I. Ueber chinoide Biphenylderivate;

von *Wilhelm Schlenk*.

[Zweite Mittheilung.]

(Mitbearbeitet von *Hugo Keller* und *Angelo Knorr*.)

[Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

In einer früheren Mittheilung¹⁾ wurde über Chinonchlorimide und „merichinoide Imoniumverbindungen“ der Biphenylreihe berichtet. Im Folgenden bringen wir als Ergänzungen hierzu die Resultate, welche unsere weiteren Untersuchungen über diese Körperklasse ergeben haben.

1. Kapitel. Chinonchlorimide.

Dass zwischen der Parastellung im Biphenyl und der 1,4-Stellung im Benzol eine gewisse Analogie besteht, geht aus der Fähigkeit des Biphenyls hervor, parachinoide Verbindungen zu liefern, welche das System

enthalten. Es war nun die Frage von Interesse, ob eine entsprechende Analogie zwischen den o,o'-Stellungen im Biphenyl und der 1,2-Stellung im Benzol existiert, d. h. ob im Biphenyl eine chinoide Gruppierung

möglich ist, wie sie im System

der o-chinoiden Benzolderivate vorhanden ist.

Willstätter und Kalb²⁾ haben dadurch, dass sie

¹⁾ Diese Annalen **363**, 313 (1908).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1233 (1905); s. auch **39**, 3483 (1906).

die Wirkungslosigkeit von Silberoxyd und von Bleidioxyd gegenüber *o*-Diphenol feststellten, die Existenz solcher Beziehungen ziemlich unwahrscheinlich gemacht. Es ist daher überraschend, dass es, wie wir fanden, leicht gelingt, das *o,o'*-Diamidobiphenyl in das Chinondichlordiimid

überzuführen.

Behandelt man nämlich eine salzsaure Lösung von *o,o'*-Diamidobiphenyl mit Natriumhypochloritlösung, so entsteht sofort als gelbbrauner Niederschlag eine Verbindung, die nach Zusammensetzung und Eigenschaften zweifellos als *o,o'*-Diphenochinondichlordiimid anzusprechen ist.

Zur Darstellung der Verbindung löst man 2 g *o,o'*-Diamidobiphenyl in verdünnter Salzsäure, verdünnt die Lösung auf das Volumen von 1 Liter und versetzt unter Eiskühlung und beständigem Umrühren mit der berechneten Menge verdünnter Natriumhypochloritlösung (3 Mol. NaOCl auf 1 Mol. Diamidobiphenyl). Der voluminöse, gelbbraune, amorphe Niederschlag wird nach kurzem Stehen auf ein gehärtetes Filter abgesaugt, gut ausgewaschen und zwischen gehärtetem Filtrirpapier in einer Presse vollständig ausgepresst. Den erhaltenen festen Presskuchen verreibt man und trocknet schliesslich die Substanz möglichst rasch im Vacuum über Schwefelsäure. Das starke Auspressen ist nothwendig, weil sich die Verbindung bei langsamem Trocknen leicht zersetzt.

Im trocknen Zustande ist die Verbindung ein chokoladebraunes Pulver. Sie ist im Alkohol und in Chloroform ziemlich löslich, viel weniger im Aether, fast unlöslich in Ligroin und in Wasser. Die Versuche, die Substanz durch Umlösen krystallisirt zu erhalten, misslingen in Folge ihrer Zersetzlichkeit. Beim Erhitzen im Röhrchen über der freien Flamme verpufft sie wie

p,p'-Diphenochinondichlordiimid. Guajak-tinktur³⁾ wird von der alkoholischen Lösung gebläut.

- I. 0,2522 g gaben 0,5288 CO₂ und 0,0736 H₂O.
 0,1826 g „ 17,6 ccm Stickgas bei 15° u. 696 mm Druck.
 0,2015 g „ 0,2314 AgCl.
 II. 0,2274 g „ 21,8 ccm Stickgas bei 18° u. 718 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	C ₁₂ H ₈ N ₂ Cl ₂	I	II
C	57,37	57,18	—
H	3,18	3,26	—
N	11,15	10,71	10,65
Cl	28,28	28,41	—

Verwendet man bei der Darstellung einen Ueberschuss von Natriumhypochlorit, so fällt das Product viel heller und körniger aus; es enthält dann aber den Analysen nach auch im Kern Chlor.

In der früheren Mittheilung über chinoide Biphenyl-derivate wurde bereits die Vermuthung ausgesprochen, dass die braunrothe Fällung, welche bei der Einwirkung von Hypochloritlösung auf salzsaure Diphenylinlösung entsteht, das *o,p'*-Diphenochinondichlordiimid

sei. Diese Annahme hat sich als richtig erwiesen, wenn es auch wegen der Zersetzlichkeit der Substanz und der Unmöglichkeit, sie durch Umkrystallisiren zu reinigen, nicht gelang, sie in ganz reinem Zustand zu erhalten.

Ihre Darstellung entspricht in allen Punkten vollkommen derjenigen von *o,o'*-Diphenochinondichlordiimid. In trockenem Zustande ist der Körper lederbraun. Auch er verpufft beim Erhitzen im Röhrchen und bläut Guajakharztinktur, allerdings wesentlich schwächer. Er ist in Chloroform leicht löslich, weniger in Aether, fast gar nicht in Alkohol und ganz unlöslich in Wasser.

³⁾ Vergl. Willstätter, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1234 (1905).

0,2810 g gaben 0,6170 CO₂ und 0,0856 H₂O.
 0,2988 g „ 29,8 ccm Stickgas bei 17° und 723 mm Druck.
 0,2200 g „ 0,2375 AgCl.

	Ber. für C ₁₂ H ₈ N ₂ Cl ₂	Gef.
C	57,37	59,88
H	3,18	3,41
N	11,15	11,17
Cl	28,28	26,69

Theilchinoide Imoniumsalze.⁴⁾

In der ersten Abhandlung über „merichinoide Imoniumsalze der Biphenylreihe“ waren wir auf Grund unserer Beobachtungen an den Chloriden zu dem Resultat gekommen, dass die bei der Oxydation von Benzidin und dessen Abkömmlingen auftretenden blauen Substanzen theilchinoide Imoniumsalze sind, die in reinem Zustand auf 1 Mol. Imin 1 Mol. Amin und 2 Aequiv. Säure enthalten. Mittlerweile haben Willstätter und Piccard⁵⁾ die Producte der Einwirkung von Chromsäure näher untersucht; sie sind dabei zu theilchinoiden Chromaten complicirter Zusammensetzung gekommen. Unser damals allgemein gehaltenes Ergebniss ist somit in Bezug auf das molekulare Verhältniss von Imin, Amin und Säure auf die theilchinoiden *Chloride* zu beschränken.

Tetrabrombenzidin hatte uns bei unseren Versuchen nie blaue oder grüne Oxydationsproducte geliefert, was wir darin begründet glaubten, dass diese Verbindung keine basischen Eigenschaften hat. Da wir jedoch später fanden, dass auch das m-Tolidin, obwohl basisch, gleichfalls unter keinen Versuchsbedingungen ein theilchinoides Salz liefert, so war durch Prüfung anderer schwach basischer Benzidinderivate zunächst festzustellen, ob

⁴⁾ Da ich die theoretischen Anschauungen, welche Willstätter und Piccard (Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1458 [1908]) mit dem Namen „merichinoid“ verbinden, nicht theilen kann (s. darüber die nächste Abhandlung), so ersetze ich im Folgenden die Bezeichnung „merichinoid“ durch „theilchinoid“.

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3248 (1908).

die Existenzfähigkeit theilchinoider Oxydationsproducte von einem gewissen Grad basischer Natur abhängen.

Die Versuche ergaben, dass Benzidinderivate, die durch Substitution im Kern oder am Stickstoff zu sehr schwachen Basen geworden sind, ganz allgemein keine blauen oder grünen Oxydationsproducte liefern. Es gelang uns nämlich nicht, aus o- und m-Dinitrobenzidin, m-Dinitro-o-tolidin, ferner aus Diacetylbenzidin theilchinoide Salze zu erhalten.

Viel merkwürdiger ist eine andere Gesetzmässigkeit, die sich bei unseren Versuchen ergab. Wir fanden nämlich, dass ganz allgemein nur diejenigen Benzidinbasen theilchinoide Salze bilden können, welche sich zur Darstellung von *substantiven* Baumwollfarbstoffen eignen. Bekanntlich liefern von den Benzidinbasen diejenigen, welche in m-Stellung zu den Amidogruppen einwerthige Substituenten enthalten, Azofarbstoffe, welche sehr schwach oder garnicht substantiv sind. Sind dagegen im Benzidin in die Metastellung zweiwerthige Reste eingetreten, die Ringbildung veranlassen (Benzidinsulfon, Diamidofluoren), so geben auch diese meta-substituirten Basen ebenso wie alle ortho-substituirten Benzidinderivate substantive Baumwollfarbstoffe. Ganz dieselbe Gesetzmässigkeit fanden wir in Bezug auf die Bildung theilchinoider Imoniumsalze. Ausser allen o-substituirten (von den zu schwach basischen abgesehen) Benzidinbasen (o-Tolidin, o-Dichlortolidin, o-Dibromtolidin, o-Dianisidin, Benzidin-o-dicarbonsäure) lieferten theilchinoide Imoniumsalze auch das Diamidofluoren und das Benzidinsulfon, unter keinen Umständen aber das m-Tolidin und die Benzidin-m-dicarbonsäure.

