

Triphenylarsin-nitrophenylmethylen (IX): Man erwärmt das Reaktionsgemisch in üblicher Weise auf 50° und filtriert; IX befindet sich in der Benzollösung. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und reibt das verbleibende goldgelbe Öl mit Essigester an. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Essigester ist die Verbindung rein.

Tab. 2. Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysendaten der dargestellten Triphenylarsin-methylen-Derivate ($C_6H_5)_3As=C(X)(Y)$

	X	Y	Schmp. in °C	Ausb. in % d. Th.	N		S	
					ber.	gef.	ber.	gef.
VI	-CN	-CN	190-191	54	7.57	7.60	-	-
VII	-SO ₂ C ₆ H ₅	-SO ₂ C ₆ H ₅	252-254	49	-	-	10.68	10.48
VIII	-CO ₂ CH ₃	-CN	193-194	62	3.47	3.62	-	-
IX	-NO ₂	-C ₆ H ₅	128-129 (Zers.)	23	3.18	3.38	-	-

SIEGFRIED HÜNIG und PETER RICHTERS¹⁾

N,N-Dialkyl-chinon-diimonium-Salze

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

(Eingegangen am 9. Dezember 1957)

N,N-Dialkyl-*p*-phenylendiamine werden durch Dichromat in perchlorsäurehaltigem Eisessig zu den entsprechenden Chinon-diimonium-Salzen oxydiert. Entscheidend ist die Schwerlöslichkeit dieser Salze. Die Methode läßt sich auf Diphenochinon-diimonium-Salze ausdehnen.

BENZOCHINON-DIIMONIUM-SALZE

Trotz der großen Empfindlichkeit dieser Stoffklasse ist es WILLSTÄTTER und Mitarbb. gelungen, mehrere Derivate des Benzochinon-diimins teils frei, teils als Salze darzustellen. Die Iminogruppen trugen dabei als Substituenten Chlor²⁾, Wasserstoff³⁾ oder einen aromatischen Rest⁴⁾.

Chinoide Oxydationsprodukte von *N,N*-Dialkyl-*p*-phenylendiaminen, welche nur als Salze existieren können, waren seither bis auf das ebenfalls von WILLSTÄTTER⁵⁾ beschriebene *N,N*-Dimethyl-chinon-diimonium-dinitrat (Ia) nicht bekannt. Seine Darstellung ließ sich jedoch nicht reproduzieren⁶⁾.

¹⁾ Teil der Dissertat. P. RICHTERS, Univ. Marburg 1957.

²⁾ R. WILLSTÄTTER und E. MAYER, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 1494 [1904].

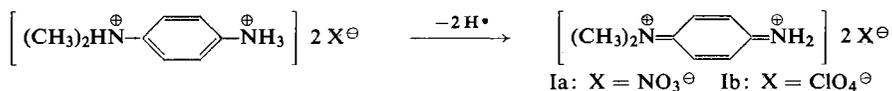
³⁾ R. WILLSTÄTTER und A. PFANNENSTIEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 4605 [1904].

⁴⁾ R. WILLSTÄTTER und CH. W. MOORE, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 2665 [1907]; R. WILLSTÄTTER und H. KUBLI, ebenda **42**, 4135 [1909].

⁵⁾ R. WILLSTÄTTER und J. PICCARD, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 1473 [1908].

⁶⁾ S. HÜNIG und W. DAUM, Chem. Ber. **88**, 1238 [1955].

Dagegen erhält man, wie kürzlich mitgeteilt⁶⁾, das Perchlorat dieser Verbindung (Ib) glatt durch Oxydation von *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin mit Chromsäure in perchlorsäurehaltigem, wasserfreiem Eisessig.



Diese bequeme Methode haben wir nunmehr in leicht verbesserter Form auf zahlreiche Abkömmlinge des *p*-Phenylendiamins angewandt. Auf diese Weise entstehen in den meisten Fällen die entsprechenden Diimonium-diperchlorate in ausgezeichneten Ausbeuten. Die Salze fallen in vorzüglicher Reinheit an, was besonders wichtig ist, da sie wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht umkristallisierbar sind.

