



Over nitroderivaten van alkylbenzidinen

<https://hdl.handle.net/1874/259730>

4° 192

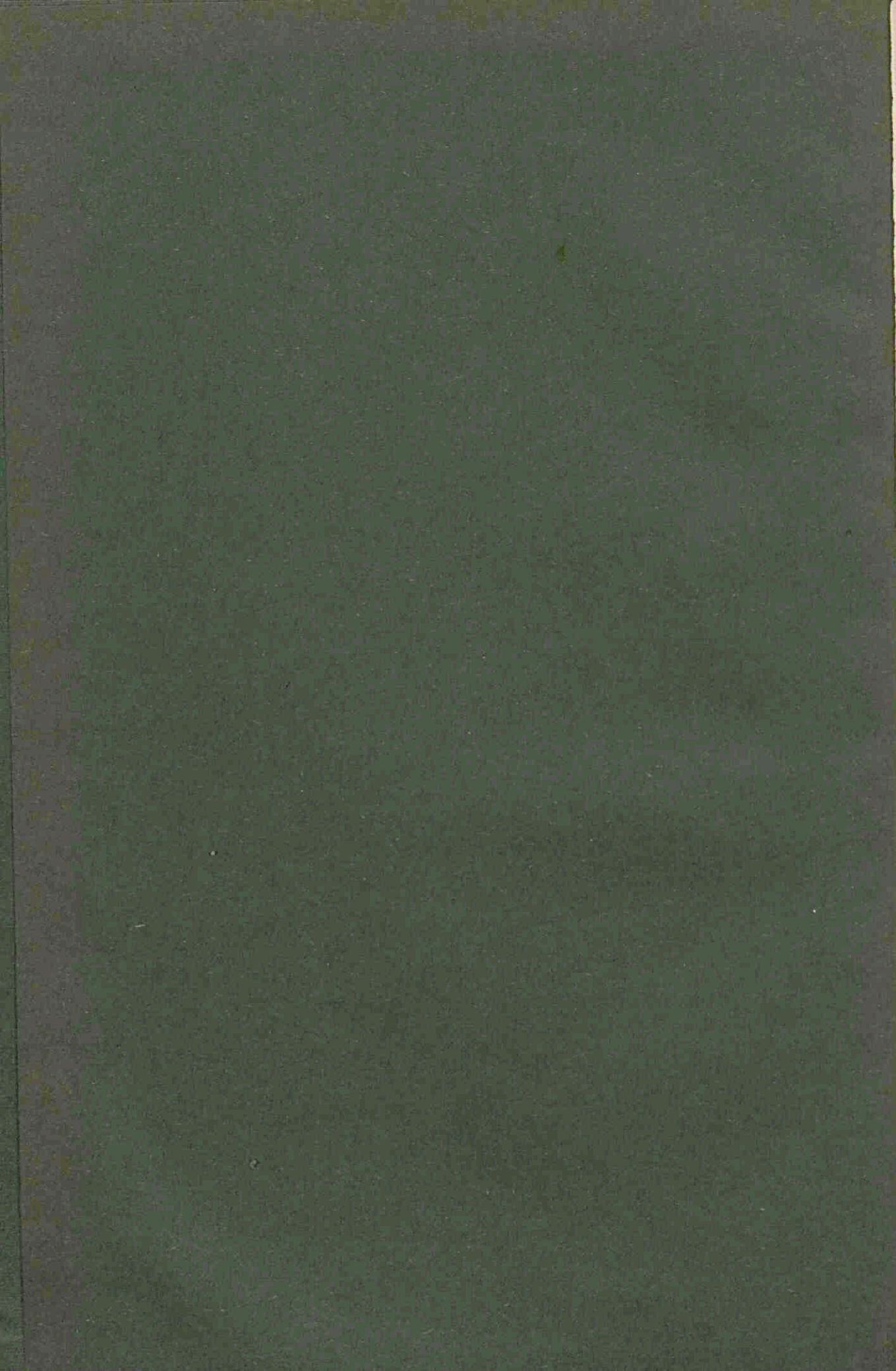
Phys. 4 November
15

OVER NITRODERIVATEN
VAN ALKYL BENZIDINEN

DOOR G. VAN ROMBURGH



A. qu.
192



OVER NITRODERIVATEN
VAN ALKYL BENZIDINEN

OVER NITRODERIVATEN VAN ALKYL BENZIDINEN

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD
VAN DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE AAN DE RIJKS-
UNIVERSITEIT TE UTRECHT OP GEZAG VAN DEN
RECTOR-MAGNIFICUS DR. ERNST COHEN HOOGLEERAAR
IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE VOL-
GENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT
TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS-
EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP DONDERDAG
4 NOVEMBER 1915 DES NAMIDDAGS TE 4 UUR DOOR

GEORGE VAN ROMBURGH

GEBOREN TE LEIDEN



A. H. KRUYT - UITGEVER - AMSTERDAM - 1915

*AAN MIJNE OUDERS EN
MIJNE AANSTAANDE VROUW.*

Nu mijn proefschrift voltooid is en het oogenblik aanbreekt, waarop ik de Universiteit ga verlaten, is het mij eene aangename taak, U, Hoogleeraren in de Wis- en Natuurkundige Faculteit van de Rijks-Universiteit te Utrecht, dank te zeggen voor al datgene, wat ik onder Uwe leiding heb mogen leeren en dat tot mijne vorming heeft bijgedragen.

