

0.1171 g Sbst.: 4.2 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{20}H_{13}O_2N$ . Ber. N 4.44. Gef. N 4.09.

**Monoxim des Anthrarufin-dimethyläthers.**

8 g Substanz (dargestellt nach D. R.-P. 77818, Schmp. 232—234°) und 12 g Hydroxylamin-chlorhydrat wurden mit ca. 80 ccm absolutem Alkohol, auf 2 Bombenrohre verteilt, 10 Stunden auf 175—180° erhitzt.

Der Inhalt der Röhren, welche einen dicken Brei von rotbraunen Nadeln enthielten, wurde in etwa  $\frac{3}{4}$  l Wasser gegossen, die festen Bestandteile abgesaugt und mit verdünnter Natronlauge digeriert, wobei etwa 6 g des Ausgangsmaterials ungelöst zurückblieben.

Das tiefrote Filtrat wurde neutralisiert, wobei ein brauner Niederschlag (2.2 g) entstand.

Der Körper ist leicht in Alkohol, Eisessig und Chlorbenzol löslich, kommt jedoch nur in amorphen Flocken heraus.

Die aus heißem Alkohol beim Verdünnen mit Wasser sich abscheidenden Anteile wurden abgesaugt und bei 110° getrocknet. Sie haben den Schmp. 196°, vorher bei 185° sinternd.

0.1160 g Sbst.: 4.8 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{16}H_{13}O_4N$ . Ber. N 4.94. Gef. N 4.76.

**502. Heinrich Wieland und Ernst Wecker:**

**Die Oxydation des Diphenylhydrazins.**

(VIII. Abhandlung über aromatische Hydrazine.)<sup>1)</sup>

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. November 1910.)

Die eingehenden Untersuchungen von Emil Fischer über die Hydrazinverbindungen<sup>2)</sup> haben gezeigt, daß bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die *as*-Dialkyl- und -arylhydrazine,

$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > N.NH_2$ , im wesentlichen die tetrasubstituierten Tetrazene,

$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > N.N:N.N < \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}$ , entstehen. Daneben bildet sich in der aromatischen

Reihe, beim Diphenyl-hydrazin mit sauren Oxydationsmitteln, ein intensiv rotvioletter Farbstoff, der namentlich bei Anwendung von unterchloriger Säure oder Brom neben Tetraphenyl-tetrazen

<sup>1)</sup> Abhandlung VII, diese Berichte 43, 699 [1910].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 190.

in verhältnismäßig ansehnlicher Menge entsteht. E. Fischer hat die violette Färbung schon bei der Oxydation mit Eisenchlorid wahrgenommen; doch bildet sich der Farbstoff hierbei nur in spärlicher Menge. Die fast unvermeidliche Farbe, die alle Präparate vom Chlorhydrat des Diphenyl-hydrazins oberflächlich annehmen, rührt auch von ihm her.

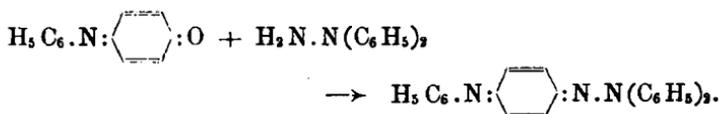
Der anscheinend glatt und rasch erfolgende Übergang des Diphenyl-hydrazins in ein tiefesfarbiges Oxydationsprodukt von kräftigem Farbstoffcharakter bereitet der Deutung erhebliche Schwierigkeiten, da ja für eine chinoide Umformung — an die man sofort denken muß — gar keine Vorbedingungen vorhanden sind. Da wir aus diesem Grunde in dem Farbstoff ein einfaches Derivat des so außerordentlich leicht veränderlichen und darum bis jetzt noch nicht isolierten  $\beta,\beta$ -Diphenyl-hydroxylamins,  $(C_6H_5)_2N.OH$ , vermuteten, haben wir uns der großen Mühe unterzogen, ihn in reiner krystallisierter Form zu isolieren und seine Konstitution zu bestimmen. Der endgültigen Lösung der Frage, die, wie unten gezeigt wird, mitten in das Gebiet des Diphenyl-hydroxylamins hineingeführt hat, sind in den letzten Jahren verschiedene erfolglose Anläufe vorausgegangen. Die Untersuchung hat nun ergeben, daß in dem Farbstoff das Salz (Chlorhydrat) des Chinon-anil-diphenylhydrazons von der Konstitution  $H_3C_6.N:\text{C}_6\text{H}_4:N.N(C_6H_5)_2$  vorliegt, daß es also summarisch aus zwei Mol. Diphenylhydrazin hervorgegangen ist, deren eines ein Atom Stickstoff verloren hat. Außer der analytisch bestimmten Zusammensetzung sprechen für diese Formel die Ergebnisse der Reduktion: An Stelle der höchst labilen Leukobase wurden auch bei milden Eingriffen die Spaltstücke Diphenylamin und *p*-Amido-diphenylamin in annähernd äquimolekularer Menge gefunden. Ihre glatte Entstehung muß auf die reduktive Lösung der Stickstoffatome im Hydrazin-Komplex zurückgeführt werden, und damit ergibt sich die weitere Auflösung der Struktur von selbst. Wir haben zudem durch Bestimmung des Oxydationswertes der Verbindung nach der von Willstätter und Piccard<sup>1)</sup> angegebenen Art und Weise eine vollkommene Bestätigung für unsere Formulierung beigebracht; ein Mol. Farbstoff verbrauchte bis zur Entfärbung ungefähr 2 Mol. Zinnchlorür, gleich 4 Atomen Wasserstoff.

