

Zum Nachweis der Wirkung des Mn^{++} auf die Oxydation des Jodids mit Chlorat ohne Katalysator wurden Lösungen von KJ , $KClO_3$ und HCl entsprechender Konzentration zusammengemischt und mit Zusatz von $MnCl_2$ bzw. $MnSO_4$ und ohne Zusatz einige Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Bei der sodann vorgenommenen Titration wurden für 25 ccm der Lösung ohne Mangansalz 0.41 ccm $n_{/10}$ - $Na_2S_2O_3$ verbraucht, während bei Anwesenheit von $MnCl_2$ in 0.1-n. bzw. $MnSO_4$ gleichfalls in 0.1-n. Konzentration 0.18 bzw. 0.13 ccm Thiosulfatlösung zur Bindung des freien Jods notwendig waren. Die Mangansalze hemmen also auch die Reaktion, die ohne Katalysator vor sich geht. Allerdings kann diese Wirkung auch durch das betreffende Anion verursacht werden. — Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß auch Kupfersalze — in geringen Konzentrationen angewandt — die Oxydation des Jodids durch Chlorat etwas katalytisch zu beschleunigen vermögen.

Hrn. Prof. J. Plotnikow danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit mit Mitteln des Instituts.

72. Alfred Pongratz und Helmut Wüstner: Über das Verhalten von Azobenzol und Hydrazobenzol gegenüber Methyljodid; ein Beitrag zur Kenntnis der Benzidinumlagerung.

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

(Eingegangen am 3. April 1940.)

In einer früheren Mitteilung hat der eine von uns berichtet¹⁾, daß Azobenzol mit Methyljodid in Reaktion tritt. Die Beobachtung wurde anlässlich der Darstellung von Jodmethylaten des Dimethylaminoazobenzols bzw. des 4-Acetamino-4'-dimethylamino-azobenzols gemacht, als wir uns vergewissern wollten, daß sich Jodmethyl in zweifelsfreier Weise an die Dimethylaminogruppen anlagert. Um so überraschender war es damals für uns feststellen zu müssen, daß Azobenzol in überschüssigem Jodmethyl gelöst beim Erhitzen auf Temperaturen um 100° reagiert, obwohl das Molekül keine Dimethylaminogruppe enthält. Nach dem Abkühlen der ursprünglich klaren Lösung finden sich darin zahlreiche bronzeglänzende Krystalle, die sich vom Azobenzol durch Aussehen, Schmelzpunkt und Löslichkeit unterscheiden. Die neue Verbindung läßt sich aus Glykolmonomethyläther oder etwas wasserhaltigem Aceton oder auch aus einer alkohol. Kaliumjodidlösung umkrystallisieren.

Die Verbindung enthält außer Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff noch beträchtliche Mengen Jod. Die Auswertung der Elementaranalyse führte uns auf eine Verbindung, die als Tetramethylbenzidin-dijodmethylat-tetrajodid anzusprechen ist. Solche Perjodide sind bekanntlich nicht selten; es sei in diesem Zusammenhang an das Dijodid des Phenyltrimethylammoniumjodids erinnert, das sich leicht aus Phenyltrimethylammoniumjodid und freiem Jod bildet²⁾. Eine andere derartige Verbindung

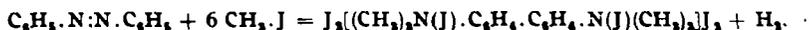
¹⁾ A. Pongratz, G. Markgraf u. E. Mayer-Pitsch, B. 71, 1293 [1938].

²⁾ F. W. Dafert, Monatsh. Chem. 4, 500 [1883]; wir selbst konnten die Bildung dieser Verbindung beobachten, als wir eine wäbr. Lösung von Phenyltrimethylammoniumjodid und $NaNO_3$ und Salzsäure behandelten.

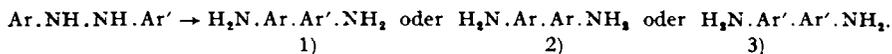
wird aus Benzidin, Jodwasserstoff und Jod gewonnen, wobei sich Benzidin-dihydrojodid-tetrajodid bildet³⁾.

Zur Bestätigung des Befundes diente uns das Verhalten der Verbindung gegenüber wäbr. Natriumsulfidlösung; dabei wurden 4 Atome Jod glatt abgespalten unter Bildung von Tetramethylbenzidin-dijodmethylat, das seinerseits durch Erhitzen mit alkohol. Kali in Tetramethylbenzidin umgewandelt wurde.

Es war zu erwarten, daß sich Hydrazobenzol in ähnlicher Weise wie Azobenzol mit Methyljodid umsetzen würde, zumal ja fast alle bekannten Umlagerungen auf Benzidinbasis von den Hydrazoverbindungen ausgehen. Das Ergebnis des Versuches entsprach der Erwartung: Wieder konnte aus der Reaktionsmasse Tetramethylbenzidin-dijodmethylat-tetrajodid gewonnen werden, wobei wir aber festhalten möchten, daß der Verlauf der Umsetzung ungleich rascher erfolgte als bei Azobenzol (etwa 10:1). Ein weiterer Unterschied bestand darin, daß beim Öffnen des Druckgefäßes nur dann Wasserstoff entwich, wenn darin Hydrazobenzol mit Jodmethyl eingesetzt war; in keinem der zahlreichen Versuche, die wir mit Azobenzol und Jodmethyl durchführten, konnten wir beim Öffnen des Druckgefäßes Wasserstoff nachweisen, obwohl auch für diesen Fall im Hinblick auf die erfolgte vollständige Methylierung der entstandenen Aminogruppen zwei Atome Wasserstoff je Mol. Azobenzol erwartet werden sollten wie dies durch das folgende Schema zum Ausdruck kommt:



Aber auch bei Bestehen dieser Unstimmigkeit erhebt sich die Frage nach den Einzelheiten dieser Reaktion, die in ihrem Endergebnis auf eine Benzidinumlagerung hinausläuft; gleichzeitig ist damit wieder gezeigt, daß zum Zustandekommen der Benzidinumlagerung die Gegenwart von Mineralsäure keineswegs unerlässlich ist. Für die theoretische Deutung der Benzidinumlagerung ist das Kernproblem die Frage, an welcher Stelle im Molekül und in welcher Phase der Umlagerung die Stickstoffbindung im Hydrazobenzol aufreißt. Die hierbei vorübergehend entstehenden Bruchstücke fügen sich naturgemäß an anderer Stelle wieder aneinander; hierbei besteht die Möglichkeit, daß bei Vorliegen von unsymmetrisch substituierten Hydrazobenzolen beim Zusammentreten der Bruchstücke neue Kombinationen von Benzidinabkömmlingen etwa in folgender Weise gebildet werden:



Die Möglichkeiten 2) und 3) wurden aber trotz ausgedehnter Untersuchungen⁴⁾ niemals beobachtet. Wir selbst vermochten mit unserem Beitrag in dieser Frage keine vollständige Klarheit zu schaffen, da wir in den ursprünglichen Reaktionsprodukten nur Ausgangs- und Endstoff nebeneinander nachweisen konnten; wir sind aber der Meinung, daß die von uns entdeckte Reaktion der Umwandlung von Azobenzol bzw. Hydrazobenzol mittels Methyljodid in ein Derivat des Benzidins, für die Aufklärung dieses Reaktions-

³⁾ A. Linarix, C. 1909 II, 1729.

⁴⁾ S. die zusammenfassende Darst. v. P. Jacobson, Ann. 428, 76—121 [1922].

verlaufs von Bedeutung ist. Benzidin wird bekanntlich beim Erhitzen im Druckgefäß mit Methyljodid und Methylalkohol im wesentlichen in Tetramethylbenzidin-monojodmethylat verwandelt⁵⁾; wie wir feststellen konnten, werden hierbei auch geringe Anteile Tetramethylbenzidin-dijodmethylat gebildet. Keinesfalls aber konnten die von uns gewonnenen Perjodide bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Benzidin nachgewiesen werden. Um aber über einheitliche Versuchsbedingungen zu verfügen, haben wir einerseits im Gegensatz zur Literaturangabe Benzidin mit Methyljodid bei Abwesenheit von Methylalkohol und, um den allfälligen Einfluß des Methylalkohols als Lösungsmittel kennenzulernen, Hydrazobenzol mit Methyljodid auch noch bei Gegenwart von Methylalkohol erhitzt.

Nach dieser Arbeitsweise erhält man aus Benzidin und Methyljodid wieder Tetramethylbenzidin-monojodmethylat; es macht somit wenig aus, ob bei der Methylierung von Benzidin mittels Methyljodids Methylalkohol anwesend ist oder fehlt.