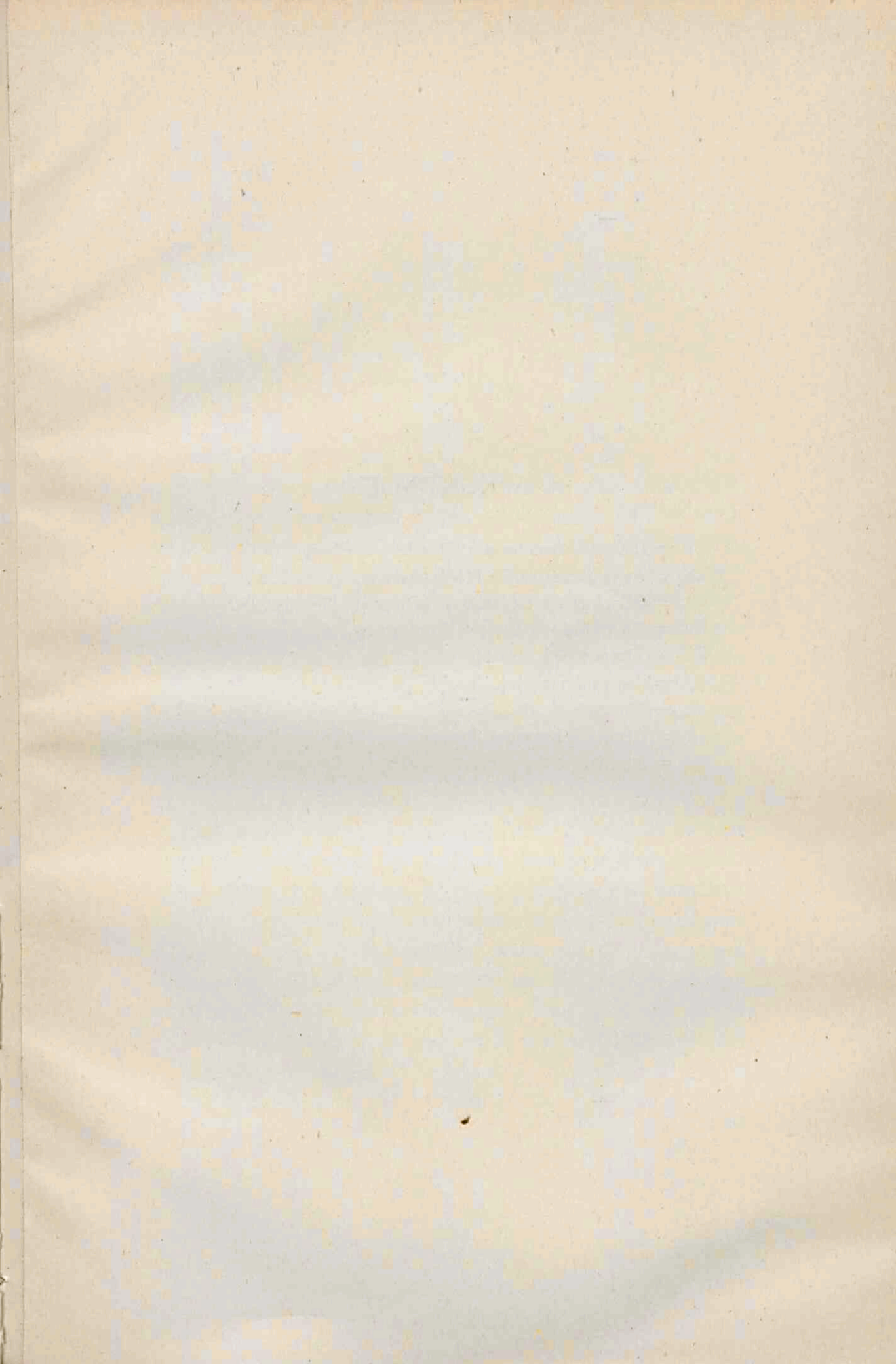
Dat ik U, aan wien ik, als Uw zoon, reeds zooveel te danken heb, thans als mijn Promotor mag aanspreken, geeft mij aanleiding, U op deze plaats nogmaals in het bijzonder mijn erkentelijkheid te betuigen voor al de hulp en steun, mij bij mijn werk geschonken. De jaren, die ik als Uw assistent ben werkzaam geweest, zijn wel de aangenaamste van mijn studietijd.

Maar haast niet minder dank ben ik verschuldigd aan U, Hooggeleerde COHEN, niet slechts voor Uw onderricht, maar ook voor de belangstelling en vriendschap, die Gij steeds te mijnen opzichte getoond hebt en die ik altijd op hooge waarde zal blijven schatten.

INHOUD.

	Bladz.
Inleiding	1
HOOFDSTUK I.	
Literatuuroverzicht	5
HOOFDSTUK II.	
Proeven ter synthetische bereiding van tetranitro- tetramethylbenzidine	11
A. Beschouwingen omtrent de waarschijnlijke struc- tuur	11
B. Experimenteel gedeelte	13
1. Oxydatie van 2.6.-dinitrodimethylaniline . . .	13
2. Halogeenonttrekking aan 2.6.-dinitro-4.-jooda- niline	16
3. Inwerking van aminen op tetranitrobiphenol- aethylaether	17
4. Inwerking van dimethylamine op tetranitrobi- phenolmethylaether	25
HOOFDSTUK III.	
Nitratieproducten van dimethyl- en tetramethyl- benzidine	29
3.3'.-dinitrotetramethylbenzidine	31
3.3'.5.5'.-tetranitrotetramethylbenzidine	37
3.3'.5.5'.-tetranitrobiphenyl-4.4'.-dimethyldinitrosamine	37

	Bladz.
3.3'.5.5'-tetranitrodimethylbenzidine	39
3.3'.5.5'.-tetranitrobiphenyl-4.4'.-dimethyldinitramine .	40
HOOFDSTUK IV.	
Oxydatieproeven met tetranitrotetramethylbenzidine	41
Bereiding van het uitgangproduct	41
Inwerking van chroomzuuranhydride	46
HOOFDSTUK V.	
Reductieproeven	50
3.3'.5.5'.-tetraminotetramethylbenzidine-chloorhydraat	51
3.3'.5.5'.-tetraminodimethylbenzidine-chloorhydraat .	52
HOOFDSTUK VI.	
Diazokleurstoffen, afgeleid van tetranitrobenzidine	
en eenige derivaten hiervan	56
HOOFDSTUK VII.	
Eenige nitroproducten van di- en tetra-aethylbenzidine	59
3.3'.-dinitrotetra-aethylbenzidine	60
3.3'.5.5'.-tetranitrobiphenyl-4.4'.-diaethyldinitrosamine	61
3.3'.5.5'.-tetranitrodiaethylbenzidine	61
3.3'.5.5'.-tetranitrobiphenyl-4.4'.-diaethyldinitramine .	62
HOOFDSTUK VIII.	
Eenige tetranitrodialkylbenzidinen	63
3.3'.5.5'.-tetranitrodipropylbenzidine	63
3.3'.5.5'.-tetranitrobiphenyl-4.4'.-dipropyldinitramine .	63
3.3'.5.5'.-tetranitrodiisopropylbenzidine	64
3.3'.5.5'.-tetranitrobiphenyl-4.4'.-diisopropyldinitramine	64
3.3'.5.5'.-tetranitrodiisobutylbenzidine	65
3.3'.5.5'.-tetranitrobiphenyl-4.4'.-diisobutyldinitramine	65
3.3'.5.5'.-tetranitrodiallylbenzidine	66
3.3'.5.5'.-tetranitrobiphenyl-4.4'.-diallyldinitramine .	66
SAMENVATTING	68



AFKORTINGEN.

- A. = LIEBIG'S Annalen der Chemie und Pharmacie.
- A. ch. = Annales de chimie et de physique.
- B. = Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
- Bl. = Bulletin de la société chimique de France.
- C. = Chemisches Zentralblatt.
- J. = Jahresbericht der Chemie.
- M. = Monatshefte für Chemie.
- R. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique.
- Soc. = Journal of the chemical Society of London.

INLEIDING

In Mei 1877 verscheen in de „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft” eene voorloopige mededeeling van de hand van MERTENS ¹⁾, waarin hij de bereiding van dinitrodimeethylaniline beschrijft. Behalve deze stof verkreeg hij tegelijkertijd in kleine hoeveelheid een isomeer, dat, in tegenstelling met het eerst genoemde, practisch onoplosbaar was in alkohol, maar uit azijnzuur kon worden omgekristalliseerd en bij 240—260°, onder ontleding, smolt. Beide lichamen zouden, met rookend salpeterzuur gekookt, overgaan in een lichtgele verbinding, die bij 127° smolt, maar waarvan het niet gelukte onderling overeenstemmende analyses te maken.