Wie man sieht, gehört die von uns isolierte und aufgeklärte Verbindung in die Gruppe der sogenannten Wursterschen Salze, der Chinon-diimine, die in ihren aliphatisch substituierten Vertretern in den

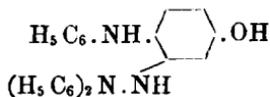
<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 1474 [1908].

letzten Jahren von Willstätter und Piccard<sup>1)</sup> und dann auch von Piccard<sup>2)</sup> allein ausführlich untersucht worden sind. Sie unterscheidet sich von ihnen vornehmlich durch ihre rein aromatische Natur und durch die Einfügung der Diphenylhydrazone-Gruppe an Stelle von Imin bzw. Imonium. Während die Wursterschen Farbsalze ihren Farbstoffcharakter einem geteilt oder teilweise chinoiden Zustand, d. h. einer intermolekularen Kombination chinoider und benzoider Bestandteile verdanken — die ganzchinoiden Imine und ihre Salze sind farblos —, gehört unser Farbstoff der holochinoiden Klasse an. Wir glauben trotzdem nicht, daß dadurch die v. Baeyer-Willstättersche Theorie vom merichinoiden Zustand aller wahren Farbstoffe durchbrochen wird, da man sehr wohl, ähnlich wie beim Fuchsin, an eine intramolekular erfolgende Beeinflussung des chinoiden Systems denken kann; und zwar möchten wir diese Funktion der Diphenylamino-Gruppe zusprechen, nachdem wir festgestellt haben, daß Diphenylamin (und auch Triphenylamin) mit Chinon ein tief farbiges Additionsprodukt gibt.

Die Gewinnung des rotvioletten Farbstoffs in reinem Zustand durch Oxydation von Diphenylhydrazin ist höchst umständlich und wenig ergiebig. Wir versuchten daher, ihn durch Wechselwirkung zwischen dem leicht zugänglichen Chinon-anil und salzsaurem Diphenylhydrazin zu erhalten:



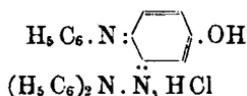
Dies gelang wider Erwarten nicht. Es entsteht zwar neben Tetraphenyl-tetrazen, dem Hauptprodukt — Chinonanil wird gleichzeitig zu *p*-Oxy-diphenylamin reduziert — zu 15–20 % ein prächtiger, blauvioletter Farbstoff, der aber mit dem unserigen nicht identisch ist. Bei der Reduktion liefert er neben Diphenylamin ein noch unbekanntes *p*-Oxy-amido-diphenylamin. Daraus geht hervor, daß die Reaktion, die hier zur Farbstoffbildung geführt hat, in einer primären Addition besteht, wie man sie ähnlich für die Anlagerung von Anilin an Chinon annimmt. Das Additionsprodukt



<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 1458, 3245 [1908].

<sup>2)</sup> ebenda 4332.

wird dann durch überschüssiges Chinonanil zum Farbstoff oxydiert, dem, wie unten gezeigt werden wird, die *ortho*-chinoide Struktur



zukommt.

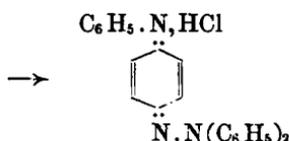
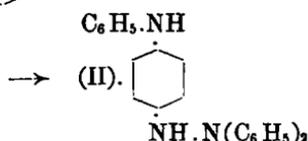
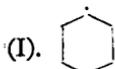
Für die Ursache der Färbung gilt das oben Gesagte.

Phenyl-chinon-diimin reagiert mit Diphenylhydrazin nicht unter Farbstoffbildung.

