

Es kann also nicht ohne Widerspruch bleiben, wenn Hr. Schmidt behauptet, daß er die Reduzierbarkeit der Carboxylgruppe in Fettstoffen durch katalytische Hydrierung als erster gefunden habe. Unter Berücksichtigung des bisherigen Standes der Wissenschaft dürfen aber zweifellos wir es für uns beanspruchen, den Weg für die wirtschaftliche Darstellung der Fettalkohole unter Verwendung katalytischer Methoden gewiesen zu haben, und zwar dergestalt, daß auch die großtechnische Herstellung dieser Produkte, die bei fehlender Erkenntnis ihrer Bedeutung niemand vor uns in Erwägung gezogen hat, heute keinen irgendwie gearteten Schwierigkeiten mehr begegnet<sup>5).</sup>

Eine weitere Diskussion der Prioritätsfrage dürfte sich danach erübrigen.

---

**22. W. Dilthey, W. Schommer und G. Escherich: Diphenyl-*p*-phenylen-diamin und Triphenyl-chlor-methan. (Heteropolare, XV.)<sup>1).</sup>**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 5. Dezember 1931.)

Vor kurzem konnte mitgeteilt werden, daß das durch Einwirkung von Triphenyl-chlor-methan auf *symm.* Diphenyl-*p*-phenylen-diamin entstehende blaue Chlorid ein „*meri*-chinoides“ Salz des Diamins vorstellt. Sein Oxydationsgrad wurde als „halb-chinoid“ angenommen. Da die Zusammensetzung des Salzes merkwürdig schien, die angegebenen, mehrfach bestätigten Analysen über ein Mehr oder weniger an Wasserstoff aber nicht entscheiden konnten, wurde die Titration mit  $TiCl_3$  bzw.  $SnCl_2$  nachgeholt.

Die Bereitung des Salzes geschah in Schwefelkohlenstoff. Bei I, III, IV im Ansatz von 1 Amin : 1 Chlorid; bei II: 2 Amin : 1 Chlorid; bei V: 1 Amin : 3 Chlorid. I—III waren  $\frac{1}{2}$  Jahr alt, IV und V frisch dargestellt. Die blaue Farbe schlug bei der Titration nach gelblich um.

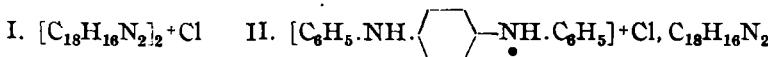
g Chlorid Schmp. 183° in Eisessig	ccm $TiCl_3$ -Lösg. (salzsauer)	Gew.-Proz. Wasser- stoff
I { 0.2483 0.2789	17.6 (Titer 0.00405) 19.2 "	0.187 0.182
II 0.1331	9.45 "	0.187
III 0.2546	17.25 "	0.179
IV { 0.2223 0.2558	17.3 (Titer 0.003654) 19.3 "	0.185 0.180
V 0.2599	19.6 "	0.180
Berechnet für $C_{26}H_{32}N_4Cl$		0.182

<sup>5)</sup> vergl. hierzu Ztschr. angew. Chemie 44, 922 [1931].

<sup>1)</sup> XIV. Mitteil.: B. 64, 1280 [1931].

<sup>2)</sup> vergl. Piccard, B. 46, 1843 [1933]; H. W. Schwechten, B. 64, 971 [1931]: Das Schwechten'sche Perchlorat bedarf noch der Titration, um es als halbchinoid anzuerkennen.

Hiernach kommt also dem blauen Salz ein Wasserstoff-Atom mehr zu als damals angenommen wurde, es enthält zwei Molekülen Diamin, könnte also entsprechend I als anomales Ameniumsalz aufgefaßt werden.



Es wäre viertel-chinoid oder viertel-ionoid, d. h. auf vier N-Atome käme ein Anion. Wollte man es als halb-ionoid (halb-chinoid) auffassen, so müßte es, wenn man von einer Verdopplung der Formel absicht<sup>3)</sup>, eine Molekel Diamin irgend einer Form aufgenommen haben (II). Natürlich muß man sich zunächst die Frage vorlegen, ob diese überschüssige Molekel Diamin als integrierender Bestandteil des Salzes anzusehen ist oder nicht. Aus folgenden Gründen möchte man diese Frage bejahen: 1. Die flachen Prismen des blauen Salzes machen einen durchaus einheitlichen Eindruck. Unter dem Mikroskop erscheinen sie in dünnerer Schicht blaß bläulich, bei dichterer Packung deutlich rein blau. Farbloses Diamin oder dessen Hydrochlorid ist nicht auffindbar. 2. Die Haltbarkeit des Salzes ist in trocknem Zustand relativ groß, da Schmelzpunkt, Zusammensetzung und Titrationswert nach halbjährigem Aufbewahren unverändert sind. 3. Das Salz hat immer dieselbe Zusammensetzung, denselben Schmelzpunkt und denselben Titrationswert, mag man auch das Mengen-Verhältnis von Diamin : Tritylchlorid noch so sehr variieren. 4. Beim Auskochen mit Alkohol, in dem Diamin und sein Hydrochlorid in der Hitze leicht löslich sind, ändert sich die Zusammensetzung nicht wesentlich. Ein Rohsalz (Schmp. 184°) mit einem analysierten Chlorgehalt von 6.2% wurde derart mit absol. Alkohol ausgekocht, daß etwa die Hälfte in Lösung ging. Der Chlorgehalt des Rückstandes war unverändert 6.1%. Ein aus Methylalkohol umkristallisiertes Salz, dessen Schmp. auf 178–180° gefallen war, enthielt noch 5.2% Cl, während sich für ein normales „halb-chinoides“ Chlorid 12.0% Cl berechnen.