Een maand later zag zijne dissertatie ²⁾ het licht, waarin iets uitvoeriger over dit isodinitrodimeethylaniline gesproken wordt. Dit lichaam, dat bij de nitratie van dimeethylaniline, onder de gekozen omstandigheden, steeds ontstaat, zij het ook in geringe mate, wordt in grootere hoeveelheid verkregen, wanneer men het dimeethylaniline zoo snel in het verdunde salpeterzuur giet, dat sterke verwarming optreedt. In dat geval verkrijgt men aan iso-

¹⁾ B. 10, 995. (1877).

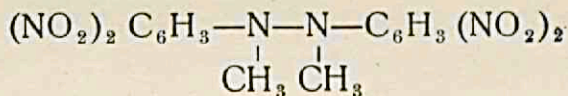
²⁾ Leiden, 1877.

G. v. R.

product een hoeveelheid, die ongeveer 8% van het gebruikte dimethylaniline bedraagt.

In tegenstelling met wat in de voorloopige mededeeling werd aangevoerd, geeft MERTENS nu aan, dat door koken met rookend salpeterzuur een lichtgele verbinding ontstaat, die bij 240° ontleedt onder geringe explosie. Deze bleek in de meeste oplosmiddelen onoplosbaar en het best uit rookend salpeterzuur te kunnen worden omgekristalliseerd. De bij de analyse gevonden uitkomsten liepen te veel uiteen, om er een formule uit te berekenen.

In 1886 komt MERTENS ¹⁾ nogmaals op deze lichamen terug. Het eindnitratieproduct noemt hij thans trinitromethylani ine of dinitrophenylmethylnitramine, en als ontledingpunt wordt nu 224° opgegeven. Verder vond hij, dat dit lichaam door koken met phenol overgaat in een rood product, waaraan hij de structuur



toekent en den naam tetranitrodimethylazobenzol ²⁾ geeft. Door behandelen met rookend salpeterzuur wordt weder het nitramine gevormd. Kaliloog noch tin en zoutzuur zouden op het lichaam inwerken.

Naar aanleiding van deze laatste mededeeling publiceerde VAN ROMBURGH ³⁾ kort daarop een aantal feiten, die licht wierpen op den aard dezer verbindingen. Kookt men toch trinitrophenylmethylnitramine met phenol, dan

¹⁾ B. 19, 2123 (1886).

²⁾ VAN ROMBURGH merkte reeds op, dat men een lichaam van de genoemde samenstelling juist een derivaat van hydrazobenzol kan noemen.

³⁾ Rec. 5, 240 (1886).

ontstaat trinitromonomethylaniline; evenzeer wordt in trinitrophenylaethylnitramine, door phenol, de nitrogroep door waterstof vervangen en ontstaat er trinitromonoaethylaniline. Dit laatste lichaam, opgelost in koud salpeterzuur S.G. 1.5, ging geheel in het nitramine over, zonder ontwikkeling van bruine dampen.

Het zou vreemd zijn, indien het nitratieproduct van isodinitrodimethylaniline eerst overging in een hydrazobenzol-derivaat en daarna weder dinitrophenylmethylnitramine leverde. Het overeenkomstige gedrag der roode verbinding bij nitratie en de gevonden analyse-resultaten, gevoegd bij het feit, dat de smeltpunten van deze lichamen alle zeer hoog liggen, versterkten VAN ROMBURGH in zijn vermoeden, dat men hier wellicht te doen heeft met benzinederivaten.

Om dit uit te maken, bereidde hij tetramethylbenzidine, dat met verdund salpeterzuur werd behandeld. Zodoende verkreeg hij een product, dat zeer veel geleek op het isoproduct van MERTENS. Behandelt men het met sterk salpeterzuur, dan gaat het over in een lichaam, dat weder geheel overeenkomt met het door hem daaruit verkregen eindproduct; het ontleedde bij 231° , terwijl het product uit de isoverbinding, aan denzelfden thermometer, bij 230° explodeerde. Bij koken met phenol ontstond weder een rood product, dat identiek bleek met het boven aangehaalde, zoogen. azobenzol-derivaat. Met sterk salpeterzuur ging het ten slotte, zonder ontwikkeling van bruine dampen, in het lichtgeelgetinte eindproduct over. Hieruit blijkt dus, dat men hier met benzidine-derivaten te doen heeft; het isoproduct is tetranitrotetramethylbenzidine.

Verder gelukte het VAN ROMBURGH, door inwerking van

tin en zoutzuur op de genoemde verbindingen, gekristalliseerde reductie-producten te verkrijgen; deze zijn evenwel niet nader bestudeerd geworden.

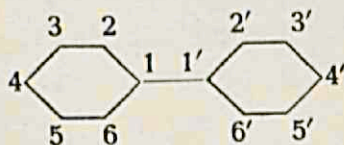
De plaatsen der nitrogroepen in deze nitroverbindingen, waren echter niet bekend. Met het doel deze te bepalen, en verder eenige analoge nitro-derivaten in de benzidine-reeks, zoomede enkele hunner reductie-producten te bestudeeren, werd het onderzoek, dat het onderwerp van dit proefschrift vormt, ter hand genomen.

HOOFDSTUK I.

LITERATUUROVERZICHT.

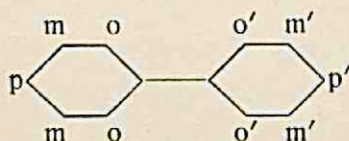
De studie der literatuur over de genitreerde benzidine-derivaten liet spoedig zien, dat dit gebied nog slechts oppervlakkig ontgonnen is. Behalve twee mononitroverbindingen, vindt men slechts een zestal dinitro-derivaten, behalve de bovengenoemde, geen hoger genitreerde producten beschreven.

Daar de nomenclatuur van de benzidine-derivaten licht tot verwarring aanleiding kan geven, moge hier even aangestipt worden, dat men hierbij verschillend te werk gaat. De beste wijze, welke verwarring uitsluit, is die van de genummerde biphenylkern, waarbij echter dient opgemerkt te worden, dat de nummering niet volgens den gewonen regel geschiedt, die eischt, dat het koolstofatoom, waaraan de lichtste groep gehecht is, met 1 wordt aangeduid, maar op deze wijze:



Benzidine is dus 4.4'.-diaminobiphenyl.

Evenwel vervangt men de nummers vaak door de benaming ortho, meta en para en wel in dezer voege:



Is dus de plaats 3 in iedere kern door een nitrogroep bezet, dan spreekt men van m.m'.-dinitro-p.p'.-diaminobiphenyl. Ditzelfde lichaam, 3.3'.-dinitrobenzidine, heet echter ook o.o'.-dinitrobenzidine, daar nu gerekend wordt ten opzichte der aminogroepen.

Het eerst beschreven nitro-derivaat is het in 1872 door STRAKOSCH¹⁾ gevonden dinitrobenzidine, dat hij bereidde door acetylbenzidine in rookend salpeterzuur op te lossen en de daaruit ontstane, boven 300° smeltende, geel gekleurde dinitroacetylverbinding te verzeepen met kaliloog. Hij beschrijft zijn product als een rood kristalpoeder, welks smeltpunt boven 300° ligt; geeft echter geen uitsluitsel over den stand der nitrogroepen.

