

bis die angewandte Menge Zinnfolie in Lösung gegangen war. Beim Erkalten der Lösung setzte sich ein hellgelbes Oel am Boden des Gefässes ab, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte und sich als das Zindoppelsalz der Reductionsbase erwies.

Ohne Letzteres zu isoliren, dampfte man die salzsaure Lösung ein, machte alsdann mit Natronlauge alkalisch und destillirte mit Wasserdampf.

Nach dem Ausäthern des übergegangenen Destillates wurde die ätherische Lösung über Kali getrocknet, der Aether verdampft und das restirende Methyltetrahydro-*o*-toluchinolin fractionirt destillirt. Sdp. 238—240° (uncorr.).

Die Analyse ergab die nachstehenden Werthe:

0.2631 g Sbst.: 0.7962 g CO₂, 0.2133 g H₂O.

C₁₁H₁₅N. Ber. C 81.98, H 9.31.

Gef. » 82.53, » 9.00.

Das Chlorhydrat der Base gab mit Platinchlorid ein Platindoppelsalz, das aus concentrirter Salzsäure in gelben, mikroskopisch kleinen, derben Nadeln vom Zersetzungspunkt 223° krystallisirte.

Das Pikrat der Base wurde aus Letzterer mittels Pikrinsäure dargestellt; dasselbe wurde aus 96-proc. Alkohol krystallisirt, und bildete kleine rhombische Tafeln von gelbrother Farbe. Schmp. 160°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.2204 g Sbst.: 0.4236 g CO₂, 0.0931 g H₂O.

C₁₁H₁₅N.C₆H₃(NO₂)₃O. Ber. C 52.30, H 4.61.

Gef. » 52.41, » 4.69.

Hr. Dr. Speyer hat mich bei diesen Versuchen unterstützt.

5. F. Ullmann und P. Dieterle: Studien in der Diphenazonreihe¹⁾.

(Eingegangen am 4. December 1903.)

In Folge verschiedener, in der letzten Zeit von dem Einen von uns aufgefundener, einfacher Synthesen von *o*-Dinitrobiphenylderivaten²⁾ ist diese Klasse von Verbindungen sehr leicht zugänglich geworden. Es erschien uns interessant, die daraus darstellbaren Diphenazone näher zu untersuchen.

¹⁾ Auszug aus der an der Universität Basel eingereichten Dissertation des Hrn. Paul Dieterle.

²⁾ F. Ullmann u. J. Bielecki, diese Berichte 34, 2174 [1901]. F. Ullmann u. W. R. Forgan, diese Berichte 34, 3802 [1901].

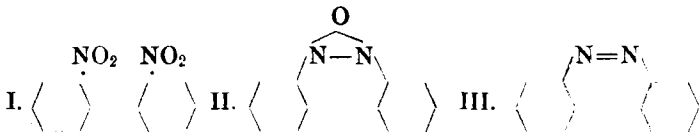
Die Muttersubstanz dieser Körperklasse, das Diphenazon wurde von Täuber¹⁾, durch Reduction von *o*-Dinitrobiphenyl mittels Natriumamalgam erhalten. Als Zwischenproducte treten Diphenazonmonoxyd und Diphenazondioxyd auf. Täuber²⁾ beobachtete ferner die Bildung von Diphenazon beim Erwärmen von Diphenyl-*o*-dihydrazin mit verdünnter Salzsäure auf 150°, oder beim Erhitzen des entsprechenden Diacetyl-Diphenyldihydrazins auf 260°.

Vor einiger Zeit hat Wohlfahrt³⁾ gezeigt, dass durch elektrolytische Reduction von *o*-Dinitrobiphenyl ebenfalls Diphenazon in vorzüglicher Ausbeute gewonnen werden kann.

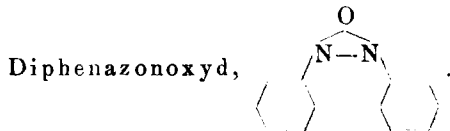
Wir haben diese hübsche Methode in verschiedenen Fällen angewandt. Dieselbe liefert nur dann sehr gute Resultate, wenn das zu reducirende Nitroderivat sich in der Kathodenflüssigkeit (Alkohol) löst.

Die Diphenazone lassen sich nun, wie wir gefunden haben, aus dem entsprechenden Dinitrobiphenylen nach der folgenden, allgemeiner Anwendung fähigen Methode gewinnen.

o-Dinitrobiphenyl wird z. B. beim Erhitzen mit einer Lösung von Schwefelnatrium theilweise reducirt, und es bildet sich Diphenazonoxyd (Formel II). Reducirt man diese Verbindung weiter mit Stannochlorid und Salzsäure oder auf elektrolytischem Wege, so entsteht in vorzüglicher Ausbeute Diphenazon (Formel III).



Experimenteller Theil.



2.6 g 2.2'-Dinitrobiphenyl werden mit 45 ccm Alkohol erwärmt, eine Lösung von 20 g krystallisirtem Schwefelnatrium in 15 ccm Wasser hinzugefügt, und unter kräftigem Schütteln auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich braun, und das Reductionsproduct wird nach dem Abdestilliren des Alkohols durch Zusatz von siedendem Wasser als brauner, krystallinischer Niederschlag ausgefällt, filtrirt, gewaschen und getrocknet (1.9 g = 91 pCt. der Theorie).