Der Ansatz mit Hydrazobenzol, Methylalkohol und Methyljodid zeigt unter sonst gleichen Bedingungen nur insofern eine Abweichung vom Versuch ohne Methylalkoholzusatz, als Reinheit und Ausbeute des erhaltenen Tetramethylbenzidin-dijodmethylat-tetraiodids größer sind.

Aus diesen vergleichbaren Versuchsergebnissen schließen wir, daß hinsichtlich der Umlagerung von Azobenzol bzw. Hydrazobenzol mit Hilfe von Methyljodid eine gesicherte Aussage gemacht werden kann: daß die an den Stickstoffatomen des Tetramethylbenzidin-dijodmethylat-tetraiodids sitzenden Methylgruppen auf keinen Fall über den Weg einer späteren Methylierung dorthin gelangt sein können. Als Beweis hierfür führen wir den Verlauf der Einwirkung von Methyljodid auf Benzidin an; die Reaktion ist dadurch gekennzeichnet, daß die Methylierung der Aminogruppen des Benzidins unter reichlicher Entbindung von Jodwasserstoff vor sich geht. Die charakteristischen dunkel gefärbten Perjodide bilden sich hierbei, wie schon erwähnt, auch nicht spurenweise. Die Bildung derartiger Perjodide setzt voraus, daß freies Jod vorhanden ist. Wenn freies Jod zugegen ist, so bildet sich unter bestimmten Umständen aus Benzidindihydrojodid und 4 Atomen Jod eine Perjodverbindung (l. c.).

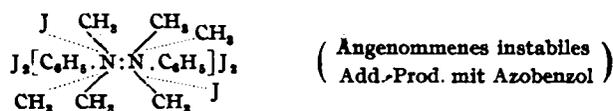
Auf Grund unserer Versuchsergebnisse wird der Vorgang der Benzidinumlagerung durch eine primäre Additionsreaktion beherrscht, auf die Umlagerung und Stabilisierung des primären Additionsproduktes folgt. Der Verlauf der Benzidinumlagerung, wie er durch Mineralsäuren ausgelöst wird, steht nicht im Widerspruch mit unserer Auffassung. H. Wieland⁶⁾ hat beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Hydrazobenzol mit Salzsäuregas neben Benzidinsalz nicht unbeträchtliche Mengen an salzsaurem Hydrazobenzol nachweisen können, woraus in einwandfreier Weise die Bildung primärer Additionsprodukte, zumindest für die von Wieland angegebene Arbeitsweise, nachgewiesen ist.

Das Fehlen der Kombinationen 2) und 3) im Endprodukt bei Vorliegen unsymmetrischer Hydrazobenzole hat bekanntlich P. Jacobson⁴⁾ bewogen,

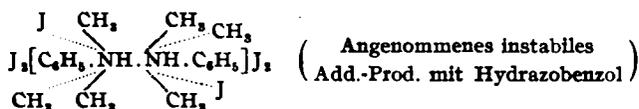
⁵⁾ Michler u. Pattinson, B. **14**, 2163 [1881]; **17**, 116 [1884].

⁶⁾ H. Wieland, B. **45**, 492 [1912].

die einfachen Interpretationsversuche der Umlagerung zu verwerfen. Wir erblicken aber in dem Ausfall der Kombinationen 2) und 3) als Umlagerungsprodukte keine Schwierigkeit, wenn wir uns vor Augen halten, daß durch die Entstehung solcher primärer Additionsprodukte das Hydrazobenzolmolekül zum Träger einer salzartigen Verbindung wird, in welcher dem organischen Rest die Rolle eines Kations zufällt. Die Umlagerung vollzieht sich gemäß dieser Auffassung innerhalb des Kations.



oder



Derartige Annahmen, daß sich Isomerisationen innerhalb von Ionen abspielen sollen, sind schon von W. Hückel⁷⁾ bei der Diskussion der Isomerisationen in der Campherreihe gemacht worden. Wir sind uns aber bewußt, daß Annahmen solcher Art so lange von geringem Wert sind, als die Existenz derartiger Salze nicht experimentell erwiesen ist. Wir hielten uns aber für berechtigt, diese Aussage zu machen, zumal Hydrazobenzol⁸⁾, durch Jodwasserstoffsäure in normaler Weise zu Benzidin umgelagert wird, wenn auch ungleich rascher als dies durch Bromwasserstoff- bzw. Chlorwasserstoffsäure bewirkt wird⁹⁾.