Vervolgens vindt men vermeld het in 1881 door MICHLER en PATTINSON²⁾ bereide dinitrotetramethylbenzidine, een lichaam, dat op eenigszins zonderlinge wijze ontstaat door de inwerking van natriumnitriet op tetramethylbenzidine in zoutzure oplossing. Het vormt roode kristallen, die bij 188° smelten.

Nadat VAN ROMBURGH in 1886 het in de inleiding aangehaalde tetranitrotetramethylbenzidine en zijne derivaten in handen had gehad, bestudeerden in 1887 BRUNNER en

¹⁾ B. 5, 237 (1872).

²⁾ B. 14, 2161 (1881).

WITT¹⁾ het dinitrobenzidine van STRAKOSCH nader. Het werd toen de eerste nitroverbinding in de benzidine-reeks, waarvan het gelukte, de structuur te bewijzen.

Zooals n.l. bekend is, leveren α -diketonen met o-diaminen condensatieproducten, die den naam van chinoxalinen dragen. Past men deze reactie, van HINSBERG afkomstig, toe op het reductieproduct van STRAKOSCH's dinitrobenzidine, dan blijkt er met benzil een condensatieproduct te ontstaan. Hierdoor is dus de ortho-stand der nitrogroepen bewezen.

In het volgend jaar bereidde BANDROWSKI²⁾ een dinitrobenzidine, dat hij uit phtalylbenzidine verkreeg en dat hij met het product van STRAKOSCH identiek verklaarde, nochtans zonder hiervoor andere argumenten aan te voeren, dan dat het eveneens een geel gekleurde acetylverbinding geeft, die boven 300° smelt. Voor smeltpunt van het product zelf geeft hij echter 236° op!

Een dergelijk verschil in smeltpunt zou iemand moeten weerhouden om tot de conclusie van identiteit te komen, maar blijkbaar heeft het niemands aandacht getrokken, totdat eerst in 1912 CAIN³⁾ en zijn medewerkers bewezen, dat deze beide lichamen als isomeren zijn op te vatten. Immers, dat ook BANDROWSKI's product een ortho-derivaat is, bleek hun zoowel uit de oxydatie van de acetylverbinding met kalium-permanganaat, waarbij *slechts* 3.-nitro-4.-acetylaminobenzoëzuur ontstaat, als uit de omstandigheid, dat de reductie en daaropvolgende behandeling met benzil een dichinoxaline-derivaat levert.

Toch vertoonden de beide lichamen, hoewel ortho-ver-

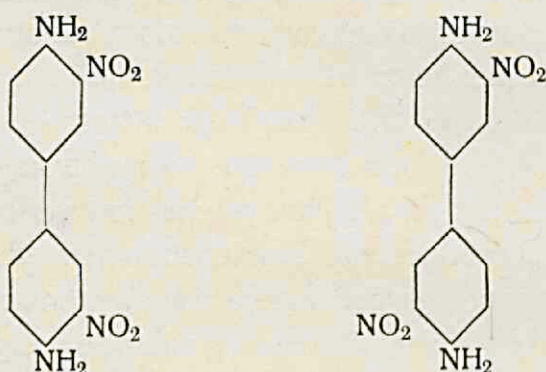
¹⁾ B. 20, 1024 (1887).

²⁾ M. 8, 478 (1888).

³⁾ Soc. 101, 2298 (1912).

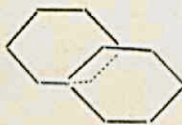
bindingen, ook steeds verschillen in hunne derivaten, die zoowel in smeltpunt als in eigenschappen geheel van elkander afwijken.

CAIN en zijne medewerkers veronderstellen nu, dat men te doen heeft met een 3.3'- en 3.5'-derivaat, derhalve



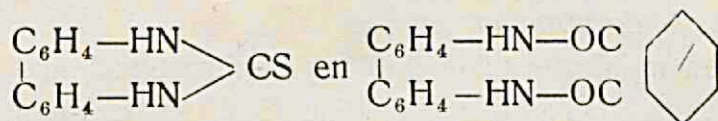
waarbij de laatste formule aan het product van STRAKOSCH wordt toegekend, omdat in het algemeen verbindingen met symmetrische structuur een hoger smeltpunt bezitten.

Op het eerste gezicht lijkt een dergelijke isomerie vreemd, omdat de beide kernen, door hunne enkele binding, vrij zouden moeten kunnen draaien en zodoende de isomerie opheffen. Men kan haar echter aannemelijk maken, door de formules te beschouwen volgens de opvatting van KAUFLE¹⁾, die meent, dat de beide kernen naast elkander liggen, niet in één vlak, aldus :



¹⁾ B. 40, 3250 (1907); Soc. 105, 1437 (1914).

voor welke opvatting zou pleiten, dat er benzidine-derivaten van de samenstelling

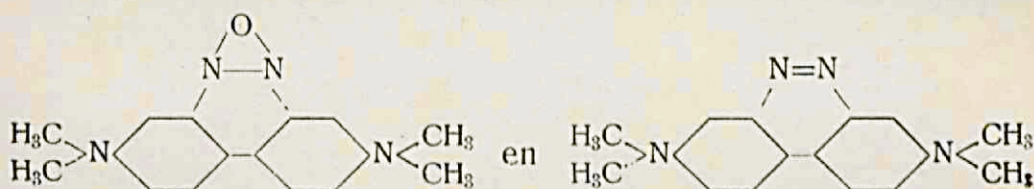


bestaan; van de laatste verbinding is de gegeven formule door de molecuulair-gewichtsbepaling bevestigd.

Ten slotte is aan CAIN c.s. gebleken, dat een isodinitrobenzidine, door BANDROWSKI gevonden en bij 196° smeltend, beschouwd moet worden als een mengsel van 2.2'- en 3.3'-dinitrobenzidine, waarschijnlijk nog verontreinigd met 3-nitrobenzidine.

Een verbinding met bekende structuur verkreeg TÄUBER ¹⁾ in 1890 door nitreeren van acetylbenzidine in geconcentreerd zwavelzuur. Op deze wijze ontstaan 2-nitro- en 2.2'-dinitrobenzidine. Dit laatste lichaam kristalliseert in gele blaadjes, die bij 214° smelten.

ULLMANN en DIETERLE ²⁾ nitreerden in 1904 tetramethylbenzidine, eveneens in tegenwoordigheid van zwavelzuur, en verkregen zodoende 2.2'-dinitrotetramethylbenzidine, hetgeen bleek uit reductie-proeven, die tot



voerden.

Het 2.2'-dinitrotetra-aethylbenzidine werd door hen op analoge wijze bereid.

¹⁾ B. 23, 794 (1890).

²⁾ B. 37, 23 (1904).

Zoo blijkt dus, dat men tot nu toe slechts vier nitro-derivaten van het benzidine (en zijn alkyl-derivaten) kende met *bekende structuur* en wel

o. en m.-nitrobenzidine (3. en 2.-nitrobenzidine),
o.o'. en m.m'.-dinitrobenzidine (3.3'. en 2.2'.-dinitrobenzidine).