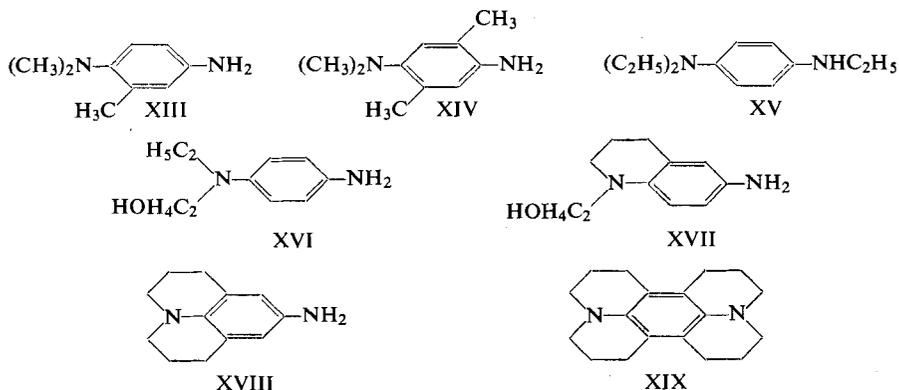
Maximale und reproduzierbare Ausbeuten lassen sich erzielen, wenn man die Amine frisch destilliert in die Reaktion einsetzt und nicht nur – wie früher mitgeteilt⁶⁾ – den Abdampfrückstand ihrer ätherischen Lösungen, die beim Freisetzen der Basen aus ihren Salzen anfallen. Auf diesem Wege ließen sich die folgenden 12 Chinon-diimonium-Ionen als Diperchlorate gewinnen:

		Ausb. in % d. Th.			Ausb. in % d. Th.
I		95	II		99
III		39 (nicht rein)	IV		91
V		94	VI		96
VII		92	VIII		100
IX		95	X		92
XI		81	XII		63

Dagegen konnten aus den Aminen XIII–XIX keine chinoiden Salze isoliert werden.

Dieses unterschiedliche Verhalten der einzelnen Basen beruht auf der verschiedenen Löslichkeit ihrer chinoiden Perchlorate in Eisessig. Denn auch die zuletzt genannten Amine liefern bei der Oxydation zunächst rote bis violette Radikallösungen, die erst durch überschüssiges Oxydationsmittel entfärbt werden. Gießt man diese Lösungen in Wasser, so tritt sofort die Radikalfarbe wieder auf. Ganz entsprechend verhalten

sich isolierte Diimoniumsalze. Daß der Löslichkeit entscheidende Bedeutung zukommt, zeigt der Befund, daß 9-Amino-julolidin (XVIII) kein isolierbares Diimoniumsalz liefert, während Julolidin selbst glatt zum schwerlöslichen Diphenochinon-Derivat (s. S. 445) oxydiert wird.



Auch die Ausbeutenunterschiede der isolierten Salze I–XII beruhen im wesentlichen auf Löslichkeitsdifferenzen. Mehrere Kern-Methylgruppen erhöhen die Löslichkeit stark. So ist III nur nach Fällungen mit Chloroform in unreinem Zustand isolierbar. Besonders stark ist der Einfluß einer zur Dimethylaminogruppe orthoständigen Methylgruppe (XIII und XIV im Vergleich zu II), wobei der nicht völlig planare Bau dieser chinoiden Ionen mitwirken dürfte. *N*-Äthyl- an Stelle von *N*-Methylgruppen erhöhen die Löslichkeit ebenfalls (XI und XII). Auffällig ist, daß das *N,N,N'*-Triäthyl-chinon-diimoniumsalz (aus XV) eine wesentlich größere Löslichkeit besitzen muß als die entsprechende *N,N*-Diäthyl- und *N,N,N',N'*-Tetraäthylverbindung (XI und XII).

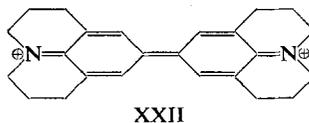
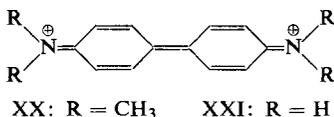
Sämtliche dargestellten Benzochinon-diimonium-diperchlorate sind farblose bis gelbe, hygroskopische Salze, die sich an der Luft in wenigen Minuten verfärben. Im Exsikkator oder noch besser in unter Vakuum abgeschmolzenen Ampullen nimmt dagegen ihr Oxydationswert über mehrere Wochen nur wenig ab. Allerdings muß dabei das Tageslicht ausgeschlossen werden, denn einige Salze, wie III und VIII, werden im Licht schon nach mehreren Stunden zerstört.

In wasserfreiem, gut gereinigtem Acetonitril lösen sich die Salze unzersetzt leicht auf, in geringem Maße auch in Eisessig und Acetanhydrid. Alle anderen lösenden Solvenzien wie Wasser und Alkohole bewirken sofort eine teilweise Zersetzung, wie an der auftretenden Radikalfarbe zu erkennen ist.

