

158. W. Dilthey und G. Escherich: *N,N'*-Diphenyl-*p*-phenylen-diamin und Triphenyl-chlor-methan (Heteropolare, XXI. <sup>1)</sup>).

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

(Eingegangen am 11. April 1933.)

In zwei Mitteilungen <sup>2)</sup> konnte gezeigt werden, daß das durch Einwirkung von Triphenyl-chlor-methan auf *symm.* *N,N'*-Diphenyl-*p*-phenylen-diamin entstehende „blaue“ Chlorid ein *meri*-chinoides Salz des Diamins vorstellt. Trotzdem sein Oxydationsgrad als viertelchinoid ermittelt wurde, wurde angenommen, daß es sich um ein halbchinoides bzw. halbionoides Salz handle, das in Krystallform 1 Mol. Diamin addiert habe und der Formel:



entspreche. Anhaltspunkt hierfür war die Farbintensivierung bei Zugabe von Oxydationsmitteln. Dieser Vorgang wurde nun colorimetrisch verfolgt:

|                                     | Zugegebene Menge Brom<br>in g | Farbintensivierung<br>in % |
|-------------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| Blaues Chlorid je 0.002 g in 10 ccm |                               |                            |
| Eisessig .....                      | 0.00016                       | 50                         |
|                                     | 0.000224                      | 75                         |
| Dazu Eisessig-Brom-Lösung .....     | 0.000257                      | 80                         |
|                                     | 0.000286                      | 82                         |
|                                     | 0.000291                      | 84                         |
|                                     | 0.000307                      | 88—90                      |

Die Zugabe von ungefähr der Hälfte der theoretisch erforderlichen Brommenge bewirkt somit eine 50-proz., von <sup>3</sup>/<sub>4</sub> eine 75-proz. Intensitäts-Steigerung.

Bei der vollen theoretisch erforderlichen Brommenge beträgt die Intensitäts-Steigerung jedoch nur knapp 90%. Über diesen Betrag hinaus ließ sich auch bei weiterer Brom-Zugabe die Farbintensität nicht steigern, sie blieb dann noch eine Weile konstant, um bei weiterer Brom-Zugabe nach Violettrot zurückzugehen. Eine Erklärung für diesen Fehler von etwa 10% gab die Feststellung, daß eine mit Brom versetzte Lösung des Chlorids sehr viel schneller ausbleicht als eine reine Lösung <sup>3)</sup>. Die bis zu 90% erreichten Werte sind daher als Mindestwerte anzusehen. Sie lassen den Schluß zu, daß die größte Farbintensität bei genau halbchinoider Oxydationsstufe liegt. Die blauen Salze sind also semi-chinoid oder semi-ionoid und entsprechen der oben angegebenen Formel.

Die vermeintliche Chinhydronbase.

Gegenüber Alkalien sind die blauen Salze sehr empfindlich. Auch mit Natriumbicarbonat oder Ammoniak geben sie momentan die Säure ab, wobei die Farbe nach braungelb umschlägt. Aus dieser Lösung ließ sich eine braungelbe, bei 132—135° schmelzende Base gewinnen, welche den Eigenschaften und der Mischprobe nach mit dem von J. Piccard <sup>4)</sup> beschriebenen Chinhydron identisch schien. Identität kann aber nicht vorliegen, da unsere Base viertelchinoid, die Piccardsche jedoch halbchinoid ist.

<sup>1)</sup> XX. Mittel.: Journ. prakt. Chem. [2] **136**, 293 [1933].

<sup>2)</sup> B. **64**, 1280 [1931], **65**, 95 [1932].

<sup>3)</sup> Der Bleichfehler der reinen Lösung wurde durch gleichzeitige Herstellung von Vergleichs- und Versuchs-Lösung ausgeschaltet.

<sup>4)</sup> B. **46**, 1843 [1913].

Eine gewisse Aufklärung erbrachte die Aufnahme eines Schmelzbildes der beiden besonders sorgfältig gereinigten Basen (Amin: Schmp. 152°, Imin: Schmp. 179.5°) nach der Methode von H. Rheinboldt<sup>5)</sup>. Die möglichst innigen Mischungen beider Basen wurden vor der Bestimmung nicht geschmolzen, sondern direkt verwandt. Dies begegnete um so weniger Bedenken, als eine aus dem blauen Salz ausgefällte Rohbase, in welcher also eine chemische Verbindung, wenn sie existierte, am ehesten vorliegen mußte, genau die gleichen Schmelz-Erscheinungen aufwies wie eine künstlich hergestellte Mischung.

Das Schmelzbild (Fig. 1) zeigt zwei Eutektika an, die etwa bei 3 Amin: 1 Imin und 1 Amin: 2 Imin liegen. Diese beiden eutektischen Punkte werden nun aber durch fast gerade Linien miteinander verbunden. Trotzdem eine über das übliche und notwendige Maß hinausgehende Anzahl von Punkten (die 22 Auftau- und Schmelzpunkte entnehmen man der Dissertation von G. Escherich) aufgenommen wurde, gelang es nicht, irgend ein Anzeichen für das Ansteigen der beiden Kurven aufzufinden<sup>6)</sup>. Über die positive Auswertung derartiger Schmelzbilder sind die Meinungen geteilt. Man wird aber ruhig sagen können, daß unsere viertelchinoide Base nicht als chemische Verbindung gelten kann. Dasselbe gilt aber wahrscheinlich auch von der Piccardschen Base 1 Amin: 1 Imin, und da auch alle anderen, für Molekelverbindungen in Betracht kommenden Proportionen 2:1, 3:2, 2:3 innerhalb der Geraden liegen, sind auch sie als chemische Verbindungen nicht nachweisbar. Auch die Annahme eines sehr labilen „Chinhydrons“, welches schon im Augenblick des Auftauens in die Komponenten zerfällt, ist nach dem Gesagten recht unwahrscheinlich.

*N, N'*-Diphenyl-*p*-phenylendi-amin: -imin.

*N, N'*-Diphenyl-*p*-phenylendiamin und -imin liefern somit miteinander keine nachweisbare, einem Chinhydrone vergleichbare, chemische Verbindung. Erst bei der Salzbildung treten chemische Individuen auf, charakterisiert durch Schmelzpunkt, Farbe und bestimmte Oxydationsstufe, die als semichinoid bzw. semi-ionoid erscheinen.

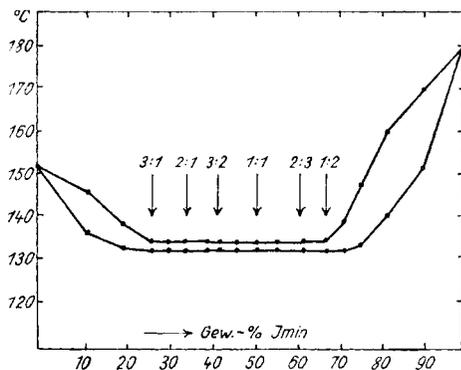


Fig. 1.

<sup>5)</sup> H. Rheinboldt, Journ. prakt. Chem. [2] **111**, 242 [1925].

<sup>6)</sup> Auftau- und Schmelzkurve laufen in etwa 2° Entfernung parallel, wie auch Amin und Imin innerhalb zweier Grade schmelzen.