¹⁾ Diese Berichte 24, 3085 [1891]. ²⁾ Diese Berichte 29, 2272 [1896].

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 65, 295 [1902].

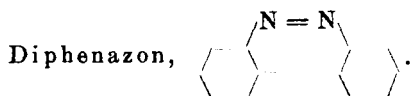
Durch Krystallisation aus Benzol-Ligroin erhält man das Diphenazonmonoxyd in Form von gelbbraunen Nadelchen, die bei 139° schmelzen. Täuber¹⁾ giebt für die gleiche Substanz den Schmp. 152° an. Dies dürfte wohl daher kommen, dass dieselbe noch etwas Diphenazondioxyd enthielt, das bei 240° schmilzt.

0.1886 g Sbst.: 0.5087 g CO_2 , 0.0697 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ON}_2$. Ber. C 73.47, H 4.08.

Gef. » 73.56, » 4.10.

Das Diphenazonmonoxyd löst sich gut in Benzol. Englische Schwefelsäure löst mit dunkelgelber Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Diphenazonmonoxyd in gelben Kryställchen wieder aus, die scharf bei 139° schmelzen.



Fügt man zu einer Lösung von Stannochlorid in rauchender Salzsäure, die äquimolekulare Menge Diphenazonoxyd hinzu, so löst sich dasselbe leicht unter Gelbfärbung auf, und durch schwaches Erwärmen wird die Reduction zu Ende geführt. Durch Eingiessen der Lösung in verdünnte Natronlauge wird das Diphenazon als gelbe, krystallinische Masse abgeschieden, die man filtrirt, wäscht und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält so schöne, grosse, citronengelbe, tafelförmige Krystalle, die bei 156° schmelzen und reines Diphenazon sind.

Die nach dieser Methode gewonnene Substanz ist sofort bedeutend reiner als die auf andere Weise erhaltene. Die Eigenschaften stimmen völlig mit den von Täuber angeführten überein. Die Lösung in Säuren ist rein gelb.

Von den Diphenazoniumsalzen ist von Wohlfart das Jodmethylat und das Methylsulfomethylat beschrieben worden. Wir wir gefunden haben, ist das Chlorzinkdoppelsalz durch seine relative Schwerlöslichkeit ausgezeichnet.

Es wird am besten aus der wässrigen Lösung des Einwirkungsproductes von Dimethylsulfat auf Phenazon, durch Zusatz einer salzsauren Zinkchloridlösung, in Form von gelben Kryställchen gewonnen, die filtrirt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen werden. Durch Lösen in Wasser und Wiederausfällen mit Salzsäure erhält man es völlig rein. Das Chlorzinkdoppelsalz des Diphenazonchloromethylates bildet gelbe Nadelchen, die leicht in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol mit gelber Farbe löslich sind. Sie schmelzen bei 235° .

¹⁾ Diese Berichte 24, 3084 [1891].

0.2840 g Sbst.: 0.2708 g AgCl.

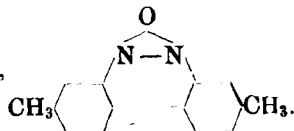
$(C_{13}H_{11}N_2Cl)_2ZnCl_2$. Ber. Cl 23.58. Gef. Cl 23.59.

Versetzt man die wässrige Lösung eines Phenazoniumsalzes mit Ammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit erst braun, trübt sich dann allmählich unter Ausscheidung eines braunen Niederschlages, aus dem durch Krystallisation aus Alkohol nur Diphenazon gewonnen werden konnte.

0.1080 g Sbst.: 15.7 ccm N (21°, 732 mm).

$C_{12}H_8N_2$. Ber. N 15.55. Gef. N 15.8.

3.8-Dimethyl-diphenazonoxyd,



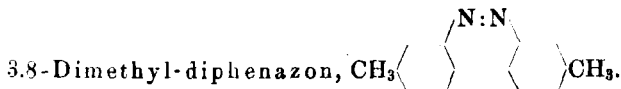
1.86 g fein gepulvertes 2.2'-Dinitro-4.4'-ditolyl¹⁾ werden mit 40 ccm Alkohol übergossen, hierzu eine Lösung von 15 g Schwefelnatrium in der gleichen Menge Wasser hinzugefügt und eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Das Dinitroditolyl geht in Lösung, und allmählich scheidet sich das Dimethyldiphenazonoxyd in braunen Krystallen aus, deren Menge sich nach dem Abdestilliren des Alkohols noch vermehrt. Die Krystalle werden filtrirt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus siedendem Benzol umkrystallisirt (1.2 g = 80 pCt. der Theorie).

0.1745 g Sbst.: 0.4792 g CO₂, 0.0824 g H₂O.

$C_{14}H_{12}N_2O$. Ber. C 75.00, H 5.36.

Gef. » 74.89, » 5.25.

Das 3.8-Dimethyl-diphenazonoxyd bildet grosse, hellbraune Krystallblättchen, die bei 209° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Aether; Alkohol, Benzol und Eisessig nehmen dieselben dagegen leicht auf. Verdünnte Säuren lösen sie sehr schwer, concentrirte Säuren dagegen relativ leicht mit dunkelgelber Farbe. Beim Verdünnen der Lösungen mit Wasser wird die Substanz wieder unverändert abgeschieden.



Für alle im Nachstehenden beschriebenen, elektrolytischen Reductionen diene der folgende Apparat.

Anode: Ein Bleiblechcylinder in einer mit Sodalösung gefüllten Thonzelle.

Kathode: Nickeldrahtnetzcyliner; das Ganze in einem schmalen, hohen Becherglas.

¹⁾ Diese Berichte 34, 3804 [1901].

8.7 g 2.2'-Dinitro-4.4'-ditolyl, 2 g krystallisirtes Natriumacetat werden in 200 ccm Alkohol gelöst und die heisse Lösung in den Kathodenraum des Elektrolysirgefässes gegeben.

Kathodenoberfläche 300 qcm. Stromdichte 3—6 Amp. auf 100 qcm. Sofort nach dem Einschalten des Stromes färbt sich die gelbe Lösung braunroth. Nach Durchgang von 6 Amp.-Stdn. beginnt eine schwache Wasserstoffentwicklung, und man leitet noch 2 Amp.-Stdn. bei geringerer Stromdichte durch die Flüssigkeit.

Die braunrothe, filtrirte, alkoholische Lösung wird stark concentrirt, wobei sich das Dimethyldiphenazon in schwach braunen Krystallen ausscheidet. Dieselben sind nach dem Umkrystallisiren aus Benzol völlig rein und schön schwefelgelb gefärbt. Sie schmelzen scharf bei 188° und sind in allen ihren Eigenschaften völlig identisch mit der von L. Meyer¹⁾ dargestellten Substanz. Sie lösen sich in concentrirten Säuren mit orangegelber Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser gelb wird.

0.2004 g Sbst.: 0.5962 g CO₂, 0.1029 g H₂O. — 0.0966 g Sbst.: 12 ccm N (21°, 728 mm).

C₁₄H₁₂N₂. Ber. C 80.87, H 5.77, N 13.46.

Gef. » 81.13, » 5.69, » 13.52.

Das Dimethyldiphenazon-Nitrat scheidet sich beim Erkalten einer warmen Lösung der Base in verdünnter Salpetersäure in Form von gelben Nadelchen aus. Dieselben schmelzen bei 166°, lösen sich leicht mit gelber Farbe in heissem Wasser, etwas schwieriger in Alkohol.

Beim Erkalten scheidet sich das Salz fast völlig aus den Lösungen wieder aus.

0.1107 g Sbst.: 16 ccm N (24°, 740 mm).

C₁₄H₁₂O₃N₃. Ber. N 15.54. Gef. N 15.75.

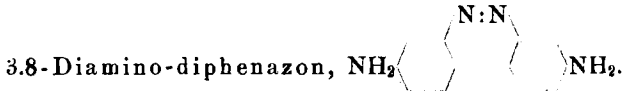
Für die Herstellung des Chlorzinkdoppelsalzes des 3.8-Dimethyldiphenazon-5-chlormethylates verfährt man am zweckmässigsten wie folgt. 1.2 g Dimethyldiphenazon werden in 10 ccm heissem Xylol gelöst und 2 ccm Dimethylsulfat hinzugefügt. Alsbald scheidet sich das Additionsproduct an den Wandungen des Ballons als rothe Masse völlig aus. Man giesst die klare Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand mit Aether einige Male aus, löst ihn in Wasser, kocht die gelbe Lösung einige Zeit, um die letzten Spuren von Aether zu verjagen, und setzt schliesslich eine verdünnte, salzsaure Lösung von Zinkchlorid hinzu. Beim Erkalten scheidet sich dann das Salz in kleinen, gelben Nadelchen aus, die nach dem Filtriren mit verdünnter Salzsäure gewaschen und bei 100° getrocknet werden (1.56 g). Das Salz bildet gelbe, bei 231° schmelzende Nadeln, die leicht in

¹⁾ Diese Berichte 26, 2239 [1893].

Wasser, schwieriger in Alkohol mit gelber Farbe löslich sind. Ver-
setzt man die wässrige Lösung mit Ammoniak, so bleibt sie zunächst
klar, und erst nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung eines bei
179° schmelzenden Körpers.

0.2972 g Sbst.: 0.2579 g AgCl.

$(C_{14}H_{12}N_2 \cdot CH_3Cl)_2 ZnCl_2$. Ber. Cl 21.71. Gef. Cl 21.43.



Dasselbe wurde durch elektrolytische Reduction des Dinitro-
benzidins gewonnen.

Kathodenflüssigkeit: 1.7 g Dinitrobenzidin, 1.9 g Natriumacetat,
100 ccm Alkohol.

Kathode: Nickeldrahtnetz von 225 qcm einseitiger Oberfläche.

Stromdichte: 1—1.5 Amp. auf 100 qcm.

Die Flüssigkeit wird während der Dauer der Operation bis nahe zum
Sieden erhitzt. Die anfangs gelbe Lösung färbt sich allmählich dunkelroth,
und nach Durchgang von 1.3 Amp.-Std. beginnt eine lebhafte Wasserstoff-
entwicklung. Man lässt noch 0.5 Amp.-Std. bei einer geringeren Dichte
hindurchgehen, filtrirt die heisse, rothe Lösung, destillirt den grössten Theil
des Alkohols ab und fügt zum Rückstand siedendes Wasser. Beim Erkalten
scheiden sich 1.05 g (80 pCt. der Theorie) Diaminodiphenazon in braunen
Krystallen aus.

Dieselben werden sehr fein gepulvert und aus sehr viel siedendem
Xylol, worin sie auch in der Siedehitze sehr schwer löslich sind, um-
krystallisirt. Man erhält so hübsche, dunkelgelbe Kryställchen, die
bei 265° schmelzen. Dieselben sind identisch mit der von Täuber¹⁾
bereits dargestellten Substanz. Sie lösen sich leicht in Alkohol mit
gelbrother Farbe, sehr schwer in Benzol, fast garnicht in Aether.
Concentrirte Säuren nehmen dieselben mit gelbrother Farbe auf. Die
Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser roth. Eisessig löst mit
rothvioletter Farbe.

0.1018 g Sbst.: 24.2 ccm N (15°, 730 mm).

$C_{12}H_{10}N_4$. Ber. N 26.61. Gef. N 26.66.

Für die Herstellung von Tetramethyldiaminodiphenazon sowie
dessen Oxyd, diente uns Tetramethylbenzidin als Ausgangsmaterial.
Dasselbe wurde nach der von Michler und Pattinson²⁾ aufge-
fundenen Methode gewonnen unter Benutzung der von Rosenthal
angegebenen³⁾ Modification.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3087 [1891].

²⁾ Diese Berichte 14, 2162 [1881].

³⁾ D. R.-P. No. 127 199; Centralbl. 1902 [1], 83.

4.4'-Tetramethyldiamino-biphenyl,



Von den zahlreichen Versuchen, die wir angestellt haben, um das Dimethylanilin durch Oxydation mit Schwefelsäure möglichst vollständig in Tetramethyldiaminobiphenyl überzuführen, gab uns der Folgende die besten Ausbeuten.

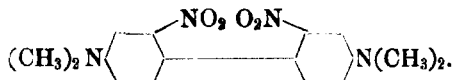
In einem Erlenmeyer von 100 ccm Inhalt werden 30 g Dimethylanilin, 130 g concentrirte Schwefelsäure und 1 g Terpentinöl im Oelbade unter häufigem Umrühren auf 190–200° erhitzt. Die Reaction muss fortwährend überwacht werden, da in Folge der Entwicklung von schwefeliger Säure und Wasserdampf sehr oft ein starkes Schäumen der Masse eintritt. Nach ungefähr 4–5-stündigem Erwärmen ist die Umsetzung gewöhnlich beendet. Man giesst die braune Masse auf Eis, neutralisirt mit Ammoniak und treibt, wenn nothwendig, geringe Mengen unverbrauchten Dimethylanilins mit Dampf über. Das zurückbleibende, grau gefärbte Tetramethylbenzidin wird abgesaugt, mit siedendem Wasser gut ausgewaschen und schliesslich getrocknet (28 g). Das Rohproduct wird durch Krystallisation aus siedendem Benzol oder Chloroform gereinigt. Man erhält es in Form von schwach braun gefärbten Blättchen, die gegen 187° schmelzen (21 g) und die für die weitere Nitrirung rein genug sind.

Durch nochmalige Krystallisation aus Benzol wird es völlig rein und farblos; es schmilzt dann bei 197°.

0.0942 g Stbst.: 10.1 ccm N (19°, 728 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Ber. N 11.79. Gef. N 11.38.

2.2'-Dinitro-4.4'-tetramethyldiamino-biphenyl,



15 g Tetramethyldiaminobiphenyl werden in 300 ccm englischer Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und bei dieser Temperatur ein Gemisch von 12.5 g 63-procentiger Salpetersäure und 60 ccm englischer Schwefelsäure langsam unter stetigem Rühren hinzugegeben. Das braune Reaktionsgemisch lässt man über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wobei es sich dunkelroth färbt. Man giesst es dann auf Eis, neutralisirt bei möglichst niederer Temperatur mit Ammoniak und erhitzt hierauf zum Sieden, wobei das anfangs flockig ausgeschiedene rothe Nitrirungsproduct krystallinische Structur annimmt und sich sehr leicht filtriren und mit heissem Wasser auswaschen lässt. Es bildet nach dem Trocknen ein hellrothes Pulver, das bei 224° schmilzt. (Ausbeute 20.7 g = 99 pCt. der Theorie.)

Für die Analyse wurde ein Theil aus Xylol oder Eisessig umkrystallisirt. Man erhält hierbei das Dinitrotetramethyldiaminobiphenyl in schönen, granatrothen, bei 229.5° schmelzenden Nadeln, die sich

bei wenig höherer Temperatur zersetzen. (Epstein¹) giebt den Schmelzpunkt zu 231° an).

0.2610 g Sbst.: 0.5534 g CO₂, 0.1226 g H₂O. — 0.1010 g Sbst.: 15.6 ccm N (20°, 738 mm).

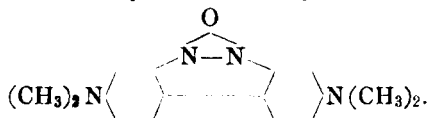
C₁₆H₁₈O₄N₄. Ber. C 58.18, H 5.45, N 16.97.

Gef. » 57.83, » 5.22, » 17.13.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, Aether und Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Benzol. Chloroform und Pyridin nehmen dieselbe leicht auf. Die Lösungen sind orangegelb gefärbt.

Es ist bereits ein Dinitrotetramethyldiaminobiphenyl von Michler und Pattinson²) durch Behandeln von Tetramethylbenzidin mit Salzsäure und Natriumnitrit erhalten worden, das bei 188° schmilzt. Dasselbe ist sicher verschieden von unserer Substanz. Die Stellung der Nitrogruppen in dem bei 229.5° schmelzenden Derivat ist durch die Ueberführung in ein Diphenazonderivat bewiesen.

3.8-Tetramethyldiamino-diphenazonoxyd.



Zu einer Lösung von 6 g krystallisiertem Schwefelnatrium in der gleichen Menge Wasser fügt man 1 g fein gepulvertes Dinitrotetramethyldiaminobiphenyl und 5 ccm Alkohol hinzu und erhitzt unter Rückfluss zum Sieden. Alsbald tritt eine heftige Reaction ein, wobei sich das Nitroderivat völlig mit carminrother Farbe löst. Nach halbstündigem Erhitzen verdünnt man die Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser, wobei sich das Tetramethyldiaminodiphenazonoxyd als rothes Pulver ausscheidet, das filtrirt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet wird (0.77 g = 90 pCt. der Theorie).

Das Rohproduct schmilzt bei 235°; nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es carminrothe, centrisch gruppirte, bei 242° schmelzende Nadeln. Dieselben sind in Aether und Ligroin unlöslich, siedendes Wasser nimmt Spuren davon auf. Benzol und Alkohol lösen besonders in der Siedehitze reichliche Mengen. In Chloroform ist die Substanz sehr löslich. Die Lösungen sind gelbroth gefärbt. Eisessig löst mit violetter Farbe, auf Wasserzusatz scheidet sich die Substanz wieder aus. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist orangeroth.

0.1934 g Sbst.: 0.4782 g CO₂, 0.1097 g H₂O. — 0.1257 g Sbst.: 21.5 ccm N (17°, 736 mm).

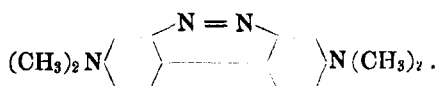
C₁₆H₁₈ON₄. Ber. C 68.09, H 6.38, N 19.85.

Gef. » 67.43, » 6.32, » 19.21.

¹) D. R.-P. No. 126 125; Centralbl. 1901 [2], 1375.

²) Diese Berichte 17, 118 [1884].

3.8-Tetramethyldiamino-diphenazon,



Dieses Derivat wurde sowohl durch saure, als auch durch elektrolytische Reduction des entsprechenden Phenazonoxydes gewonnen. Es entsteht ferner durch elektrolytische Reduction des Dinitrotetramethyldiaminobiphenyls.

I. Aus Dinitro-tetramethyldiamino-biphenyl.

2.3 g reines, fein gepulvertes Nitroderivat und 2 g Natriumacetat werden mit 160 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt, in das Elektrolysirgefäss gegossen und der Strom eingeschaltet. Da der grösste Theil des Nitroproductes ungelöst bleibt, so muss die Kathodenflüssigkeit stets im gelinden Sieden erhalten werden, damit sich die zu reducirende Substanz nicht am Boden des Becherglases ansammelt. Die Stromdichte beträgt 3—4 Amp. bei 250 qcm einseitiger Kathodenoberfläche. Bei grösserer Stromdichte war stets Wasserstoffentwicklung bemerkbar. Die gelbrothe Kathodenflüssigkeit färbt sich dunkelroth, das Nitroderivat geht allmählich in Lösung, und ein schwacher Dimethylamingeruch macht sich bemerkbar. Nachdem etwas mehr als die berechnete Strommenge eingeleitet ist, wird die rothe Lösung durch Filtration von geringen Mengen unangegriffenem Dinitrotetramethylbenzidin getrennt und stark concentrirt. Beim Erkalten krystallisirt das Tetramethyldiaminodiphenazon in dunkelrothen Kryställchen aus (1.25 g), die aus Xylol umkrystallisirt werden. Man erhält dann prächtige, seidenglänzende, rothe Nadelchen (1.05 = 56 pCt. der Theorie), die bei 270° schmelzen.

0.1868 g Sbst.: 0.4962 g CO₂, 0.1148 g H₂O. — 0.1185 g Sbst.: 22.2 ccm N (15°, 726 mm).