#### Die Bildungsweise des roten Farbstoffs.

Aus dem soeben Angeführten geht hervor, daß unser Farbstoff nicht durch Kondensation von Diphenylhydrazin mit einem *p*-chinoiden Diphenylamin-Derivat (Chinonanil, Phenyl-chinon-diimin) entstehen kann. Es fallen darum die an sich naheliegenden Erklärungsversuche, die einen dieser Körper als Zwischenprodukt bei der Oxydation des Diphenylhydrazins annehmen möchten, aus der Diskussion. Dagegen ließ sich beweisen, daß die anfängliche Vermutung, Diphenylhydroxylamin sei ein Zwischenprodukt bei der Farbstoffbildung, in der Tat richtig ist. Nach unserer Hypothese sollte die Amidogruppe eines Moleküls in Form von Stickstoff abgespalten und durch Hydroxyl ersetzt werden<sup>1)</sup>. Das höchst reaktionsfähige Diphenylhydroxylamin, das so auftritt, würde sich mit einem zweiten Mol. Diphenylhydrazin zu einem ebenfalls unbeständigen Derivat des Triazans (Tetraphenyltriazan) kondensieren,

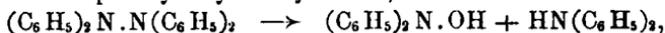
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N.OH} + \text{H}_2\text{N.N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N.NH.N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  
das durch eine den Diazoamidokörpern (Triazenen) analoge Umlagerung und nachfolgende Oxydation in unseren Farbstoff überginge:



<sup>1)</sup> Vgl. dazu die neulich von Bamberger (Ann. d. Chem. 375, 326 [1910]) mitgeteilte interessante Beobachtung, nach der Nitroso-phenylhydrazin durch Oxydation unter Verlust von Stickstoff in Nitroso-phenylhydroxylamin übergeht

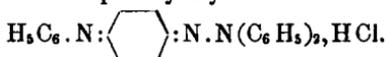


Der strikte Beweis für diesen Verlauf der Reaktion wurde folgendermaßen erbracht. Wie der eine von uns, z. T. in Gemeinschaft mit Gambarjan, gezeigt hat<sup>1)</sup>, wird Tetraphenyl-hydrazin durch Säuren außerordentlich leicht hydrolytisch gespalten in Diphenylamin und Diphenyl-hydroxylamin,



von denen das zweite sich während der Reaktion rasch weiter umsetzt. Wenn der oben gegebene Erklärungsversuch richtig war, mußte es möglich sein, bei Anwesenheit von salzsaurem Diphenylhydrazin, das intermediär entstehende Diphenyl-hydroxylamin abzufangen und in der oben geschilderten Weise zur Synthese unseres Farbstoffs zu verwenden. Das gelang denn auch in der Tat in recht glatter Umsetzung in Eisessig bei 55–60°. Die aus (I) entstehende Leukoverbindung (II) wird durch den Luftsauerstoff oder durch überschüssiges Diphenyl-hydroxylamin zum Farbstoff oxydiert. Man könnte nun einwenden, bei der Bildung unseres Farbstoffs aus Tetraphenylhydrazin und Diphenylhydrazin handle es sich ebenso wie oben um einen einfachen Oxydationsvorgang, bei dem sich das Tetraphenyl-hydrazin nicht substantiell an der Synthese beteilige. Dieser Einwand ließ sich exakt durch die Untersuchung des *p*-Ditolyl-hydrazins widerlegen. Diese Base gibt bei der Oxydation mit Brom oder unterchloriger Säure keinen Farbstoff, da die für seine Bildung wichtigen *p*-Stellen besetzt sind. Wenn nun auch die Einwirkung von Tetraphenylhydrazin in einer bloßen Oxydation bestände, so dürfte im Schoß der Tetraphenylhydrazin-Hydrolyse *p*-Ditolylhydrazin auch keinen Farbstoff liefern. Da aber hierbei sofort ein prächtiger, dem unserigen sehr ähnlicher Farbstoff auftritt, so ist bestimmt entschieden, daß gemäß unserer Auffassung die Hälfte des Tetraphenylhydrazin-Moleküls an seiner Bildung teilnimmt. Im Einklang damit geben vierfach *p*-substituiertes Tetraphenylhydrazin und *p*-Ditolylhydrazin keinen Farbstoff. Durch diese zweite Synthese unseres Farbstoffs haben wir über seine Natur und seine Entstehung durchaus klares Licht verbreitet und gleichzeitig unsere Kenntnisse vom Wesen des interessanten Diphenylhydroxylamins wesentlich erweitert.

Chinon-anil-diphenylhydrazon-Chlorhydrat,



Darstellung durch Oxydation von Diphenyl-hydrazin.

In saurer Lösung entsteht bei Anwendung der meisten Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Brom, Chromsäure, rauchende Salpetersäure)

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 1501 [1906]; **40**, 4260 [1907]; **41**, 3478, 3507 [1908].

in der Kälte der Farbstoff; weitaus die besten Resultate erhielten wir mit unterchloriger Säure.

Von reinem salzsaurem Diphenyl-hydrazin wurden jeweils mehrere Liter einer kalt gesättigten Lösung hergestellt, die etwa  $\frac{1}{10}$ -n. ist (20 g im l enthaltend); dem Liter wurden 15 ccm 7-proz. Salzsäure zugesetzt. Die Oxydation erfolgte literweise in einem Filtrierstutzen, der in einer Kältemischung stand. Wenn die Temperatur auf  $0^{\circ}$  gesunken ist, läßt man tropfenweise unter ständiger Turbinenrührung 125 ccm einer  $\frac{1}{10}$ -n. Natriumhypochloritlösung ( $1\frac{1}{4}$  Mol.) zutreten; sie gelangt durch den hohlen Rührer auf den Grund der Diphenylhydrazinlösung. Man bemerkt beim ersten Einwirken der Oxydationsflüssigkeit das Auftreten einer braungelben Trübung, die sofort der intensiv violetten Färbung des Farbstoffs weicht; dabei entwickelt sich deutlich Stickstoff. Nach einiger Zeit scheidet sich das Produkt, vermischt mit viel Tetrazen und wenig Diphenylamin, in klebrigen Klumpen ab, die nach Zugabe der Hypochloritlösung auf einer breiten Nutsche abgesaugt und möglichst gut abgepreßt werden; das Filtrat ist nur schwach violett gefärbt. Man digeriert dann, ohne zu trocknen, den Niederschlag — am besten von mehreren Portionen — zuerst mit wenig eiskaltem abs. Alkohol, um das Wasser und gleichzeitig einen Teil des Diphenylamins wegzubringen. Dabei sind kleine Verluste an Farbstoff nicht zu vermeiden. Hierauf wird scharf abgesaugt und dann der ganze Farbstoff, immer noch unter Kühlung — da er in unreinem Zustand recht zersetzlich ist — durch Alkohol dem darin unlöslichen Tetrazen entzogen, das dabei nach und nach als äußerst fein verteiltes Pulver in Suspension geht. Da es in dieser Form recht schwer zu filtrieren ist, gießt man jeweils den Alkohol ab und bringt erst zum Schluß, wenn die Extraktion beinahe beendet ist, zum Absaugen auf eine große Filterplatte. Das Tetraphenyltetrazen läßt sich durch Waschen nicht farblos erhalten, sondern bleibt stets blaugrau gefärbt, entsteht aber in so guter Ausbeute, daß der beschriebene Weg weitaus die beste Methode zu seiner präparativen Gewinnung ist.

Die vereinigten alkoholischen Farbstofflösungen — man beschränke die Menge des Alkohols soweit wie möglich — werden nun langsam unter Rühren in einen großen Überschuß von angesäuertem Eiswasser eingegossen; dabei entsteht eine starke Trübung, aus der der Farbstoff auf Zugabe von Kochsalz in voluminösen, weichen Brocken abgeschieden wird. Man trocknet die zähe Masse, die man so durch Filtrieren gewinnt, so scharf wie möglich im Vakuum über Ätzkali und Schwefelsäure, löst dann zur weiteren Reinigung bei  $30-40^{\circ}$  in möglichst wenig absolutem Alkohol, gibt zu dieser Lösung das doppelte

Volumen an trockenem Äther, wobei keine direkte Fällung, sondern nur eine Trübung auftreten soll, und läßt zur Ausscheidung schmieriger Beimengungen einige Stunden stehen. Wenn die Lösung klar geworden ist, gießt man sie in einen geräumigen Erlenmeyer-Kolben über und versetzt sie allmählich mit niedrigsiedendem Petroläther, bis der Farbstoff sich in bronzeglänzenden Schmierem abzusetzen beginnt. Dann leitet man durch lebhaftes, unablässiges Reiben mit dem Glasstab die Krystallisation ein, die selbst bei reinen Präparaten sich äußerst langsam einstellt. Durch Impfen kann sie beschleunigt und in allen Fällen sicher erreicht werden. Hat die Krystallisation an den geriebenen Partien des Glases begonnen, so steigert man durch weiteren Zusatz die Abscheidung, bis man schließlich das 5—6-fache Volumen der ursprünglichen Alkohol-Äther-Lösung an Petroläther verwendet hat. Man läßt jetzt noch über Nacht stehen und filtriert erst dann die nur lose anhaftende Krystallisation des Farbstoffs ab; die Abscheidung an der Bodenfläche ist immer noch mit etwas zäher Schmiere durchsetzt und muß wiederholt der beschriebenen Reinigung unterworfen werden. Den krystallisierten Farbstoff gewinnt man nach dieser etwas umständlichen Methode, an die wir uns aber nach vielen vergeblichen Versuchen strikt halten mußten, in glitzernden, bronzegrünen Kryställchen, die etwa das Aussehen von Methylviolett besitzen. Unter dem Mikroskop erscheinen sie als kurze, zu Kongregaten vereinigte Prismen mit aufgesetzten Pyramiden. Fein zerrieben, zeigen sie überaus prächtigen Goldglanz; in der Durchsicht ist die Farbe violett, viel bläustichiger als in Lösung. Der Schmelzpunkt des Farbstoffs liegt bei 147°. Die Ausbeute beträgt 2—3 g aus einer Portion des verarbeiteten Diphenylhydrazins, von dem wir im ganzen nahezu ein Kilo umgesetzt haben.

Wie die ersten der angeführten Elementaranalysen zeigen, ist das so erhaltene Präparat, selbst wenn es nochmals aus Alkohol-Äther-Gasolin umkrystallisiert wurde, noch nicht ganz rein; die völlig einheitliche Verbindung (Analyse R) erhielten wir nur durch Zufall bei einer besonders schön ausgefallenen Krystallisation, die Krystalle von mehreren Millimetern Länge ergab:

0.1564 g Sbst.: 0.4168 g CO<sub>2</sub>, 0.0757 g H<sub>2</sub>O. — 0.1819 g Sbst.: 0.3514 g CO<sub>2</sub>, 0.0684 g H<sub>2</sub>O. — 0.0495 g Sbst. R: 0.1349 g CO<sub>2</sub>, 0.0259 g H<sub>2</sub>O. — 0.0601 g Sbst.: 6 ccm N (22°, 713 mm). — 0.1431 g Sbst.: 13.8 ccm N (16.5°, 711 mm). — 0.1496 g Sbst.: 15.9 ccm N (21°, 714.5 mm). — 0.0730 g Sbst.: 0.0279 g AgCl. — 0.1396 g Sbst.: 0.0499 g AgCl.

C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>.HCl. Ber. C 74,8, H 5,2,

Gef. » 72.68, 72.65, 74.32, » 5.96, 5.80, 5.85,

Ber. N 10.91, Cl 9.22.

Gef. » 10.6, 10.6, 11.35, » 9.45, 8.83.

Der Farbstoff ist spielend löslich in Chloroform, den Alkoholen, Aceton, Eisessig, weniger in Benzol, mäßig in Wasser, unlöslich in Äther und Gasolin. In reinem Zustand ist er auch in Lösung lange Zeit haltbar. Seine Färbungen auf tannierter Baumwolle sind von schön violettroter Farbe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist tief grünstichig blau (saures Sulfat), auf Zusatz von Wasser wird wieder das unveränderte rotviolette Salz gebildet. Auch in der Hitze ist der Farbstoff gegen Mineralsäure beständig; selbst bei längerem Kochen wird kein Chinon erhalten, dagegen tritt nach und nach Diphenylamin auf. Dies rührt daher, daß Chinon und gleichzeitig entstehendes Diphenylhydrazin mit einander in Reaktion treten (Hydrochinon, Diphenylamin und Stickstoff). Dagegen treten sofort reichliche Mengen Chinon auf beim Schütteln des Farbstoffs in 20-proz. Schwefelsäure mit Bleidioxyd. Die Base, das Chinon-anil-diphenylhydrazon, haben wir nur in amorphem Zustand als rotbraunes Pulver erhalten, das zerrieben intensiv grünen Metallglanz zeigt. Aus ihrer ätherischen Lösung kann man schon mit  $\frac{1}{100}$ -n. Salzsäure den Farbstoff fast völlig ausschütteln; dagegen wird aus der neutralen Lösung des Salzes beim Schütteln mit Äther infolge von geringer Hydrolyse der Äther schwach rotbraun angefärbt. Mit Essigsäure gibt die Base kein farbiges Salz. Die meisten Salze des Farbstoffs (Sulfat, Nitrat, Jodid, Pikrat) sind in Wasser schwer löslich, ebenso die Doppelsalze des Chlorhydrats (mit  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_3$ ); sie zeigen alle wenig Neigung zu krystallisieren. Das Spektrum des Farbstoffs zeigt Durchlässigkeit für Rot und Violett, während die mittleren Strahlengattungen vollkommen absorbiert werden; typische Banden sind nicht erkennbar. Die stark verdünnte Lösung gleicht im Farbton fast vollkommen einer alkalischen Phenolphthaleinlösung. Die colorische Intensität dieses chinoid festgelegten Aminoazo-Farbstoffs<sup>1)</sup> ist überraschend groß; sie entspricht in alkoholischer Lösung etwa dem 2.6-fachen von der des Methylvioletts.

