in geringer Menge konnte auch Dimethyldiphenylbenzidin isoliert werden, so daß also hier die Sulfongruppe zum Teil abgespalten wurde. Damit ist die Konstitution der Sulfonsäure bewiesen.

Es ist bemerkenswert, daß das chinoide Farbsalz aus Dimethyl-diphenyl-benzidin rot ist. Der Ton ist weniger blautichig als der einer 2-proz. Permanganatlösung. Es gehört zweifellos der gleichen Klasse an wie die blauen und grünen, vom Diphenyl- und Tetraphenyl-benzidin abgeleiteten, nämlich der *holo*-chinoiden. Nach den Untersuchungen von Piccard¹⁾, der sich ausführlich mit dem Einfluß der Substituenten Phenyl und Methyl auf die Farbe der chinoiden Salze des *p*-Phenylendiamins und Benzidins beschäftigte, wäre durch die doppelte Methylierung des Diphenyl-benzidins zum mindesten eine Farbvertiefung nach reinem Blau bis Blaugrün zu erwarten gewesen. Tatsächlich aber wirken die beiden Methylgruppen farberhöhend, und es tritt die Frage auf, ob das »Gelb zweiter Ordnung«, das Piccard in dem chinoiden Farbsalz aus Tetraphenyl-benzidin annimmt, nicht einfach als der Ausdruck einer gleichgerichteten, noch weitergehenden Farberhöhung zu betrachten ist. Zweifellos wird durch den Farbrückgang bei den Salzen des chinoiden Dimethyl-diphenyl-benzidins die von Piccard²⁾ aufgestellte und im allgemeinen anerkannte Gesetzmäßigkeit durchbrochen. Solche Anomalien zeigen klar, daß die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution selbst in homologen Reihen nicht additiver Natur sind, daß vielmehr offenbar innere Kompensationen der absorptiven Wirkung einzelner Gruppen auftreten, die bei der theoretischen Behandlung des ganzen Gebietes zur Vorsicht mahnen.

Analoge Beispiele sind in der Reihe der aromatischen Nitro- und Nitrosoverbindungen recht häufig; wohl bekannt sind sie bei den Triphenylmethan-Farbstoffen.

Um die Natur des roten Farbstoffs sicher zu stellen, habe ich Dimethyl-diphenyl-benzidin mit berechneten Mengen Chromsäure oxydiert. 0.241 g Substanz wurden in 20 ccm Benzol gelöst und mit Eisessig auf 225 ccm verdünnt. Als Oxydationsmittel diente Chromsäure in Eisessig, ca. $\frac{1}{10}$ -n. Der zurückgehende Titer wurde jeweils kurz vor den Versuchen neu bestimmt. Ohne Mineralsäure wird Dimethyl-diphenyl-benzidin zu einem goldgelben bis gelbbraunen Farbstoff oxydiert, gerade so wie Tetraphenyl-benzidin. Das rote, *holo*-chinoide Salz entsteht nur auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure, von der jeweils 2 Tropfen zu den Proben von 20 ccm der obigen Lösung gegeben wurden. Auf colorimetrischem Wege wurde einwandfrei festgestellt, daß pro Molekül ein Sauerstoff nötig ist, indem erst

¹⁾ B. 46, 1843 [1913]; siehe namentlich die Tabelle auf S. 1850.

²⁾ In der zitierten Abhandlung beschränkt Piccard selbst die strenge Gültigkeit seiner Regel auf die *meri*-chinoiden Salze, l. c. S. 1857.

nach Zugabe der entsprechenden Menge Chromsäure die höchste Intensität der Färbung erreicht wird. Durch Reduktion mit Zinkstaub tritt vollständige Entfärbung ein; das durch Ausfällen mit Wasser zurückgewonnene Benzidin zeigte ohne weitere Reinigung den Schmp. 169°. Es sei noch erwähnt, daß die Eisessiglösung sich beim Stehen an der Luft ziemlich rasch autoxydiert; sie färbt sich gelb.

Das gelbe Oxydationsprodukt könnte nach Analogie mit dem Tetraphenyl-benzidin das *meri*-chinoide Salz sein; ein tieferes Eindringen in seine Zusammensetzung lag dem Zweck der vorliegenden Untersuchung fern.

Bei der Ausführung der Versuche bin ich von meinem Assistenten, Hrn. Bruno Heinemann, mit Eifer und Geschick unterstützt worden.

101. Heinrich Wieland, Boris Dolgow und Talbot J. Albert: Triaryl-chlor-methane und Diarylamine.

(XXI.: Über ditertiäre Hydrazine und damit zusammenhängende Gebiete.)

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium d. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 3. März 1919.)

An mehreren Beispielen ist gezeigt worden, daß die durch Dissoziation der *ditert.* aromatischen Hydrazine entstehenden Diarylstickstoffe sich mit Triphenylmethyl zu den aus den beiden Radikalen zusammengesetzten Triphenylmethyl-diaryl-aminen, $(C_6H_5)_3C.N(C_6H_5)_2$, zusammenlagern. Für diese nach mehrfacher Richtung hin interessanten Körper durfte man auf einfacherem Wege, durch Umsetzung von Triphenyl-chlor-methanen mit Diarylaminen, eine bequeme Zugänglichkeit erwarten. Die Versuche lieferten indes, nicht nur bei den einfachen Ausgangsstoffen Triphenyl-chlor-methan und Diphenylamin, sondern auch bei verschiedentlich substituierten, im allgemeinen nicht die erwarteten Reaktionsprodukte, sondern damit isomere, von ganz anderem chemischen Verhalten. Während jene ganz allgemein durch Säure, glatt in Triaryl-carbinol und Diarylamin zerlegt werden und bei höherer Temperatur unter Färbung dissoziieren, sind die neuen Isomeren bei beiden Reaktionen vollkommen beständig. Es liegt daher nahe, sie als Derivate des Tetraphenylmethans, ihren einfachsten Vertreter als *p*-Anilino-tetraphenylmethan zu formulieren und ihre Bildung auf eine Umlagerung der primär entstandenen Triarylmethyl-diaryl-amine zurückzuführen:

