

Pikrats in Eisessig wird mit Zinkstaub und Glasperlen eine halbe Stunde auf der Maschine geschüttelt. Das ganze, schön fluorescierende Reaktionsgemisch wurde mit Wasser und ganz wenig Natriumcarbonat versetzt und bei Luftabschluß (wegen des aus der Pikrinsäure entstandenen Triamino-phenols) mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzollösung wurde erst mit wenig Wasser gewaschen, welches ihr viel Essigsäure und alles Triaminophenol entzieht. Die daraufhin auch mit Natriumcarbonat ausgeschüttelte und getrocknete Benzollösung wird dann mit Alkohol versetzt und größtenteils eingedampft. Ich erhielt so die ganz reine Leukobase (am Schmelzpunkt identifiziert) in 83-prozentiger Ausbeute zurück und konnte die wertvolle Substanz jeweils für neue Versuche verwenden.

I. 5.627 mg Sbst.: 14.555 mg CO<sub>2</sub>, 2.125 mg H<sub>2</sub>O. — II. 5.725 mg Sbst.: 14.848 mg CO<sub>2</sub>, 2.320 mg H<sub>2</sub>O. — III. 3.882 mg Sbst.: 0.345 ccm N (19°, 712 mm).

C<sub>72</sub>H<sub>56</sub>N<sub>4</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 70.36, H 4.22, N 9.78.

Gef. I. • 70.54, » 4.23, II. » 9.73.

Gef. III. » 70.73, » 4.54.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt mit Mitteln, welche mir aus der Königs-Stiftung zum Adolf-von-Baeyer-Jubiläum von der Kgl. Akademie der Wissenschaften zur Verfügung gestellt wurden.

### 235. Jean Piccard: Über *holo-* und *meri-chinoide* Salze des Benzidins.

#### Erwiderung auf die Entgegnung des Hrn. Madelung.

(Eingegangen am 23. Mai 1913.)

Noch immer stehen sich zwei Ansichten über die Farbe der *holo-chinoiden* Benzidinsalze schroff gegenüber. Wie aus früheren Arbeiten zu ersehen ist, ist für diese Salze eine »ungefähr gelbe Farbe« zu erwarten. Das homologe Salz aus *p*-Phenylendiamin ist farblos, das aus Tetramethyl-benzidin ist orangerot; das *chinoide* Salz aus Benzidin muß auch in seiner Farbe zwischen diesen beiden Homologen stehen, also gelb sein. Und so ist es auch. Madelung<sup>1)</sup> aber hält seine, durch kein einwandfreies Experiment begründete Ansicht aufrecht, die *holo-chinoiden* Benzidinsalze seien intensiv blau oder violett.

Ich kann in dieser Sache nicht mehr tun, als feststellen, daß Benzidin in schwach saurer Lösung durch  $\frac{1}{2}$  Atom Sauerstoff blau, durch  $\frac{3}{2}$  Atome

<sup>1)</sup> B. 44, 1674 [1911].

aber gelb<sup>1)</sup> gefärbt wird, und daß sich diese Verbindungen durch ein resp. zwei Wasserstoffatome wieder zu Benzidin reduzieren lassen. Das von mir neuerdings (vergl. vorangehende Arbeit) isolierte, krystallisierte, gelbe Pikrat brauche ich nicht einmal ins Feld zu führen. Auf die Gefahr hin, Hr. Madelung werde mir wieder vorwerfen, seine Arbeit zu flüchtig gelesen zu haben, muß ich mich darauf beschränken, nur einige Punkte der letzten Arbeit von Madelung näher zu besprechen.

1. Hr. Madelung bemängelt die Titration mit Zinnchlorür, weil Salzsäure bei der Reduktion entstehe. Erstens bildet sich keine Salzsäure bei der Reaktion. Zweitens ist von Anfang an ein mehrhundertfacher Überschuß an Salzsäure vorhanden, da in 2-n. Salzsäure titriert wird. Drittens sind die chinoiden und *meri*-chinoiden Benzidinsalze gerade in saurer Lösung um vieles beständiger als in neutraler Lösung. Fügt man zur blauen *meri*-chinoiden Lösung Mineralsäure, so wird das *meri*-chinoide Salz, wie alle *meri*-chinoiden Imoniumsalze, in seine Komponenten gespalten. Man sieht also die gelbe Farbe der *holo*-chinoiden Komponente und titriert diese auf Farblosigkeit. Nur weil Madelung die *holo*-chinoiden Salze für violett hält, betrachtet er die gelbe Lösung als zersetzt und die Titration daher als falsch. Es läßt sich aber feststellen, daß eine solche Lösung, die durch Ansäuern einer blauen Lösung erhalten wurde, noch nach Stunden durch Natriumacetat blau gefärbt wird. Von einer »Zersetzung« durch Salzsäure im Sinne Madelungs kann also keine Rede sein. Wohl aber zersetzen sich die *holo*-chinoiden Lösungen sehr bald, wenn man die überschüssige Mineralsäure mit Natriumacetat abstumpft.