Reduktion zu Diphenylamin und *p*-Amido-diphenylamin.

Am besten verwendet man Zinnchlorür und Salzsäure. Man läßt die gesättigte alkoholische Lösung des Farbstoffs (1.5 g in 20 ccm Alkohol) bei gewöhnlicher Temperatur in die Reduktionslösung einfließen. Die nahezu farblose Lösung wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert; aus dem Rückstand des Ätherauszugs wurde durch Auskochen mit Gasolin reines Diphenylamin gewonnen, das durch den Schmelzpunkt und durch Überführung in sein Nitrosamin scharf be-

<sup>1)</sup> Vergl. J. Thiele, diese Berichte 86, 3965 [1903]; Hantzsch und Hilscher, ebenda 41, 1174 [1908].

stimmt wurde<sup>1)</sup>. Die saure Lösung gab, nach Übersättigung mit Natronlauge, beim Ausäthern eine krystallisierte Base, die aus Ligroin in langen, filzigen Nadeln krystallisierte und vollkommen identisch war mit einem Kontrollpräparat von *p*-Amido-diphenylamin: Schmelzpunkt und Mischprobe der Basen: 72—73°, der Chlorhydrate 246—248°. Die Farbreaktionen der Salze mit Nitrit, Brom, Eisenchlorid (Emeraldin-Bildung) waren vollkommen gleich, so daß eine Analyse unnötig war.

Bei der quantitativen Bestimmung der Reduktionsprodukte wurden aus 0.4 g Farbstoff 0.133 g reines Diphenylamin und 0.188 g rohes Amido-diphenylamin erhalten, Mengen, die zwar von der Theorie ziemlich weit ab liegen, die aber, in Anbetracht der schwierigen Trennbarkeit der beiden Amine, doch völlig ausreichend beweisen, daß diese in äquimolekularen Mengen entstanden sind. Eine exakte Trennung leidet namentlich an dem Umstand, daß die Amidobase bei Gegenwart von Äther nicht vollständig in der sauren wäßrigen Lösung bleibt.

#### Bestimmung des Oxydationswertes mit Zinnchlorür.

Von einer Lösung von 0.1482 g Farbstoff in 25 ccm Alkohol ließ man in einer Atmosphäre von Wasserstoff aus einer Bürette so lange zu 5 ccm  $\frac{1}{8}$ -n.  $\text{SnCl}_2$ -Lösung zufließen, bis keine deutliche Entfärbung mehr eintrat. Durch Einstellen in Wasser von 35° wurde die Reaktion beschleunigt. Es wurden so 19.5 ccm = 0.1156 g Farbstoff verbraucht, denen 5.9 ccm  $\text{SnCl}_2$ -Lösung theoretisch entsprechen würden.

Bei einem zweiten Versuch verbrauchten 0.136 g Farbstoff 6 ccm der Reduktionslösung anstatt der berechneten 7 ccm. Die Differenz rührt davon her, daß das gebildete Amidodiphenylamin durch den Farbstoff zu Emeraldin oxydiert wird, eine Reaktion, die schon bei dem starken Rückgang der  $\text{SnCl}_2$ -Konzentration beginnt.

Farbstoffbildung aus anderen Hydrazinen. Wie oben ausgeführt, geben nur diejenigen Diarylhydrazine bei der Oxydation Farbstoffe, die mindestens eine freie *para*-Stellung enthalten. Dies wurde bestätigt durch orientierende Versuche mit *p*-Methyl- und *p*-Methoxy-diphenylhydrazin,  $(\text{H}_2\text{CO})\text{H}_2\text{C} \cdot \langle \text{Hexagon} \rangle \cdot \text{N}(\text{NH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , von denen sich schöne, blauviolette Farbstoffe ableiten, während *p*-Ditolyldiazin,

<sup>1)</sup> Diphenylamin läßt sich in den kleinsten Mengen, die für eine Schmelzpunktsbestimmung nicht mehr ausreichen, wie folgt nachweisen: Man kocht kurz mit verdünnter (7-proz.) Salzsäure auf, kühlt ab, filtriert und gibt zur klaren Lösung einen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung. Eine sehr charakteristische, gelbgrüne, schwach fluorescierende Färbung zeigt das Vorhandensein von Diphenylamin deutlich an. Aus Gemischen wird es vorher mit Wasserdampf abgetrieben und in Äther aufgenommen.

*p*-Dianisyl-hydrazin und *p*-Di-biphenylhydrazin<sup>1)</sup> nicht zur Farbstoffbildung befähigt sind.

Chinon-anil-diphenylhydrazon-Chlorhydrat aus Tetraphenyl-hydrazin (Diphenyl-hydroxylamin) und salzsaurem Diphenyl-hydrazin.

Man stellt sich in der Reibschale ein inniges Gemisch aus 6.8 g Tetraphenyl-hydrazin und 4 g Diphenyl-hydrazin-chlorhydrat her und nimmt damit die Umsetzung in 21 Portionen zu je 0.5 g in folgender Weise vor. Die einzelnen Portionen werden in einem weiten Reagensglas mit 6 ccm Eisessig in einem Wasserbad auf 55—60° erwärmt, wobei durch tüchtiges Rühren mit dem Glasstab für möglichste Zerkleinerung der an und für sich schwer löslichen Substanzen gesorgt werden muß. Die Farbstoffbildung beginnt schon nach einigen Sekunden und ist nach 8—10 Minuten beendet, wenn nur noch wenig unverändertes Material in der äußerst intensiv gefärbten Lösung suspendiert ist. Man kühlt jetzt ab, saugt ab und gießt zum Schluß die vereinigten Farbstofflösungen in 2 l, mit wenig Salzsäure versetztes eiskaltes Wasser. Durch Zugabe von Kochsalz wird der Farbstoff, zusammen mit Diphenylamin, in zähen Klumpen ausgeschieden, die man auf einem Filter vereinigt und dann scharf trocknet. Sie werden nun mit Äther von Diphenylamin befreit, in wenig Alkohol gelöst und wie dies oben beschrieben ist, durch Zusatz von Äther und Galsolin gereinigt. Das so erhaltene Produkt, das in ganz guter Ausbeute entsteht, gleicht nach jeder Hinsicht dem durch Oxydation von Diphenylhydrazin erhaltenen Farbstoff; zur Sicherheit wurde noch ein Teil davon reduziert zu Diphenylamin und *p*-Amido-diphenylamin; beide Basen wurden, wie oben, scharf an ihren charakteristischen Reaktionen nachgewiesen.

#### Über den Farbstoff aus Chinon-anil und salzsaurem Diphenyl-hydrazin.

Von allen aromatischen Aminen und Hydrazinen reagieren unter den von uns gewählten Bedingungen nur die Diaryl-hydrazine mit Chinon-anil unter Bildung von Farbstoffen. Und zwar findet die Reaktion mit der freien Base gar nicht, mit dem Salz aber schon bei tiefer Temperatur momentan statt. So haben wir mit all den oben erwähnten Diaryl-hydrazinen, auch den *p*-disubstituierten, äußerst intensive, violette bis blaue Farbstoffe erhalten; genauer untersucht haben wir nur den einfachsten. Zu seiner Darstellung gibt man in

<sup>1)</sup> dargestellt von Hrn. A. Säßer.

einem großen Scheidetrichter zu einer eiskalten Lösung von 6.5 g salzsauren Diphenyl-hydrazins ( $\frac{2}{100}$  Mol.) in 2 l Wasser + 15 ccm 7-prozentiger Salzsäure, 5.5 g Chinon-anil, gelöst in 500 ccm Äther. Die Farbstoffbildung tritt sofort ein und ist bei kräftigem Schütteln nach 5—10 Minuten beendet. Man läßt dann 1 Stunde lang absitzen, trennt die tiefviolette Lösung von der Ätherschicht, in der die feinen Flocken des Tetrazens suspendiert sind, befreit durch Zugabe von wenig reinem Kochsalz (30—50 g) von der Trübung, die das äußerst fein verteilte Tetrazen verursacht, saugt ab, nachdem eine Probe ein klares Filtrat ergeben hat, und salzt dann den Farbstoff mit mehr Chlornatrium aus. Es wird so in reinem Zustand, in fein krystallinischen, metallglänzenden Flocken erhalten, die nach dem Absaugen mit Äther und dann mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen werden. Da der Farbstoff in der ursprünglichen Lösung ziemlich rasch in ein unlösliches, grünes, emeraldinartiges Produkt verwandelt wird, muß die Operation in einem Zug ausgeführt werden.

Von dem nicht weiter gereinigten Farbsalz, das noch geringe Beimengungen von Chlornatrium enthielt, gaben (abzüglich der Asche)

0.0813 g Sbst.: 0.2129 g CO<sub>2</sub>, 0.0389 g H<sub>2</sub>O. — 0.1596 g Sbst.: 14.45 ccm N (19°, 717.5 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>,HCl. Ber. C 71.82, H 4.98, N 10.45.  
Gef. » 71.42, » 5.35, » 9.99.