Zusammenfassung: Die durch Methyljodid an Azobenzol und Hydrazobenzol bewirkten Umlagerungen zu Benzidinabkömmlingen sind insofern von Bedeutung, als die an den Benzidinstickstoffatomen sich befindenden Methylgruppen nicht durch nachträgliche Methylierung dorthin gelangt sein können, sondern schon primär an die Azo- bzw. Hydrazobrücke vor dem Umlagerungsvorgang angelagert wurden, unter Bildung salzartiger Verbindungen. Durch Einwirkung von Methyljodid auf Benzidin erhält man wohl Tetramethylbenzidin-monojodmethylat, aber kein Perjodid, wodurch sich die Methylierung bereits vorgebildeter Aminogruppen grundsätzlich von der „Primär-methylierung“, wie sie bei unseren Versuchen angenommen werden muß, unterscheidet. In der Annahme eines additionellen Zwischenproduktes werden wir durch den Befund H. Wielands (Salzsaures Hydrazobenzol) bestärkt. Ob eine vollständige Parallele des Reaktionsverlaufes besteht, je nachdem ob Methyljodid oder Mineralsäure zur Anwendung kommen, können wir nicht entscheiden, möchten es aber annehmen; zumal auch bei Anwendung von Mineralsäure eine gewisse Abhängigkeit zwischen angewandter Säuremenge bzw. Säurekonzentration und gebildeter Benzidinmenge besteht¹⁰⁾.

F. Holleman und J. Potter Van Loon¹¹⁾ folgern aus ihren Versuchen, daß die Umwandlung durch die Wasserstoffionen bewirkt werde; im Widerspruch mit dieser

⁷⁾ W. Hückel, Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie, Bd. I, 1931, S. 225.

⁸⁾ Wobei keinerlei Perjodide gebildet werden.

⁹⁾ Werigo, A. 165, 202 [1873].

¹⁰⁾ J. Potter Van Loon, C. 1904 I, 792.

¹¹⁾ C. 1904 I, 793.

Auffassung steht allerdings die Tatsache, daß Hydrazobenzol auch mit Hilfe wasserfreier Essigsäure zu Benzidin und bei längerer Einwirkung zu Diacetylbenzidin umgewandelt wird¹²⁾.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Jodmethyl auf Azobenzol.

Tetramethylbenzidin - dijodmethylat - tetrajodid: 5 g Azobenzol werden mit 15 ccm frisch destilliertem Methyljodid im Einschlußrohr 24 Stdn. auf 100° erhitzt; beim Absaugen der erkalteten Flüssigkeit gewinnt man 0.4 g bronzeglänzende Krystalle, die aus 15 ccm Glykolmonomethyläther umkrystallisiert werden, wobei die Verbindung in mikroskopisch kleinen 6-eckigen oder rhombischen Täfelchen gewonnen wird, die eine beachtliche Dicke besitzen. Durch neuerliches Erhitzen der ursprünglichen Mutterlauge kann man weitere Mengen des Produktes erhalten. Die dunkelbraunen Krystalle besitzen keinen Schmelzpunkt sondern beginnen um 320° zu verkohlen. Mit Ausnahme von Glykolmonomethyläther, Aceton oder verd. alkohol. Kaliumjodidlösung ist die Verbindung in keinem Lösungsmittel löslich.

1.960, 6.226, 4.836 mg Sbst.: 1.54, 4.825, 3.780 CO₂, 0.52, 1.46, 1.255 H₂O. —
 5.569, 5.570 mg Sbst.: 7.640, 7.780 mg AgJ.
 C₁₈H₂₆N₂J₆. Ber. C 20.93, H 2.56, N 2.72, J 73.80.
 Gef. „, 21.43, 21.14, 21.32, „, 2.97, 2.62, 2.90, „, 74.16, 75.50.

Einwirkung von wäbr. Natriumbisulfitlösung auf Tetramethylbenzidin-dijomethylat-tetrajodid.

0.2 g Tetramethylbenzidin-dijodmethylat-tetrajodid(I) werden mit 6 ccm einer 10-proz. wäbr. Lösung von Natriumbisulfit ungefähr 15—20 Min. in der Wärme behandelt, wobei I verschwindet; die nahezu klare heiße Lösung wird filtriert. Beim Erkalten scheiden sich prächtige farblose Nadeln aus, die filtriert und mit kaltem Wasser gewaschen werden. Nach dem Trocknen schmilzt die Verbindung bei 262—266°. Nach weiterem 2-maligen Umkrystallisieren aus Wasser sinkt der Schmp. auf 250—252°. Das Analyseergebnis deutet darauf hin, daß die neue Verbindung, Tetramethylbenzidin-dijodmethylat, mit 1 bis 2 Mol. Wasser krystallisiert.