Dass diese Analogie nicht rein zufällig ist, darf wohl mit Sicherheit angenommen werden, wenn auch der causale Zusammenhang vorerst sich nicht finden lässt. Von Interesse ist, dass nach Versuchen von Auwers und Markovits⁶⁾ im Tetramethyldioxybiphenyl

⁶⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 226 (1905).

der Ersatz auch nur eines Wasserstoffatoms in Metastellung zu den Hydroxylen (z. B. durch Chlor) die Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel erheblich steigert. Offenbar liegen die Verhältnisse bei den Diphenolderivaten ähnlich wie bei den Benzidinbasen.

Anhang. Ueber das Cörolignon.

Nach den eingehenden Untersuchungen von Liebermann, A. W. Hofmann und anderen ist das Cörolignon ein Tetramethoxydiphenochinon. In neuerer Zeit nun erklärt J. Moir⁷⁾ für wahrscheinlicher, das Cörolignon sei ein Chinhydron, da es mit dem Diphenochinhydron mehr Aehnlichkeit besitze als mit dem Diphenochinon.

Nun hat zwar Liebermann⁸⁾ bereits vor langer Zeit durch Wägung des Schwefels, den eine bestimmte Menge Cörolignon bei der Reduction mit Schwefelwasserstoff abscheidet, dessen chinoide Constitution nachgewiesen. Da die Methode Liebermann's aber ungewöhnlich und etwas umständlich ist, so haben wir gelegentlich der Bestimmungen des Oxydationswerthes verschiedener chinhydronartiger Verbindungen auch das Cörolignon neuerdings untersucht. Das Resultat der quantitativ ausgeführten Reduction mit Zinnchlorür ergab, wie nach der Arbeit Liebermann's zu erwarten war, dass das Cörolignon zweifellos ein Chinon und kein Chinhydron ist.

1,5932 g Cörolignon verbrauchten Zinnchlorür, entspr. 1,4128 g Jod. Daraus berechnen sich für 1 Mol. $C_{16}H_{10}O_6$ 2,12 statt theor. 2 At. Wasserstoff.

Ueber den Verlauf der Reduction ist zu bemerken, dass das Cörolignon nur von stark salzsaurer Zinn-

⁷⁾ Proc. chem. Soc. 22, 110 (1906); Centralbl. 1906, II, 247.

⁸⁾ Diese Annalen 169, 230 (1873).

chlorürlösung glatt zum Hydrochinon reducirt wird. Bei Anwendung einer möglichst neutralen Lösung wird das Cörulignon zwar auch entfärbt; das weisse Reductionsproduct ist aber stark zinnhaltig und es lässt sich ihm das Zinn auch durch Kochen mit starker Salzsäure nicht entziehen.

II. Ueber die Natur der Chinhydrone und der Triphenylmethanfarbstoffe;

von *Wilhelm Schlenk*.

(Mitarbeitet von *Angelo Knorr*.)

Die durch verschiedene neuere Arbeiten vermittelte Erkenntniss, dass gewisse stark gefärbte Oxydationsproducte von Paradiaminen (die „merichinoiden Imoniumsalze“) chinhydronartige Verbindungen sind, hat das Interesse für die merkwürdige Körperklasse der Chinhydrone wesentlich gesteigert. Da das Problem der Beziehungen zwischen Constitution und Farbe bei den Chinhydronen aber sicherlich in engem Zusammenhang steht mit dem gleichen Problem bei den Triphenylmethanfarbstoffen, so besitzt die Frage nach der Natur der Chinhydrone eine über die engere Bedeutung des Gegenstandes selbst hinausgehende Wichtigkeit.

Da es wünschenswerth schien, ein möglichst vielseitiges Material zu besitzen, um allgemeine Schlüsse über das Wesen der Chinhydrone ziehen zu können, haben wir uns bemüht, neue Typen von chinhydronartigen Verbindungen zu finden. Die Ergebnisse dieser Versuche werden im 1. Kapitel wiedergegeben. Daran anschliessend enthält das zweite Kapitel theoretische Erörterungen über die chinhydronartigen Verbindungen, während Betrachtungen über das Verhältniss der Chinhydrone zu den Triphenylmethanfarbstoffen den Gegenstand eines dritten Kapitels bilden.