2. Wenn Madelung den von mir beschriebenen Oxydationsversuch ausführt, so fügt er viel Bromkalium hinzu. Infolgedessen fällt das blaue *meri*-chinoide Salz sofort aus, und bei weiterer Oxydation wird dieses, in KBr-Lösung ganz unlösliche Salz nur oberflächlich gefärbt. Man hat dann statt einer klaren Lösung den von Madelung beschriebenen, etwas bräunlichen, dunklen Niederschlag<sup>2)</sup>. Führt man hingegen den Versuch ohne Bromkalium-zusatz aus, so kann man feststellen, daß die Behauptung, »Entfärbung oder Gelbfärbung ist nicht zu beobachten« irrtümlich ist. Damit wird auch der Schluß, »daß die Theorie der Farbstoffe, soweit sie von der Annahme der Nichtexistenz stark gefärbter *holo*-chinoider Imoniumsalze ausgeht, der Revi-

<sup>1)</sup> Um Irrtümern vorzubeugen, möchte ich hier auf eine interessante, von M. M. Richter (B. 44, 3469 [1911]) entdeckte Verbindung hinweisen, welche aus Phenylendiamin und überschüssigem Jod entsteht. Es ist dies ein Perjodid des *meri*-chinoiden Salzes und hat die gleiche prozentuale Zusammensetzung wie das *holo*-chinoide Imoniumjodid; ähnliche Verbindungen könnten daher mit *holo*-chinoiden Salzen verwechselt werden. Die Unterschiede sind aber von M. M. Richter klar festgestellt worden.

<sup>2)</sup> Aus der Farbe von amorphen Klümpchen, welche von innen nach außen aus folgenden konzentrischen Schichten aufgebaut sind: *meri*-chinoid (blau), *holo*-chinoid (gelb), Bromimid (ziegelrot) läßt sich doch kein Schluß ziehen auf die Farbe der mittleren dieser drei Schichten.

sion bedarf\*, hinfällig. Um aus der Farbe einer Verbindung Schlüsse zu ziehen, sollte man doch die Verbindung entweder in Lösung beschreiben oder wenigstens als einheitlichen, festen Körper isolieren.

Zum Schluß möchte ich noch betonen, daß man die besten Resultate erhält, wenn man reine Lösungen herstellt und sofort titrimetrisch untersucht, da die *holo*-chinoiden Salze in fester Form durchweg sehr unbeständig sind.

München, Mai 1913.

### 236. Otto Diels und Peter Sharkoff: Zur Kenntnis der $\alpha, \beta$ -ungesättigten 1.2-Diketone.

[Aus dem Chemischen Institute der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. Mai 1913.)

Der einzige bisher bekannte einfache Vertreter der in der Überschrift gekennzeichneten Körperklasse das Benzal-diacetyl,  $C_6H_5.CH:CH.CO.CO.CH_3$ , wurde von O. Diels und E. Andersonn<sup>1)</sup> aus dem Monoacetyl-hydraxon des Benzal-diacetyls:  $C_6H_5.CH:CH.CO.C(:N.NH.CO.CH_3).CH_3$ , durch Einwirkung heißer, verdünnter Schwefelsäure gewonnen.

Da dieses Verfahren indessen umständlich, teuer und wenig ergiebig ist, so wurde aufs neue<sup>2)</sup> der Versuch gemacht, das so leicht zugängliche und billige Diacetyl-monoxim,  $CH_3.CO.C(:N.OH).CH_3$ , als Ausgangsmaterial zu benutzen.

Hierbei zeigte sich, daß die Kondensation dieses Oxims mit Aldehyden unter bestimmten Bedingungen überraschend leicht gelingt, und es ließen sich so das Benzal-, Cinnamyliden- und Furyliden-diacetyl-monoxim:  $C_6H_5.CH:CH.C(:N.OH).CO.CH_3$ ,  $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C(:N.OH).CO.CH_3$ ,  $C_4H_3.O.CH:CH.C(:N.OH).CO.CH_3$ , darstellen.

Daß in diesen Verbindungen der Aldehydrest nicht in die dem Carbonyl benachbarte Methylgruppe eingetreten ist, geht aus dem Resultat der Beckmannschen Umlagerung hervor, deren Verlauf beim Benzal-diacetyl-monoxim studiert wurde. Behandelt man dieses mit Oxalylchlorid, so erhält man unter Austritt von Salzsäure ein schön krystallisierendes Zwischenprodukt von der Formel:  $C_6H_5.CH:CH.C(:N.O.CO.CO.Cl).CO.CH_3$ .

Es ist indessen unbeständig und zerfällt weiter unter Bildung von Zimtsäure, wobei es dahingestellt bleiben mag, ob hierbei eine

<sup>1)</sup> B. 44, 883 [1911].

<sup>2)</sup> Vergl. B. 33, 1918 [1905].