C₁₆H₁₈N₄. Ber. C 72.18, H 6.78, N 21.05.
Gef. » 72.44, » 6.82, » 20.95.

Da man in Folge der geringen Löslichkeit des Dinitrobenzidins in Alkohol nur mit geringer Stromdichte arbeiten kann, so versuchten wir die Reduction in Pyridinlösung auszuführen. Das hierbei gewonnene Product schmolz aber bei 215° und bestand der Hauptsache nach aus unreinem Ausgangsmaterial.

Das Tetramethyldiaminodiphenazon ist in Wasser und Ligroin unlöslich; sehr schwer in Aether, leichter in Alkohol und Benzol und spielend leicht in Chloroform. Die Lösungsfarbe ist gelbroth. Die Lösung in Eisessig ist schmutzigrün gefärbt und bleibt auf Zusatz von Wasser klar. Concentrirte Säuren lösen mit gelber Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser prächtig dunkelblau wird.

2) Aus Tetramethyldiamino-diphenazonoxyd.

a) Elektrolytisch.

1.5 g Tetramethyldiaminodiphenazonoxyd werden in 40 ccm 90-procentigem Alkohol gelöst, 1 g krystallisirtes Natriumacetat hinzugefügt und mit einer Stromstärke von 1—2 Amp. bei einer einseitigen Kathodenoberfläche von 60 qcm reducirt. Nach Durchgang von 1 Amp.-St. findet lebhaftere Wasserstoffentwicklung statt. Man unterbricht den Strom, concentrirt die rothe, alkoholische Lösung und fällt das Tetramethyldiaminodiphenazon mit Wasser aus. Man erhält nach dem Absaugen und Trocknen 0.84 g = 60 pCt. der theoretischen Menge, vom Schmp. 268°. Durch Krystallisation aus Xylol wird das Product gereinigt. Es schmilzt dann scharf bei 276° und besitzt genau dieselben Eigenschaften, wie der durch directe Reduction des Dinitrotetramethyldiaminobiphenyls erhaltene Körper.

b) mittels Stannochlorid.

1.5 g Tetramethyldiaminodiphenazonoxyd werden in verdünnter Salzsäure gelöst und eine salzsaure Lösung von 1.8 g Stannochlorid hinzugefügt. Nach einigen Minuten, etwas rascher beim schwachen Erwärmen, färbt sich die anfangs braune Lösung dunkelblau. Durch Zusatz von Wasser scheidet sich ein braunrother Niederschlag aus, der filtrirt und mit Natronlauge zersetzt wird. Nach dem Filtriren, Waschen und Trocknen gewinnt man auf diese Weise 1.06 g (75 pCt. der Theorie) fast reines Phenazonderivat. Durch Krystallisation aus Xylol erhält man das Tetramethyldiaminodiphenazon in schönen, rothen Nadeln, die mit dem auf andere Weise gewonnenen Product in ihren Eigenschaften völlig übereinstimmen. Sie schmelzen bei 276°.

0.1031 g Sbst.: 19.2 ccm N (16°, 742 mm).

$C_{16}H_{18}N_4$. Ber. N 21.05. Gef. N 21.19.

Das Chlorhydrat bildet sich leicht, wenn man 1 g Base in reiner, concentrirter Salzsäure auflöst und die gelbgrüne Lösung solange mit heissem Wasser verdünnt, bis sie rein blau geworden ist. Beim Erkalten scheidet sich dann das salzsaure Salz in schwarzblauen Kryställchen ab, die filtrirt und getrocknet werden (1.2 g).

0.2787 g Sbst.: 0.1324 g AgCl.

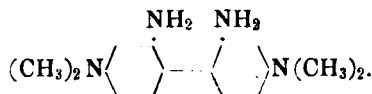
$C_{16}H_{18}N_4 \cdot HCl$. Ber. Cl 11.71. Gef. Cl 11.73.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 236°, es ist in Wasser schwer mit grüner, trüber Farbe löslich. Verdünnte Salzsäure löst es leicht mit schöner, dunkelblauer Farbe auf. Die Lösungen in Alkohol und Chloroform sind grün.

Das Nitrat bildet ebenfalls ein dunkelblaues Krystallpulver, das dieselben Eigenschaften wie das Chlorhydrat besitzt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 238°.

Das Dinitrotetramethylbenzidin liefert bei der Reduction mit Stannochlorid und Salzsäure ausschliesslich

2.2'-Di-amino-4 4'-tetramethyldiamino-biphenyl,



Zu diesem Zwecke fügt man 8 g Dinitroderivat nach und nach zu einer warmen Lösung von 36 g Stannochlorid in 55 ccm 39-procentiger Salzsäure. Das Nitroproduct löst sich unter lebhafter Reaction auf, und aus der schwach gefärbten Flüssigkeit scheidet sich auf Zusatz von reiner concentrirter Salzsäure das Zinndoppelsalz der neuen Base fast vollständig beim Erkalten aus. Dasselbe wird nach dem Filtriren und Waschen mit verdünnter Salzsäure wieder in Wasser gelöst und durch Eingiessen der Lösung in verdünnte Natronlauge das Dianinotetramethylbenzidin als graue, krystallinische Masse abgeschieden, die filtrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. (5.2 g = 80 pCt. der Theorie).