Aus angesäuerter Jodidlösung werden zwei Äquivalente Jod in Freiheit gesetzt⁶⁾. Auf diese Weise wurde der Gehalt aller chinoiden Salze kontrolliert. Er lag stets zwischen 98 und 100 % und stimmte mit dem Perchloratgehalt überein. Beim Eintragen in salzsaure Zinn(II)-chloridlösung wird das entsprechende Amin zurückgebildet, wie die dargestellten *p*-Nitro-benzalanile zeigen. Die scharfen Oxydationsbedingungen bei der Darstellung der Diimoniumsalze lassen also das Molekülgerüst der Basen unangetastet.

DIPHENOCHINON-DIIMONIUM-SALZE

Benzidin und seine Derivate lassen sich als Phenyloge des *p*-Phenylendiamins auffassen. Sie sind daher ebenfalls zur chinoiden Stufe oxydierbar. Die Beständigkeit dieser gelben bis roten Salze ist — auch gegen Wasser — wesentlich größer, wie die aus der Literatur bekannten Beispiele lehren. So läßt sich nach F. KEHRMANN⁷⁾ Tetramethylbenzidin in wäßriger, salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit zum *N,N,N',N'*-Tetramethyl-diphenochinon-diimonium-Ion XX oxydieren und als schwerlösliches Perchlorat abscheiden.



Schon vorher hatten R. WILLSTÄTTER und L. KALB⁸⁾ das gleiche Ion durch oxydative Verknüpfung von zwei Moll. Dimethylanilin mittels Permanganats in verdünnter Schwefelsäure erhalten. Das von ihnen isolierte Chlorid und Sulfat erwies sich als sehr unbeständig.

Nach unserer Methode konnten wir das Diperchlorat von XX aus Dimethylanilin wegen seiner beträchtlichen Löslichkeit in Eisessig zwar nur in einer Ausbeute von 54 % d. Th. isolieren. Es liegt jedoch in hoher Reinheit vor und liefert bei der Reduktion mit wäßriger schwefeliger Säure besonders reines Tetramethylbenzidin, welches so in 80-proz. Ausbeute (bezogen auf eingesetztes Dimethylanilin) entsteht. Das Verfahren von WILLSTÄTTER und KALB⁸⁾ ergab nur 20 % d. Th. an Tetramethylbenzidin.

Die Grundsubstanz selbst, das bisher unbekannte Diphenochinon-diimonium-diperchlorat (XXI) entsteht praktisch quantitativ als dunkelgelbes Kristallpulver, wobei diesmal wegen der Schwerlöslichkeit des Benzidinperchlorates wasserhaltiger Eisessig verwendet werden muß.

Julolidin, das in saurer Lösung von den verschiedensten Oxydationsmitteln außerordentlich leicht zum Diphenochinon-diimonium-Ion XXII oxydiert wird⁹⁾, läßt sich ebenfalls in wasserhaltigem Eisessig mit Dichromat in das rote, fast unlösliche XXII-Diperchlorat verwandeln. Es liefert bei der Reduktion glatt Bijulolidyl-(9.9')⁹⁾.

Den DR. SCHLEUSSNER-FOTOWERKEN, dem FONDS ZUR FÖRDERUNG DER CHEMIE sowie der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir aufrichtig für die Unterstützung dieser Arbeiten.

⁷⁾ F. KEHRMANN, G. ROY und M. RAMM, *Helv. chim. Acta* **5**, 157 [1922].

⁸⁾ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 3761 [1904].

⁹⁾ P. A. S. SMITH und TUNG-YIN YU, *J. org. Chemistry* **17**, 1281 [1952].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Schmelzpunkte sind nach KOFLER bestimmt und korrigiert.

Allgemeine Darstellungsmethode für die Chinon-diimonium-diperchlorate und ihre Analyse

In ein Gemisch von 30 ccm wasserfreiem Eisessig und 28 ccm Acetanhydrid werden unter Rühren und Kühlen 9 ccm 70-proz. Perchlorsäure gegeben. Wenn sich die Mischung auf 35° abgekühlt hat, löst man darin 1.75 g scharf getrocknetes und pulverisiertes Natriumdichromat. Nach Auflösung des Salzes filtriert man in das völlig trockene Reaktionsgefäß und läßt unter Rühren eine Lösung von 5 bis 10 mMol des frisch destillierten *p*-Phenylen-diamin-Derivates in 10 ccm Eisessig zutropfen. In den meisten Fällen erwärmt sich bei dieser Operation die Reaktionslösung merklich. Die sofort an der Eintropfstelle entstehende rot-bis blauviolette Farbe des Semichinons verschwindet rasch durch Weiteroxydation zum Chinon-diimonium-Ion.

Das Chinon-diimonium-diperchlorat fällt nach einiger Zeit in feinkristalliner Form aus. Es wird auf einer langhalsigen Fritte abgesaugt, in die man zum Abhalten der Luftfeuchtigkeit einen trockenen Kohlendioxidstrom einleitet. Man wäscht das Salz mit Eisessig, der durch Kochen mit wenig Acetanhydrid von Wasserspuren befreit wurde, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos ist, und entfernt den anhaftenden Eisessig mit gut getrocknetem Chloroform oder Methylenchlorid.

Wenn das organische Lösungsmittel noch etwa 1 mm über dem Salz steht, bringt man die Fritte rasch in einen mit Silikagel und Natriumhydroxyd beschickten Exsikkator, saugt mit einer Wasserstrahlpumpe bis zur Trockne ab und läßt dann 24 Stdn. unter Hochvak. stehen, um die letzten Spuren von Eisessig zu entfernen.

Bestimmung des Oxydationswertes

Eine genau abgewogene Menge von 100 bis 200 mg Chinon-diimonium-Salz wird in einen im Exsikkator getrockneten Titrierkolben mit Magnetrührer gegeben, in dem sich 5 ccm wasserfreier Eisessig befinden und in den ein trockener Kohlendioxidstrom eingeleitet wird. Sobald das Salz suspendiert ist, werden eine gesätt. Lösung von 4 g Kaliumjodid und 25 ccm 20-proz. Perchlorsäure rasch zugegeben. Das ausgeschiedene Jod titriert man sogleich mit $n/10$ Na₂S₂O₃.

Das Aufschlännen mit Eisessig hat den Zweck, eine Verharzung der zu bestimmenden Substanz zu vermeiden, durch die die Jodentwicklung, und damit die Titration, unnötig verlängert wird.

Die Bestimmung des Perchloratgehaltes geschieht wie früher beschrieben⁶⁾.

Reduktion der chinoiden Salze mit einer unsubstituierten Imoniumgruppe

Das feste Chinon-diimonium-Salz wird unter Rühren in eine Lösung von Zinn(II)-chlorid in halbkonz. Salzsäure eingetragen, die klare farblose Lösung in überschüss. Natronlauge gegossen, das entstandene Amin mit Äther ausgeschüttelt und, in sehr wenig Äthanol gelöst, mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von *p*-Nitro-benzaldehyd versetzt und gegebenenfalls erwärmt. Die Lösungen färben sich rot und scheiden teils nach wenigen Min., teils auch erst nach etwa 1 Stde. die krist. *p*-Nitro-benzalanile ab, welche nach 2fachem Umkristallisieren aus Äthanol schmelzpunktsrein sind. Ihre Schmelzpunkte stimmen in allen Fällen mit denjenigen der *p*-Nitro-benzalanile der in die Oxydation eingesetzten Basen überein.

Benzochinon-diimonium-diperchlorate

*N*¹,*N*¹-Dimethyl-benzochinon-diimonium- (I): Die Verbindung wurde bereits früher⁶⁾ beschrieben. 1.5 g *p*-Amino-dimethylanilin liefern 3.5 g (95 % d. Th.) weißes Kristallpulver.

$C_8H_{12}N_2 \cdot 2ClO_4$ (335.1) Oxydationswert: 100 % d. Th. Perchloratgehalt: 99.9 % d. Th.

*N*¹,*N*¹-Dimethyl-3-methyl-benzochinon-diimonium- (II): Aus 1.1 g 3-Methyl-4-amino-dimethylanilin. Das Salz beginnt gleich nach Zugabe des Amins auszufallen. Ausb. 2.55 g (99.5 % d. Th.) gelbe Nadelchen, die sich bei Einwirkung von Tageslicht rasch unter Braunfärbung zersetzen.

$C_9H_{14}N_2 \cdot 2ClO_4$ (349.1) Oxydationswert: 99 % d. Th. Perchloratgehalt: 98.4 % d. Th.

*N*¹,*N*¹-Dimethyl-3.5-dimethyl-benzochinon-diimonium- (III): 10 ccm 70-proz. Perchlorsäure werden langsam unter guter Kühlung zu 60 ccm Acetanhydrid gegeben. Nach Lösen von 2 g Natriumdichromat läßt man unter Rühren eine Lösung von 1.2 g 3.5-Dimethyl-4-amino-dimethylanilin in 50 ccm Chloroform zutropfen. Nach Zugabe der halben Menge beginnt das Salz auszufallen. Es wird abgesaugt, mit einer Mischung von Acetanhydrid und Chloroform (1:1) und schließlich mit reinem Chloroform gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1 g (38.5 % d. Th.) gelbes, feinkristallines Pulver. Aus der Mutterlauge fällt nach mehreren Std. weiteres Salz in gelben Täfelchen aus.

$C_{10}H_{16}N_2 \cdot 2ClO_4$ (363.2) Oxydationswert: 87.0 % d. Th. Perchloratgehalt: 95 % d. Th.

*N*¹,*N*¹-Dimethyl-3-chlor-benzochinon-diimonium- (IV): Aus 1.2 g 3-Chlor-4-amino-dimethylanilin. Ausb. 2.35 g (91 % d. Th.) gelbes, feinkristallines Pulver.

$C_8H_{11}ClN_2 \cdot 2ClO_4$ (369.6) Oxydationswert: 100 % d. Th. Perchloratgehalt: 99.6 % d. Th.

*N*¹,*N*¹-Dimethyl-3-brom-benzochinon-diimonium- (V): Aus 1.5 g 3-Brom-4-amino-dimethylanilin. Ausb. 2.7 g (94 % d. Th.) gelbes, feinkristallines Pulver.

$C_8H_{11}BrN_2 \cdot 2ClO_4$ (414.0) Oxydationswert: 97.7 % d. Th. Perchloratgehalt: 99.7 % d. Th.

*N*¹,*N*¹-Tetramethylen-benzochinon-diimonium- (VI): Aus 1.9 g *N*-[4-Amino-phenyl]-pyrrolidin. Ausb. 3.6 g (96 % d. Th.) gelblichweißes, grobkristallines Pulver.

$C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2ClO_4$ (361.1) Oxydationswert: 99.9 % d. Th. Der Perchloratgehalt ließ sich nicht bestimmen, da die Substanz verharzte.

*N*¹,*N*¹-Pentamethylen-benzochinon-diimonium- (VII): Aus 1.4 g *N*-[4-Amino-phenyl]-piperidin. Ausb. 2.7 g (92 % d. Th.) gelblichweißes Kristallpulver.

$C_{11}H_{16}N_2 \cdot 2ClO_4$ (375.2) Oxydationswert: 98.2 % d. Th. Der Perchloratgehalt ließ sich nicht bestimmen, da die Substanz verharzte.

*N*¹,*N*¹-[3-Oxa-pentamethylen]-benzochinon-diimonium- (VIII): Aus 1.2 g *N*-[4-Amino-phenyl]-morpholin. Ausb. 2.3 g (90 % d. Th.) hellgelbes, sehr lichtempfindliches Kristallpulver.

$C_{10}H_{14}N_2O \cdot 2ClO_4$ (377.1) Oxydationswert: 98 % d. Th. Der Perchloratgehalt ließ sich nicht bestimmen, da die Substanz verharzte.

*N*¹,*N*¹,*N*⁴-Trimethyl-benzochinon-diimonium- (IX): Aus 1.5 g *N,N,N'*-Trimethyl-*p*-phenylen-diamin. Ausb. 3.3 g (95 % d. Th.) weißes, krist. Pulver.

$C_9H_{14}N_2 \cdot 2ClO_4$ (349.1) Oxydationswert: 98.5 % d. Th. Perchloratgehalt: 99.2 % d. Th.

*N*¹,*N*¹,*N*⁴,*N*⁴-Tetramethyl-benzochinon-diimonium- (X): Aus 1.0 g *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylen-diamin. Ausb. 2.0 g (91 % d. Th.) weißes, feinkrist. Pulver.

$C_{10}H_{16}N_2 \cdot 2ClO_4$ (363.2) Oxydationswert: 98.6 % d. Th. Perchloratgehalt: 99.1 % d. Th.

*N*¹,*N*¹-Diäthyl-benzochinon-diimonium- (XI): Aus 1.17 g *p*-Amino-diäthylanilin. Bei der Reaktion wurde auffällig wenig Wärme frei. Das Salz fiel erst nach Zugabe etwa der halben Aminmenge aus. Ausb. 2.1 g (81 % d. Th.) weißes, grobkrist. Pulver.