Auffällig blieb nun, daß aus diesem viertel-chinoiden Salz die von Piccard als halb-chinoid befundene Chinhedron-Base entstehen sollte. Das vor 6 Monaten aus blauem Salz gewonnene, aus Alkohol umkristallisierte, bei 132° schmelzende Chinhedron wurde nun ebenfalls titriert.

0.0466 g (Chinhedron, Schmp. 132°) verbrauchten 4.27 ccm  $TiCl_3$ -Lösg. (Titer 0.003155 g  $TiCl_3$ ).

Ber. für (1 Imin + 3 Amin) 0.1929 Gew.-Proz. H. Gef. 0.1881 % H.

Das Chinhedron war also ebenfalls viertel-chinoid. Mit analogem Ergebnis wurde auch die aus dem blauen Salz hergestellte Rohbase (Schmp. 132–135°) sowohl mit  $TiCl_3$  als auch mit  $SnCl_2$  titriert, auch sie war nur viertel-chinoid. Auf der anderen Seite ergaben jedoch das nach Piccard hergestellte Chinhedron (Schmp. 130–135°), sowie eine gleichteilige Mischung von Amin und Imin (Schmp. 132–134°) bei der Titration die für halb-chinoid berechneten Werte, wodurch ein Titrationsfehler ausgeschlossen wird. Ob es sich bei diesen verschiedenen, nahezu gleichschmelzenden Oxydationsstufen des Diamins um chemische Verbindungen oder um

<sup>3)</sup> E. Weitz, B. 57, 153 [1924]; W. Dilthey, Journ. prakt. Chem. [2] 109, 273 [1925]. In dieser Mitteilung war die voraufgehende von E. Weitz bedauerlicherweise nicht erwähnt worden.

Eutektika handelt, kann vielleicht durch Aufnahme eines Schmelzbildes entschieden werden.

Ebenso wie Triphenyl-chlor-methan, setzt sich auch Triphenyl-fluor-methan<sup>4)</sup> mit dem Amin in Schwefelkohlenstoff zu einem prächtig krystallisierenden, blauen Fluorid vom Schmp. 165–168° um von analoger Zusammensetzung und demselben Titrationswert, der ein viertel-ionoides Salz anzeigt.

0.2448 g Fluorid: 20.55 ccm N (15°, 766 mm). — 0.1258, 0.1329 g Sbst.: 8.9, 10.7 ccm  $n_{40}$ -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösg. — 0.1292 g Sbst. (in Methanol): 8.7 ccm TiCl<sub>3</sub> (Titer 0.00445 g TiCl<sub>3</sub>).

$C_{38}H_{32}N_4F$ . Ber. N 10.4, F 3.5, H (Gew.-Proz.) 0.1873.

Gef. .. 10.3, .. 3.3, 3.6, .. .. 0.1952.

Nicht so eindeutig ist das in beliebigem Lösungsmittel zwar leicht zu erhaltende, blaue Bromid (aus Triphenyl-brom-methan), welches aber undeutlich krystallisiert und keinen Reinheits-Anspruch hat, da der Schmelzpunkt stark variiert und sich auch beim Aufbewahren ändert. Die ausführten Brom-Bestimmungen ließen keinen Schluß auf eine Formulierung zu.

Es bleibt nun noch die Frage zu behandeln, ob die isolierten blauen Salze mit ihrem viertel-chinoiden Oxydationswert als die eigentlichen Träger der blauen Farbe oder als Amin-Addukte an halb-chinoides Salz anzusprechen sind, d. h. ob Formel I oder II für sie zutrifft. Löst man das blaue Chlorid unter Zusatz von etwas Salzsäure in Eisessig, so kann man, wenn die Lösung nicht zu konzentriert ist, deutlich erkennen, daß eine Zugabe verd. Bromwassers oder Eisenchlorids die Farbintensität unter Erhaltung des rein blauen Tones steigert. Dies kann nur so erklärt werden, daß das blaue Salz in Lösung in halb-chinoides Salz und freies Amin zerfällt, welch letzteres durch Brom unter Bildung weiteren halb-chinoiden Salzes oxydiert wird. Ist dies richtig, dann mußte ein Zusatz von Diphenyl-*p*-phenylenlidiimin die blaue Farbe ebenfalls intensivieren, was auch der Fall ist. Die zweite Molekel Diamin gehört daher wohl nicht zum Kation. Leider gelang es nicht, die Titration zum halb-chinoiden Salz quantitativ zu gestalten, da der Punkt der größten Farbintensität nicht scharf genug zu bestimmen war. Hingegen war es leicht, bis zur *holo*-chinoiden, roten Stufe durchzutitrieren, wobei die drei Bromatomen entsprechende Menge Brom verbraucht wurde.

Hierdurch ist nun die Entscheidung zugunsten der Formel II gegeben. Die blauen Salze sind normale halb-ionoide Ameniumsalze<sup>5)</sup> (von halb-chinoider Oxydationsstufe der zugrunde liegenden Base) die eine Molekel Diamin in einer für die Farbe unwesentlichen, aber in festem Zustand festgebundenen Form aufgenommen haben. Dieses „Krystall-Amin“ wird in Lösung frei und kann in weiteres halb-ionoides Salz verwandelt werden.

<sup>4)</sup> F. F. Blicke, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1515 [1924].

<sup>5)</sup> Nomenklatur s. B. **62**, 1834 [1929].