1.882 mg Sbst.: 0.97 mg H₂O, 2.62 mg CO₂.
 C₁₈H₂₆N₂J₂ · 2H₂O. Ber. C 38.56, H 5.40. Gef. C 37.97, H 5.77.

Einwirkung von absolut-alkoholischer Kalilauge auf Tetramethylbenzidin-dijodmethylat.

0.05 g Tetramethylbenzidin-dijodmethylat werden mit einigen ccm äthylalkohol. Kalilauge solange erhitzt, bis sich der Krystallbrei milchig trübt, was nach ungefähr 10 Min. der Fall ist; den überschüssigen Alkohol läßt man abdestillieren. Nach dem Erkalten wird mit wenig Wasser aufgenommen, damit sich etwa noch unverändertes Dijodmethylat löst, das in Wasser sehr leicht löslich ist. Der weiße flockige Niederschlag wird auf dem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen. Er löst sich leicht in Alkohol; aus der heißen Lösung krystallisieren beim Erkalten farblose Nadeln aus,

¹²⁾ Fr. Sachs u. Croyden M. Whittaker, B. **35**, 1433 [1902].

die bei 190—191.7° schmelzen und die für Tetramethylbenzidin charakteristische Farbreaktion beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Natriumnitrit geben. (Schmp., Lit.: 193°; Farbreaktion intensiv orangefarbene Färbung, die bei Zusatz von Lauge grün und dann braun wird¹³⁾.)

Einwirkung von Jodmethyl auf Hydrazobenzol.

Tetramethylbenzidin-dijodmethylat-tetrajodid: 2 g Hydrazobenzol (Schmp. 126—127°) werden mit 6 ccm Jodmethyl im Druckrohr übergossen und nach dem Zuschmelzen der Ansatz zunächst über Nacht stehen gelassen und dann 7 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Bombe geöffnet (Überdruck), der Niederschlag von dunkelbronzeglänzenden Kristallen abgesaugt und mit Methylalkohol gewaschen. Ausb. 0.4 g. Aussehen ist dem Produkt aus Azobenzol und Methyljodid analog. Kein Schmelzpunkt, sondern bei 330° Verkohlung. Für die Analyse wird ein Teil aus ungefähr 80-proz. Aceton umkristallisiert (stärker verd. Aceton darf nicht verwendet werden, da dieses das Jod aus der Verbindung aufnimmt und Jodaceton bildet). Dunkelbraune mikrokrystalline Rhomben.

9.391, 4.234 mg Sbst.: 12.740, 5.760 mg AgJ.

$C_{18}H_{26}N_2J_6$. Ber. J 73.80. Gef. J 73.33, 73.54.

Einwirkung von Jodmethyl auf Benzidin bei Abwesenheit von Methylalkohol.

1.7 g Benzidin werden mit 3.5 ccm Jodmethyl 7 Stdn. im Druckgefäß auf 100° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe entweichen beträchtliche Mengen Jodwasserstoff. Der Bombeninhalte besteht aus einer schwach ocker-gelben krümeligen Masse, die mit Alkohol herausgespült und auf der Nutsche gesammelt wird. Die schwache Farbe scheint von geringfügigen Beimengungen an Jod herzurühren, da sie beim Auflösen in heißem Wasser und Filtrieren verschwindet, das Filter aber eine leichte blaugrüne Färbung zeigt. Schmp. des Rohproduktes: 232—240°. Die Verbindung wird abwechselnd aus Wasser und 50-proz. Essigsäure (worin die Substanz rund 10-mal leichter löslich ist als in Wasser) umkristallisiert. Trotzdem schmilzt die Verbindung nicht scharf; der Schmp. 254—260° (Lit. Ang. für Tetramethylbenzidin-monojodmethylat: 263°) und das Ergebnis der Elementaranalyse deuten darauf hin, daß die Verbindung durch geringe Mengen Tetramethylbenzidin-dijodmethylat verunreinigt sein könnte. Bezüglich der Löslichkeit des Tetramethylbenzidin-monojodmethylats ist noch zu sagen, daß die Verbindung im Gegensatz zu Tetramethylbenzidin-dijodmethylat in Wasser ungleich schwerer löslich ist.