$C_{10}H_{16}N_2 \cdot 2ClO_4$ (363.2) Oxydationswert: 100 % d. Th. Perchloratgehalt: 99.5 % d. Th.

*N*¹,*N*¹,*N*⁴,*N*⁴-Tetraäthyl-benzochinon-diimonium- (XII): Aus 1.0 g *N*,*N*,*N*¹,*N*¹-Tetraäthyl-*p*-phenyldiamin. Ausb. 1.2 g (63 % d. Th.) weißes, grobkrist. Pulver.

$C_{14}H_{24}N_2 \cdot 2ClO_4$ (419.3) Oxydationswert: 97.8 % d. Th. Perchloratgehalt: 98.4 % d. Th.

Diphenochinon-diimonium-diperchlorate

Diphenochinon-diimonium- (XXI): Der Lösung von 1.5 g Benzidin in 50 ccm Eisessig werden 7 ccm 70-proz. Perchlorsäure zugegeben und das Gemisch tropfenweise mit Wasser versetzt, bis der anfangs gebildete Niederschlag gerade wieder in Lösung geht.

Weiterhin werden 1.75 g Natriumdichromat in 25 ccm Eisessig gelöst und der bei Zusatz von 5 ccm 70-proz. Perchlorsäure entstehende Niederschlag durch wenig Wasser wieder in Lösung gebracht.

Die Lösung des Dichromates wird nun unter Rühren zur Benzidinlösung gegeben und der gelbe, feinkrist. Niederschlag von *Diphenochinon-diimonium-diperchlorat* wie oben isoliert. Ausb. 3.1 g (98 % d. Th.).

$C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2ClO_4$ (383.2) Oxydationswert: 100 % d. Th. Perchloratgehalt: 99.9 % d. Th.

N,*N*,*N*¹,*N*¹-Tetramethyl-diphenochinon-diimonium- (XX): Es wird nach der oben beschriebenen Methode unter Fortlassung des Acetanhydrids gearbeitet. 1 g *N*,*N*-Dimethyl-anilin liefert 0.98 g (54 % d. Th.) rote Nadeln vom Schmp. 225.5°, in Wasser und Eisessig ziemlich löslich.

$C_{16}H_{20}N_2 \cdot 2ClO_4$ (439.3) Oxydationswert: 98.9 % d. Th. Perchloratgehalt: 99.6 % d. Th.

Da die Substanz mit Kaliumjodid nicht reagiert, wird der Oxydationswert in wäbr. Lösung durch direkte Titration mit $n/10$ $TiCl_3$ in Kohlendioxidatmosphäre bestimmt. Ein Indikator ist dabei nicht erforderlich, da die tiefgrüne Farbe des im Verlauf der Titration entstehenden Semichinons im Endpunkt verschwindet.

Durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid in Salzsäure entsteht Tetramethylbenzidin. Weiße Nadeln vom Schmp. 200° (aus Benzol). (Lit.¹⁰): 198°. Dinitroderivat Schmp. 187° (Lit.¹¹): 188°.

Diphenochinon-diimonium-diperchlorat aus Julolidin (XXII): In einem Gemisch von 50 ccm Eisessig und 36 ccm 70-proz. Perchlorsäure suspendiert man 4 g fein pulverisiertes Natriumdichromat und läßt unter Rühren die Lösung von 3.46 g *Julolidin* in 20 ccm Eisessig zutropfen. Es entsteht sofort eine rote Trübung. Nach $1/2$ stdg. weiterem Rühren wird abgesaugt und mit Eisessig gewaschen, bis dieser farblos abläuft, anschließend mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausb. 3.7 g (71 % d. Th.) eines ziegelroten, äußerst schwer löslichen Pulvers.

$C_{24}H_{28}N_2 \cdot 2ClO_4$ (523.4) Ber. ClO_4 38 Gef. ClO_4 34

Die ausgefallene Verbindung ist sicherlich nicht ganz rein. Ihr Oxydationswert ließ sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht bestimmen.

Mit Zinn(II)-chlorid wird sie in saurer Lösung reduziert. Die mit Alkali abgeschiedene Base bildet aus Aceton farblose Nadelchen vom Schmp. 207–208° (Lit.⁹): 208°.

¹⁰) K. FRIES, Liebigs Ann. Chem. **346**, 197 [1906].

¹¹) W. MICHLER und S. PATTINSON, Ber. deutsch. chem. Ges. **14**, 2161 [1881].