Die Löslichkeitsverhältnisse und das Aussehen dieses *p*-Oxy-*o*-chinon-anil-diphenylhydrazon-Chlorhydrats sind denen des oben beschriebenen Farbstoffes sehr ähnlich. Nur ist die Löslichkeit in Wasser bedeutend größer und die Lösungsfarbe viel bläustichiger, beinahe dem Krystallviolett ähnlich. Durch Ammoniak oder Soda wird die feurig braunrote Base erhalten, die sich in Natronlauge mit prächtig violetter Farbe löst. Wir haben also hier einen amphoteren Farbstoff vor uns mit nahezu gleicher Farbe der beiden Salzformen; das Alkalisalz ist etwas bläustichiger und zeigt im Gegensatz zum Säuresalz ein schwach ausgeprägtes Absorptionsband an der Grenze von Rot und Gelb. Aus diesem amphoteren Charakter des Farbstoffes, der uns für die Frage nach dem Zusammenhange zwischen Konstitution und Farbe von einigem Interesse zu sein scheint, geht mit Sicherheit hervor, daß das Säuresalz, wie oben angenommen, ortho-chinoide Konstitution besitzt.

Bestimmung des Oxydationswertes. Unter den gleichen Bedingungen, wie oben angegeben (0.4 g Farbstoff gelöst zu 50 ccm Alkohol), verbrauchten 0.126 g Farbstoff 5 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. SnCl<sub>2</sub>-Lösung, anstatt der berechneten 6 ccm.

0.096 g Sbst. verbrauchten 4 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. SnCl<sub>2</sub>, anstatt 4.8 ccm.

Die Produkte der Reduktion sind Diphenylamin und *p*-Oxy-*o*-amido-diphenylamin,  $C_6H_5.NH_2 \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle .OH$ . Man läßt die kon-

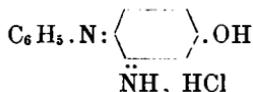
zentrierte, alkoholische Lösung des Farbstoffes (4 g) in eine salzsaure Zinnchlorürlösung (8 g  $SnCl_2$  in 25 ccm 20-prozentiger Salzsäure) unter Kühlung mit Wasser einfließen bis zur Entfärbung. Durch einen Überschuß von Wasser wird Diphenylamin, vermisch mit seinem salzsauren Salz, in feinen Schuppen ausgefällt. Dann dampft man den Alkohol im Vakuum weg, entzinnt in der Hitze mit Schwefelwasserstoff und setzt aus dem Filtrat vom Schwefelzinn durch Natriumsulfid (zur Verhütung der Oxydation) und feste Soda die Base in Freiheit. Da sie in Wasser merklich löslich ist, salzt man schließlich mit Kochsalz aus und gewinnt so die Verbindung in krystallisierter Form und in etwa der gleichen Menge wie das Diphenylamin. Zur Reinigung wird aus Alkohol, zur Analyse nochmals aus Xylol umkrystallisiert. Die Base bildet haltbare, farblose Blätter; sie schmilzt unter Dunkelfärbung bei 170–171°; die Bräunung beginnt schon von 160° ab.

0.1585 g Sbst.: 0.4176 g  $CO_2$ , 0.0863 g  $H_2O$ . — 0.1260 g Sbst.: 16.1 ccm N (16°, 708 mm). — 0.1049 g Sbst.: 13.6 ccm N (19°, 717.5 mm).

$C_{12}H_{12}ON_2$ . Ber. C 72.00, H 6.00, N 14.00.

Gef. » 71.86, » 6.09, » 14.06, 14.30.

Die Base ist ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Holzgeist und Eisessig, schwer in Äther, Benzol, Xylol, mäßig in Wasser. Von Säuren und Alkalien wird sie gleichermaßen gelöst und unterliegt in beiden Lösungen der Autoxydation zu blauen Farbstoffen. Auch hier hat also das Oxydationsprodukt den Charakter eines amphoteren Farbstoffes. Es ist wahrscheinlich, daß ihm die einfache Struktur



zukommt, da es eine auffallende Ähnlichkeit mit einem Oxydationsprodukt des *p*-Amidophenols besitzt, das vor einiger Zeit von Willstätter und Piccard<sup>1)</sup> beschrieben worden ist. Die Leukobase dieses Farbstoffes unterscheidet sich von der unserigen nur durch das Mehr einer Hydroxylgruppe, die wahrscheinlich in der *para*-Stellung des freien Benzolkernes sitzt. Oxydationsmittel oxydieren in saurer und alkalischer Lösung zu Farbstoffen; das Säuresalz ist reinblau, das Alkalisalz mehr rotviolett.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 1906 [1909].