HOOFDSTUK II.

PROEVEN TER SYNTHETISCHE BEREIDING VAN TETRANITROTETRAMETHYLBENZIDINE.

A. Beschouwingen omtrent de waarschijnlijke structuur van deze stof.

In dit hoofdstuk zal ik de verschillende methoden beschrijven, welke ik gevolgd heb, om te trachten het tetranitrotetramethylbenzidine synthetisch te verkrijgen, teneinde op die wijze de structuur vast te stellen. Eerst zal ik echter eenige beschouwingen geven, welke op die structuur van te voren reeds eenig licht kunnen werpen.

Het genoemde lichaam ontstaat bij de nitratie van dimethylaniline met verdund salpeterzuur. Nu heeft, zooals bekend is, de aminogroep daarbij een „richtende kracht” naar de o.- en p.-plaatsen. Wij zien dan ook bij lage temperatuur o.p.-dinitrodimehtylaniline als hoofdproduct optreden, maar ook ontstaat, volgens PINNOW ¹⁾, althans in verdund zwavelzure oplossing, als bijproduct de o. mononitroverbinding, die, zooals proeven aantoonen,

¹⁾ B. 32, 1666 (1899).

zich niet zoo gemakkelijk leent voor verdere nitratie.

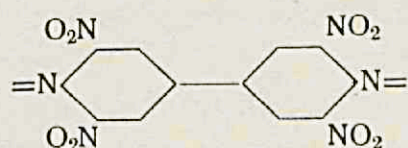
Nitreert men bij gewone temperatuur, dan kan het verdunde salpeterzuur ook oxydeerend werken en vormt, onder aaneenhechting van twee benzolkernen, ten deele benzidine-derivaten, hetzij uit bereids ontstaan o.-nitrodimethylaniline, hetzij uit nog onaangetast dimethylaniline. We kunnen dus veronderstellen, dat dan tetramethylbenzidine en o.o'.-dinitrotetramethylbenzidine aanwezig zijn. Bij de nu verder voortschrijdende nitratie zal de reeds genoemde „richtkracht” van de aminogroep bewerken, dat in het tetramethylbenzidine nitrogroepen op de ortho-plaats komen, zoodat we nu verder slechts te doen hebben met o.o'.-dinitrotetramethylbenzidine. Immers de para-plaatsen in de kernen zijn niet vrij, dus kunnen de nu verder intredende nitrogroepen niet meer aan de „richtkracht” van de aminogroepen gehoorzamen. Evenwel oefenen de reeds ingetreden nitrogroepen ook een invloed uit, en wel, zooals bekend is, zoodanig, dat de tweede groep meta gaat staan ten opzichte der eerste. Derhalve is het waarschijnlijk, dat de tweede nitrogroep zich aan de andere zijde van de aminogroep plaatst, zoodoende aan den invloed der beide groepen gehoorzamend.

Deze stand der groepen is dan verder ook analoog aan dien in de door VAN ROMBURGH¹⁾ beschreven nitro-derivaten van alkyl p.-toluidinen, van tetramethyldiaminobenzophenon en van tetramethyldiaminodiphenylmethaan, alle verbindingen, waarin de para-plaats ten opzichte van de aminogroep bezet is.

Daarenboven geeft m.m'.-dinitrobenzidine aanleiding tot de vorming van geheel andere producten.

¹⁾ R. 3, 404 (1884); 6, 365 (1887); 7, 226 (1888).

In de eerste plaats was het er mij dus om te doen een lichaam op te bouwen van de structuur



met twee of vier methylgroepen aan de stikstof.

B. Experimenteel Gedeelte.

1. Oxydatie van 2.6.-dinitrodimethylaniline.

Om tot het beoogde doel te geraken, dacht ik het eerst aan een wijziging van de in bovenstaande beschouwing aangestipte vormingswijze en wel om uitgaande van een dinitroaniline-derivaat tot het benzidine-derivaat te komen. In dit geval moest het uitgangproduct dus zijn 2.6.-dinitrodimethylaniline. Dit lichaam is moeilijk toegankelijk. Het beste en meest recente recept hebben BORSCHÉ en RANTSCHÉFF¹⁾ gegeven, maar ook volgens hunne methode is de opbrengst nog gering.

Zij berust op de inwerking van aminen op 2.6.-dinitrochlorbenzol, welke verbinding naast het 2.4.-derivaat bij de nitratie van o.-chloronitrobenzol optreedt. De scheiding ber beide isomeren gelukt door middel van natriumacetylazijnester, die enkel met het 2.4.-derivaat eene verbinding geeft. Volgens aanwijzingen van BORSCHÉ en RANTSCHÉFF ging ik als volgt te werk:

Eerst verschaftte ik mij het dinitrochlorbenzol, door

¹⁾ A. 379, 157 (1911).

nitreeren van o.-chloornitrobenzol met behulp van rookend salpeterzuur, zooals JUNGFLEISCH¹⁾ aangeeft.

35 G. chloornitrobenzol werden gedurende vier uur met overmaat salpeterzuur gekookt. De reactie bleek toen echter nog niet afgelopen, want verdunde ik een weinig van het mengsel met water, dan ontstond er een olie, die naderhand wel gedeeltelijk vast werd, maar niet geheel kristalliseerde. Daarom voegde ik 80 c.M.³ gec. zwavelzuur aan het reactiemengsel toe en verhitte nog een tweetal uren. De inhoud van de kolf werd nu, na in water uitgegoten te zijn, hard. Na wasschen met water en loog en omkristalliseeren uit alkohol, verkreeg ik kristallen, die bij 50° smolten.

Het zoo verkregen product, een mengsel dus van 2.4.- en 2.6.-dinitrochloorbenzol, onderwierp ik nu aan de behandeling met acetylazijnester.

Daartoe werden in een kolf gebracht 27,5 G. natrium, 1 L. absolute aether en 156 G. acetylazijnester. Zoodra al het natrium verdwenen was, werd 120 G. dinitrochloorbenzol toegevoegd en het geheel gedurende vijf uur op het waterbad gekookt. De kleur van de massa was donkerrood geworden. Deze werd nu in een scheitrechter geëxtraheerd, eerst met water, vervolgens met 2% natronloog, totdat deze bijna kleurloos afloopt. De aetherische laag, die de 2.6.-verbinding bevatte, had een geelgroene tint aangenomen. De aether werd afgedampt en het residu in warmen alkohol opgenomen, waaruit bij bekoe-ling gele naalden kristalliseerden. Zij smolten, ook na herhaald omkristalliseeren, bij 88°, hoewel BORSCHÉ en RANTSCHÉFF voor het 2.6.-dinitrochloorbenzol 92° vonden.

¹⁾ A. ch. [4] 15, 186 (1868); J. 1868, 345.

(Het door hen loc. cit. opgegeven smeltpunt berust, zooals Prof. BORSCHÉ mij welwillend mededeelde, op een schrijffout). De opbrengst bedroeg 2.5 G., dus $\pm 2\%$.

2 G. 2.6.-dinitrochlorbenzol werden opgelost in 5 c.M.³ alcohol en in deze oplossing 1 G. dimethylamine geleid. De vloeistof kleurt zich oranje en weldra kristalliseeren er zeer fijne oranje naaldjes uit van 2.6.-dinitrodimethylaniline, die bij 78° smelten.

Dit product trachtte ik vervolgens met behulp van geconcentreerd zwavelzuur te oxydeeren.

1.5 G. 2.6.-dinitrodimethylaniline, opgelost in 4 c.M.³ zwavelzuur, waaraan 1 druppel terpentijnolie was toegevoegd, werden gedurende vijf uur in een oliebad op 190—200° verhit. De zwarte massa werd daarna op ijs uitgegoten en met ammoniak geneutraliseerd. Zoo ontstaat een blijkbaar door verkoolde producten zwartgekleurde brij. Zij werd afgezogen, maar uit het residu was noch met phenol, noch met methylsalicylaat eenig gekristalliseerd product af te scheiden.

Wellicht, dat de proef beter resultaat opgeleverd zou hebben, indien zij met grootere hoeveelheden genomen ware. Nu hebben BORSCHÉ en RANTSCHÉFF voor hunne proeven gebruik gemaakt van een technisch dinitrochlorbenzol, dat zij betrokken van de „Greppinwerke der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation” te Berlijn.

Dit product bevat aan eutecticum der chloorverbindingen $\pm 20\%$. Genoemde fabriek was zoo welwillend, 5 Kilo te mijner beschikking te stellen, doch alvorens ze waren verzonden, brak de oorlog uit, en dinitrochlorbenzol was een van de eerste producten, die op de lijst verschenen van de artikelen, waarvan de uitvoer uit Duitschland verboden was.

Dezen weg moest ik dus voorloopig verlaten en ik betrad den nu volgenden.

2. Halogeenonttrekking aan 2.6.-dinitro-4.-joodaniline.

Door aromatische halogeenverbindingen met „Naturkupfer” te verhitten, gelukte het ULLMANN en BIELECKI ¹⁾ kernen aan elkander te koppelen. Dit is een voortreffelijke methode om biphenylderivaten te bereiden, omdat zij niet slechts beperkt is tot halogeenverbindingen, die een negatieve groep op de ortho-plaats bezitten, indien men bij anderen stand slechts de corresponderende joodverbinding met koper behandelt.

In mijn geval moest dus 2.6.-dinitro-4.-joodaniline bereid worden, een stof, die niet bekend is. Het analoge chloorproduct heeft men verkregen door inwerking van ammoniak op 2.5.-dichloor-1.3.-dinitrobenzol, welke stof door nitratie in tegenwoordigheid van zwavelzuur uit p.-dichloorbenzol ontstaat.

Ik bereidde mij dus p.-dijoodbenzol, volgens het voorschrift van NEUMANN ²⁾.

48 G. versch gedestilleerd joodbenzol verhitte ik gedurende twee uur op 170—180° met 50 G. gec. zwavelzuur, telkens goed doorschuddend. Na afloop van de reactie werd de massa in water gebracht, waar zij tot een kristalbrij stolde, die werd afgezogen en omgekristalliseerd. Het smeltpunt lag bij 129.°5.

Het zoo verkregen p.-dijoodbenzol behandelde ik nu

¹⁾ B. 34, 2174 (1901).

²⁾ A. 241, 47 (1887).

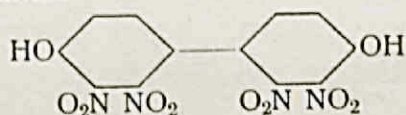
met een zwavelzuur-salpeterzuur-mengsel. Na afloop der reactie bracht ik het product in water, waarbij een geel gekleurde verbinding neersloeg. Deze werd afgezogen en uit azijnzuur omgekristalliseerd. Zij smolt bij 172° , dat is het smeltpunt van p.-joodnitrobenzol. De reactie verloopt dus niet op de gewenschte wijze.

Toevallig vond ik eenigen tijd later, want negatieve resultaten zijn vaak moeilijk op te sporen, dat reeds JUNGFLIECH ¹⁾ tevergeefs getracht heeft een genitreerd dijoodbenzol te bereiden.

3. Inwerking van aminen op tetranitrobiphenolaether.

Nu scheen nog een weg open te staan, en wel deze: om van het tetranitrobiphenol den methyl- of aethylaether te bereiden en hierop methyl- of dimethylamine te laten inwerken.

Hiertoe moest eerst worden nagegaan, of de plaatsen der nitrogroepen in het tetranitrobiphenol vastgesteld waren. Hoewel SCHMIDT en SCHULTZ ²⁾ reeds in 1881 mededeelden, dat zij er door koken met sterk salpeterzuur pikrinezuur en oxaalzuur uit verkregen hadden, liet in 1888 KUNZE ³⁾ de structuur nog in het midden, terwijl SCHÜTZ ⁴⁾ korten tijd later de formule



waarschijnlijk achtte.

¹⁾ A.ch. [4] 15, 186 (1868).

²⁾ A. 207, 334 (1881).

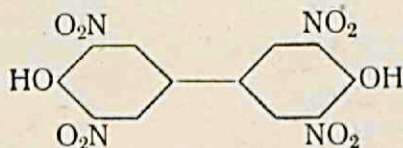
³⁾ B. 21, 3331 (1888).

⁴⁾ B. 21, 3530 (1888).

Volgens een door HIRSCH¹⁾ uitgewerkte methode, bereidde ik mij p.-biphenol, door 5 G. benzidine in 6 c.M.³ geconc. zoutzuur en 500 c.M.³ water op te lossen, vervolgens 20 G. geconc. zwavelzuur toe te voegen en langzaam te diazoteeren met een oplossing van 3 G. natriumnitriet in 19 c.M.³ water. Vervolgens werd 20 minuten lang gekookt, waarna ik de vloeistof filtreerde. Bij bekoeling kristalliseerde zeer zuiver biphenol uit, dat bij 272° smolt. Dit werd zeer gemakkelijk door behandeling met rookend salpeterzuur, in overmaat, in het bekende bij 220° smeltende tetranitrobiphenol overgevoerd.

1 G. tetranitrobiphenol kookte ik met 5 c.M.³ azijnzuur en 10 c.M.³ rookend salpeterzuur. De eenigszins donkere kleur der oplossing werd weldra licht geel; zoodra dit het geval was, liet ik afkoelen, verdunde de vloeistof met water, waarbij geen praecipitaat gevormd werd, en voegde daarna potasch toe. Weldra ontstond een neerslag van fijne gele naaldjes. Deze werden afgezogen en in verdund zwavelzuur opgenomen, waarna ik de oplossing met aether schudde. Na verdamping van den aether bleef een laag zeer lichtgeel getinte kristallen over, die uit water omgekristalliseerd, een smeltpunt vertoonden bij 120°.5, d.i. dat van pikrinezuur. Met dit zuur gemengd, trad geen smeltpuntverlaging op.

Daar dus het tetranitrobiphenol pikrinezuur geleverd heeft, kan de structuur wel geen andere zijn dan



¹⁾ B. 22, 335 (1888).