Durch Krystallisation aus Benzol-Ligroin erhält man das Amin in fast farblosen Blättchen, die bei 166° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin und Aether und wird leicht von Alkohol und Benzol aufgenommen. Verdünnte Säuren lösen es leicht auf, die Lösung ist farblos.

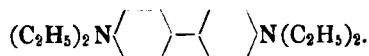
0.1623 g Sbst.: 30.5 ccm N (16°, 730 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4$. Ber. N 20.74. Gef. N 21.03.

Das Product dürfte mit der von Michler und Pattinson¹⁾ hergestellten Substanz wohl kaum identisch sein, da die entsprechenden Nitroderivate verschieden waren.

Verwendet man an Stelle von Tetramethylbenzidin bei den oben beschriebenen Reactionen das entsprechende Tetraäthyldiamino-biphenyl, so verlaufen die verschiedenen Operationen auf dieselbe Weise. Die Producte sind durchweg leichter löslich und zeigen einen niedrigeren Schmelzpunkt.

4.4'-Tetraäthyldiamino-biphenyl,



20 g Diäthylanilin, 100 g concentrirte Schwefelsäure, 0.5 g Terpentinöl werden 3 Stunden auf 200—210° erhitzt. Die braunschwarze Schmelze wird nach dem Erkalten mit Eis verdünnt, durch Zusatz von Ammoniak alkalisch gemacht und das unverbrauchte Diäthylanilin (3 g) mit Dampf abgeblasen. Der dunkel gefärbte Rückstand wird filtrirt, gewaschen, getrocknet und mit Benzol extrahirt. Die Benzollösung hinterlässt beim Verdampfen 13.3 g (85 pCt. der Theorie) reines, bei 86° schmelzendes Tetraäthylbenzidin, das

¹⁾ Diese Berichte 17, 118 [1884].

identisch ist mit dem von P. W. Hofmann ¹⁾, sowie W. Michler und S. Pattinson ²⁾ dargestellten Product.

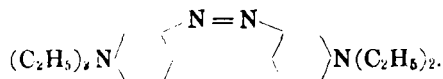
Durch Nitrirung einer Lösung von 8 g Tetraäthylbenzidin in 160 ccm Schwefelsäure mit einem Gemisch von 5.4 g 63-procentiger Salpetersäure und 30 g Schwefelsäure bei 0° gewonnenes 2.2'-Dinitro-4.4'-tetraäthyl-diamino-biphenyl bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, rothe, glänzende Nadeln, die bei 132° schmelzen (Eppstein giebt 114° an).

0.1054 g Sbst.: 13.9 ccm N (20°, 730 mm).

$C_{20}H_{26}N_4O_4$. Ber. N 14.51. Gef. N 14.48.

Das Nitroderivat ist in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in Aether und Ligroin, leicht in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig mit gelber Farbe.

3 8-Tetraäthyl-diamino-diphenazon,



Dasselbe wurde durch elektrolytische Reduction einer siedenden Lösung von 3.2 g Dinitrotetraäthyl-diaminobiphenyl, 1 g Natriumacetat in 180 ccm 90-procentigem Alkohol bei einer Stromdichte von 1 Amp. auf 100 qcm gewonnen. Die Wasserstoffentwicklung beginnt nach der Zuführung von 1.6 Amp.-Stunden, und man unterbricht den Strom nach Durchgang von 2 Amp.-Stunden. Aus der stark concentrirten, alkoholischen Lösung wird das Phenazonderivat durch Zusatz von Wasser gefällt und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisirt.

Es bildet glänzende, dunkle Krystalle, die beim Trocknen auf dem Wasserbade roth werden und bei 184° schmelzen (1.33 g = 50 pCt. der Theorie).

0.0980 g Sbst.: 15.8 ccm N (18°, 728 mm).

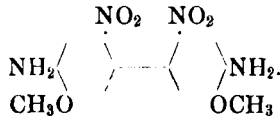
$C_{20}H_{26}N_4$. Ber. N 17.40. Gef. N 17.86.

Das Tetraäthyl-diaminodiphenazon ist unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Aether und wird von siedendem Alkohol und Benzol leicht mit gelbrother Farbe gelöst. Die Lösung in Eisessig ist grün, concentrirte Säuren lösen mit gelber Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser blau wird.

Schliesslich zogen wir noch das Dinitrodianisidin in den Kreis unserer Untersuchungen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 115, 366 [1860].

²⁾ Diese Berichte 14, 2166 [1881].

4.4'-Diamino-3,3'-dimethoxy-6,6'-dinitro-biphenyl¹⁾,

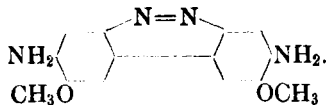
Dasselbe lässt sich, entgegen den Angaben von Starke²⁾, sehr gut durch directe Nitrierung von Dianisidin mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefel-Säure darstellen, jedoch muss ein grosser Ueberschuss von Schwefelsäure verwendet werden.