5.269 mg Sbst.: 10.10 mg CO₂, 2.84 mg H₂O. -- 10.102, 8.810 mg Sbst.: 6.25, 5.48 mg AgJ.

$C_{17}H_{23}N_2J$. Ber. C 53.38, H 6.07, J 33.22. Gef. C 52.28, H 6.03, J 33.45, 33.62.

Einwirkung von Jodmethyl auf Hydrazobenzol in Gegenwart von Methylalkohol.

1.5 g Hydrazobenzol wurden mit 3.5 ccm Methyljodid und 10 ccm Methylalkohol im Druckgefäß 6 Stdn. auf 100° erhitzt. Beim Öffnen der

¹³⁾ Beilstein, **13**, 221 (4. Aufl.) [1930].

Bombe entwichen beträchtliche Mengen Wasserstoff und Jodwasserstoff. Der Reaktionsraum war dicht mit schönen dunkelbraunen Nadeln erfüllt, die abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet wurden. Ausb. 1.9 g. Die Reinigung wurde diesmal so vorgenommen, daß ein Teil des fein gepulverten Reaktionsproduktes (0.5 g) 5-mal mit je 25 ccm einer wäßr.-alkohol. Kaliumjodidlösung (20 ccm Alkohol, 5 ccm Wasser und 1 g Kaliumjodid) in der Siedehitze ausgezogen wurde¹⁴⁾. Die vereinigten Filtrate lieferten beim Erkalten prächtige dunkelbraune Nadeln von Tetramethylbenzidin-dijodmethylat-tetrajodid, die auf dem Filter gesammelt, mit 75-proz. Alkohol und Wasser gewaschen wurden.

4.443 mg Sbst.: 3.55 mg CO₂, 1.01 mg H₂O. — 7.398, 9.493 mg Sbst.: 10.06, 13.04 mg AgJ
 C₁₈H₂₄N₂J₄. Ber. C 20.93, H 2.56, J 73.80. Gef. C 21.79, H 2.54, J 73.51, 74.25.

Einwirkung von Natriumsulfitlösung auf Tetramethylbenzidin-dijodmethylat-tetrajodid.

1 g des obigen Produktes wird mit 30 ccm einer 10-proz. Natriumsulfitlösung versetzt und unter Umschwenken allmählich zum Sieden erhitzt; bis auf eine geringfügige Trübung geht alles in Lösung. Man filtriert heiß und erhält beim Erkalten der Lösung schöne weiße Nadeln, die abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen werden. Ausb. 0.5 g Tetramethylbenzidin-dijodmethylat. (Grober Überschlag: Mol.-Gew. des Ausgangsstoffes 1032; Gewicht des austretenden Jods 508. Die Zahlen verhalten sich rund wie 2:1; im gleichen Verhältnis stehen die Werte des Einsatzes und der Ausbeute.) Schmp. 260—267°. Bereits diese erste Fraktion wurde zur Analyse verwendet. Auf der Mikrowaage gab sich die Substanz als hygroskopisch zu erkennen.

4.385 mg Sbst.: 6.53 mg CO₂, 2.06 mg H₂O. — 9.237 mg Sbst.: 7.87 mg AgJ.

C₁₈H₂₄N₂J₂ (ohne Krystallwasser). Ber. C 41.22, H 5.00, J 48.44.

Gef. „ 40.55, H 5.26, J 46.06.

Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus wenig Wasser veränderte sich der Schmelzpunkt der Substanz auf 260—265°; die neuerliche Elementaranalyse aber ließ deutlich erkennen, daß die Krystallwasseraufnahme Fortschritte machte.

3.601 mg Sbst.: 5.16 mg CO₂, 1.68 mg H₂O.

C₁₈H₂₄N₂J₂. Ber. C 41.22, H 5.00.

C₁₈H₂₄N₂J₂ · H₂O. Ber. C 39.84, H 5.21.

Gef. C 39.08, H 5.22.

Die Mikroanalysen wurden von den HHrn. Dr. F. Bassi u. Dr. E. Fuchs durchgeführt.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft ausgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank sagen möchten.

¹⁴⁾ S. Fußnote 3) A. Linarix gibt für sein Benzidindihydrojodid-tetrajodid an, daß es sich in wäßr.-alkohol. Kaliumjodidlösung löst.