Thans deden zich bij de verdere verwerking tot den aether moeilijkheden voor, omdat de stof in alkohol zeer weinig oplosbare kalium- of natriumzouten geeft, zoodat deze in alkoholisch milieu als suspensies met aethyljodide moesten reageeren.

1.2 G. natriumzout werden met 3.6 G. aethyljodide en ongeveer 15 c.M.³ alkohol in een toegesmolten buis op 150° verhit gedurende een zevental uren, een andere buis gedurende negen uur op 130° en een derde een zestal uren op 200°.

De eerste en laatste buis explodeerden, terwijl uit de middelste een groot gedeelte onaangetast product werd teruggewonnen, vergezeld van een hars, die naderhand wel hard werd, maar waaruit toch geen verbinding viel af te zonderen.

Evenmin voerde een proef, waarbij ik het kaliumzout verscheidene uren met dimethylsulfaat in alkalisch milieu schudde, tot eenig resultaat.

Mogelijkerwijze zal de uitkomst meer bevredigend zijn, indien men in plaats der alkali-zouten het zilverzout bij bovenbeschreven bewerkingen neemt, maar alvorens tot proeven in die richting over te gaan, heb ik getracht mijn doel te bereiken door eerst den biphenolaether te bereiden en dien vervolgens te nitreeren.

Den aether verkreeg ik, volgens de aanwijzingen van HIRSCH¹⁾, door 20 G. biphenol met 12 G. vaste kali en 35 G. aethyljodide in 150 c.M.³ alkohol gedurende twee uur op een waterbad te koken. Bij bekoeling kristalliseert het product in kleurloze kristallen, die bij 176° smelten.

¹⁾ loc. cit

HIRSCH behandelde deze verbinding met salpeterzuur van 75 % in de koude en verkreeg hierdoor een geel gekleurd lichaam, dat bij 195° smolt en 3.3'-dinitrobiphenolaethylaether bleek te zijn.

Ik nitreerde echter met geconcentreerder salpeterzuur en ging daarbij als volgt te werk:

Biphenoldiaethylaether bracht ik bij kleine hoeveelheden in salpeterzuur S.G. 1.50; dit gaat gepaard met een sissend geluid, terwijl de oplossing zich donker kleurt. De vloeistof wordt langzamerhand warm en er ontwijken ook in geringe mate nitreuze dampen. Is alles toegevoegd, dan kan men, ter bespoediging der reactie, even opkoken, waarbij de kleur van de oplossing lichtgeel wordt. Laat men nu langzaam afkoelen, dan kristalliseert in prachtige, lange, vrijwel kleurloze naalden een product uit, dat tetranitrobiphenoldiaethylaether blijkt te zijn.

Analysen, die in bajonetbuis met koperoxyde werden uitgevoerd, leverden de volgende uitkomsten:

0.1726 G. stof gaven	0.2884 G. CO ₂	en	0.0539 G. H ₂ O.
0.2017 " " "	0.3396 " " "		0.0701 " "
0.1945 G. stof gaven	23.1 c.M. ³ stikstof,	bij 18.5° en	769 m.M.
0.2187 " " "	25.2 " " "	17° " "	773 "
gevonden :		ber. voor C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₁₀ :	
C 45.6	45.9 %	C 45.5	%
H 3.5	3.9	H 3.3	
N 13.8	13.5	N 13.3	

Het lichaam smelt bij 256—257°. In aethylacetaat lost het in de kookhitte vrij goed op en kristalliseert er bij bekoeling in kleurloze naaldjes uit. In azijnzuur en alkohol is het minder goed oplosbaar. Voor licht is het zeer gevoelig;

door direct zonlicht wordt de kleur reeds in een kwartier tijds veranderd in geel, daarna weldra in bruin.

Ten einde de plaatsen der nitrogroepen te bepalen, heb ik getracht, het lichaam te verzeepen, doch dit bleek niet zoo gemakkelijk, daar het zelfs door koken met verdunde kali-oplossingen zwarte massa's geeft, waaruit slechts harsachtige producten af te scheiden waren.

Nu besloot ik, eerst de inwerking van dimethylamine er op na te gaan, en te onderzoeken of inderdaad het verlangde tetranitrotetramethylbenzidine zou ontstaan.

Daartoe bracht ik in een buis van resistent-glas 1 G. van den aether en 20 c.M.³ methylalkohol, waarin 0.4 G. dimethylamine was opgelost. De buis werd toegesmolten en gedurende vijf uur in de schietkast op 110° verhit. De inhoud bestond daarna uit een roode kristal massa; zij werd afgefiltreerd en met alkohol nagewasschen; het smeltpunt lag bij 248° (onder ontleding).

Vervolgens kookte ik het product met azijnzuur uit, waarbij de diep roode kleur veranderde in geelbruin. Ten slotte werd uit phenol omgekristalliseerd en verkreeg ik kleine bruine kristalletjes, die bij 250° ontleedden.

Een tweede dergelijke buis bevatte na afloop der reactie een iets minder helderroode vloeistof en kristalbrij; den inhoud kookte ik weder met alkohol uit en vervolgens met azijnzuur, waarbij echter alles in oplossing ging. Bij bekoeling kristalliseerde in klompjes weinig bruingeel product, dat bij 190° smolt.

Het bleek dus, dat zich geen tetranitrotetramethylbenzidine gevormd had.

Tegelijkertijd had ik een buis ingezet, die bedeeld was met 1 G. tetranitrobiphenolaether en overmaat alkoholischen

ammoniak. Hieruit verwachtte ik de vorming van een product, dat ik bij oxydatie-proeven uit tetranitrotetramethylbenzidine verkregen had, en waarvoor ik gegronde redenen meende te hebben om het voor tetranitrobenzidine aan te zien.

Echter bleek, dat het uit den tetranitrobiphenolaether ontstane product in geen enkel opzicht met deze stof overeenkwam; ik kom later (blz. 47) nog op deze beide verbindingen uitvoerig terug.

Daar ook nu het door mij gewenschte resultaat niet bereikt was, begon ik reeds te wanhopen, of aan de juistheid van de veronderstelling, dat de nitrogroepen ten opzichte van de aminogroepen ortho geplaatst zijn, of aan de bruikbaarheid van de gevolgde methode voor de synthese. Nog één proef waagde ik, en wel die van inwerking van monomethylamine op den aether. Viel deze gunstig uit, dan zou zij tot uitkomst moeten geven: tetranitrodimethylbenzidine, het bij 284° ontledende roode product.

Dus maakte ik een buis gereed, gevuld met 2 G. tetranitrobiphenolaether en een oplossing van 1 G. methylamine in 25 G. alkohol. De toegesmolten buis werd eerst in een kokend waterbad geplaatst, waardoor de inhoud zich al spoedig oranje kleurde. Vervolgens werd nog eenige uren in de schietkast verhit op ongeveer 150° .