10 g Dianisidin werden in 200 ccm Schwefelsäure gelöst und bei -5° unter stetem Rühren ein Gemisch von 8.5 g 63-procentiger Salpetersäure und 40 ccm Schwefelsäure hinzugefügt. Man lässt das Nitringemisch über Nacht stehen, giesst dasselbe dann auf Eis, neutralisirt bei möglichst niedriger Temperatur mit Ammoniak, kocht hierauf auf und filtrirt das Dinitrodianisidin ab. Dasselbe schmilzt nach dem Trocknen bei 200° (11.2 g = 75 pCt. der Theorie) und bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rothe Krystallblättchen, die bei 222° schmelzen und die von Starke¹⁾ angegebenen Eigenschaften besitzen.

0.0992 g Subst.: 15.1 ccm N (17° , 723 mm).

$C_{14}H_{14}N_4O_6$. Ber. N 16.77. Gef. N 16.84.

3.8-Diamino-2,9-dimethoxy-diphenazon,



Dasselbe wird am zweckmässigsten durch elektrolytische Reduc-tion der entsprechenden Nitroverbindung gewonnen.

3.65 g Dinitrodianisidin werden in 750 ccm 90-proc. Alkohol gelöst, 1 g Natriumacetat hinzugefügt und bei einer einseitigen Kathodenoberfläche von 220 qcm und einer Stromstärke von 2–3.5 Amp. elektrolysirt. Die gelbe, siedende Flüssigkeit färbt sich allmählich dunkler, und nach Durchgang von 140 Amp.-Min. findet lebhaftere Wasserstoffentwicklung statt. Man schickt noch 20 Amp.-Min. bei geringerer Dichte hindurch, filtrirt die heisse alkoholische Lösung und dampft dieselbe auf ein kleines Volumen ein.

Beim Erkalten scheidet sich das Diaminodimethoxydiphenazon als braunes Krystallpulver ab. (1.76 g = 60 pCt. der Theorie.)

Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man die Base völlig rein, in Form dunkelgelber Krystalle, die bei 244° schmelzen.

¹⁾ Die Stellung der Nitrogruppen in 6,6' ist sehr wahrscheinlich, sie könnten eventuell auch in 2,2' stehen.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 59, 220 [1899].

0.1785 g Sbst.: 0.4016 g CO₂, 0.0824 g H₂O. — 0.1087 g Sbst.: 21.1 ccm N (23°, 724 mm).

C₁₄H₁₄O₂N₄. Ber. C 62.22, H 5.18, N 20.73.
Gef. » 62.30, » 5.21, » 20.80.

Das Diaminodimethoxydiphenazon ist unlöslich in Ligroin und Aether, etwas löslich in Wasser. Benzol, Alkohol und Chloroform lösen die Substanz besonders in der Siedehitze gut mit gelber Farbe auf. Die Lösung in Eisessig ist gelbroth gefärbt.

Das Chlorhydrat wird durch Auflösen der Base in verdünnter, warmer Salzsäure erhalten. Es scheidet sich dann aus der dunklen, blutrothen Lösung in schönen, rothen, metallisch-glänzenden Kryställchen aus. Dieselben lösen sich in Wasser mit orangegelber Farbe. Das auf diese Weise erhaltene Salz scheint zweisäurig zu sein. Bei 105° verliert es bereits etwas Salzsäure, wodurch die Chlorbestimmung zu niedrige Zahlen gab.

0.3118 g Sbst.: 0.2313 g AgCl.

C₁₄H₁₄O₂N₂.2HCl. Ber. Cl 20.73. Gef. Cl 18.35.

C₁₄H₁₄O₂N₄.HCl. » » 11.60.

Genf, November 1903. Universitätslaboratorium.

6. R. Chodat und A. Bach: Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle.

VII. Einiges über die chemische Natur der Oxydasen.

(Eingegangen am 9. December 1903.)

Von der Annahme ausgehend, dass die sogenannten Oxydasen nur leicht oxydable Körper seien, welche den molekularen Sauerstoff unter Peroxydbildung aufnehmen, versuchten wir¹⁾, die bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Oxydasen intermediär entstehenden Peroxyde näher zu charakterisiren. Beim Behandeln des frischen, oxydasehaltigen Saftes der *Lathraea squamaria* mit einem reinen Luftstrom unter tropfenweisem Zusatz von 1-procentiger Barytlösung erhielten wir einen Barytniederschlag, welcher nach Auswaschen und Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure die bekannte Hydroperoxydreaction mit Titanschwefelsäure nicht gab, dagegen das Jodkalium-Stärke-Reagens sofort und intensiv bläute. Da, mit dem Griess'schen Reagens geprüft, die schwefelsaure Lösung sich als völlig frei von salpetriger Säure erwies, so drängte sich der Schluss auf, dass die Jodausscheidung aus Jodkalium durch ein substituirtes Hydroperoxyd hervorgerufen war. Ein ähnlicher Versuch mit beim Stehenlassen inactiv gewordenem *Lathraea*-Saft ergab, was die Jodausscheidung be-

¹⁾ Diese Berichte 35, 2466 [1902].