De inhoud bleek toen te bestaan uit een roode kristal-massa, op sommige plaatsen, blijkbaar door ongelijkmatige verwarming, wat donker aangelopen. De kristallen werden van de moederloog afgefiltreerd en met azijnzuur en alkohol uitgekookt, in welke vloeistoffen het product praktisch niet oplost. Het smeltpunt bleek te liggen bij $\pm 282^{\circ}$,

onder ontleding; een mengsel van deze stof met het bekende tetranitrodimethylbenzidine ¹⁾, aan den bol van een thermometer bevestigd, ontleedde tegelijk met de stof zelve.

De stikstofbepaling gaf het volgende resultaat:

0.1856 G. stof leverden 33.9 c.M³. bij 15° en 766 m.M.

Gevonden: 21.4 % N. berek.: 21.4 % voor C₁₄ H₁₂ N₆ O₈.

Het had er dus allen schijn van, dat inderdaad de synthese gelukt was.

Om dit nader te onderzoeken, voerde ik het verkregen lichaam in het eindproduct over, door het in rookend salpeterzuur te brengen. Het lost hierin op, en bij toevoeging van water slaat een lichtgeel getint product neer, dat bij ongeveer 240° onder geringe explosie ontleedt, welk verschijnsel na de menging met het eindproduct van tetranitrodimethylbenzidine bij 238° plaats heeft. Vervolgens kookte ik het eindproduct weder met phenol, en daardoor ontstond quantitatief een rood lichaam, in fraaie kristalletjes, die bij 284° ontleedden.

De vorming van het tetranitrodimethylbenzidine uit tetranitrobiphenolaether stond dus vast.

Nu moest nog de plaats der nitrogroepen in den aether en den aard der producten, verkregen door de inwerking van dimethylamine worden vastgesteld.

Met dit laatste hield ik mij eerst bezig.

Om de reactie nogmaals goed na te gaan, maakte ik weder een buis gereed, waarin zich 2 G. van den aether en 1 G. dimethylamine in 25 G. alcohol bevonden. Bij de verwarming van de buis in het waterbad, treedt al spoedig

¹⁾ Deze ontleedpunten zijn minder scherp te bepalen dan smeltpunten, omdat reeds beneden de opgegeven temperatuur de ontleding soms eenigszins merkbaar is.

eenige verkleuring op; de massa wordt oranje en later geelrood. Na de verhitting bevatte ze een roode kristal-massa in roode moederloog. Deze werd afgefiltreerd en met warm water nagewasschen, waarbij bleek dat dit rood afliep, terwijl de kristallen op het filter lichter gekleurd en ten slotte lichtgeel werden. Zij smolten bij 255° , welk smeltpunt door toevoeging van den oorspronkelijken aether niet verlaagd werd. De hoofdmassa was dus niet aangestast geworden.

Wat was nu het roode product, dat in kokend water oplost?

Bij de vorige proef met het dimethylamine (blz. 21) was mij gebleken, dat de roode kleur van de kristallen door koken met azijnzuur geel werd; ik beproefde nu de werking van een mineraal zuur en voegde aan de oplossing geconc. zoutzuur toe; de kleur werd dadelijk geel en er vormde zich een geel gekleurd praecipitaat. Uit azijnzuur kristalliseerde ik het om en verkreeg zoo fijne gele naaldjes, die bij 223° smolten, welk smeltpunt door menging met tetranitrobiphenol niet verlaagd werd.

Ten slotte kookte ik het product eenigen tijd met rookend salpeterzuur, verdunde met water, praecipiteerde door toevoeging van kali gele kristalletjes, die ik afscheidde en in verdund zwavelzuur opnam, dat ik vervolgens met aether uittrok; na verdamping van den aether resulteerde een zeer lichtgeel getint product, dat uit water omgekristalliseerd, bij 120.5° smolt, welk smeltpunt niet verlaagd werd door de toevoeging van pikrinezuur.

Het bleek dus, dat een gedeelte van den aether door het dimethylamine was verzeept en het gevormde tetranitrobiphenol met het amine een rood gekleurd zout had gevormd.

Door deze proeven was dus tevens de structuur van mijn tetranitrobiphenolaether opgehelderd en kon ik vaststellen, dat het tetranitrodimethylbenzidine een 3.3'.5.5'.-tetranitroverbinding is.

Eveneens was nu ook de structuur van het zoogen. isodinitrodimethylaniline als 3.3'.5.5'.-tetranitrotetramethylbenzidine en van het daaruit verkregen eindproduct als 3.3'.5.5'.-tetranitrobiphenyl-4.4'.-dimethyldinitramine gegeven en de vraag, die ik mij gesteld had, met een slag opgelost.

4. Inwerking van dimethylamine op tetranitrobiphenolmethylaether.

Nu wilde ik nog probeeren, of wellicht de methylaether van tetranitrobiphenol gemakkelijker met dimethylamine zou reageeren ter verkrijging van het tetranitrotetramethylbenzidine.

Deze aether liet zich zeer eenvoudig bereiden op analoge wijze als de aethylaether.

Ik bereidde mij dus eerst den biphenolmethylaether door uit te gaan van biphenol.

5 G. biphenol, 7.5 G. methyljodide en 3 G. kali in 35 c.M.³ methylalkohol werden gedurende twee uur op een kokend waterbad verhit. De opbrengst aan aether is bijzonder goed. Uit methylalkohol omgekristalliseerd, smolt de stof bij 176°.

Merkwaardig is 't, dat de methyl- en aethyl-aether hetzelfde smeltpunt bezitten, daar toch gewoonlijk aethylverbindingen lager smelten dan de corresponderende methylverbindingen. Het smeltpunt van een mengsel der twee aethers lag veel lager en wel bij 153°.

GILLMEISTER ¹⁾, die het lichaam verkreeg bij de inwerking van bismuthnatrium op p.-broomanisol, geeft als smeltpunt 172° op.

Met sissend geluid lost deze aether op in salpeterzuur S. G. 1.49, terwijl de oplossing zich donker kleurt, welke kleur langzamerhand lichter wordt en in geel overgaat, waarna een lichtgeel getint product neerslaat. Ook tegen kokend salpeterzuur is de verbinding bestand; bij langzame afkoeling kristalliseert zij in lange dunne naaldjes, die zoo goed als geheel kleurloos zijn. Het smeltpunt van dezen tetranitrobiphenolmethylaether ligt bij 242°, dus merkwaardigerwijze zelfs lager, dan dat van den corresponderenden aethylaether.

De analyse gaf deze uitkomsten :

0.2013 G. stof leverden	0.3152 G. CO ₂ en 0.0502 G. H ₂ O.
0.1839 " " "	23.1 c.M. ³ stikstof bij 19° en 756 m.M.
gevonden :	berekend voor C ₁₄ H ₁₀ N ₄ O ₁₀ :
C 42.7 %	C 42.6 %
H 2.8	H 2.5
N 14.3	N 14.2

Het product kristalliseert uit azijnzuur in kleine naaldvormige kristalletjes, uit aethylacetaat in langere naaldjes. Aan het licht kleurt het zich spoedig geel, na geruimen tijd donkerbruin.

Met dezen aether deed ik nu twee proeven. Twee buizen vulde ik met 1 G. van den methylaether en een methylalkoholische oplossing van resp. dimethyl- en monomethylamine. Reeds spoedig kleurde de inhoud zich in het kokende waterbad rood. Acht uur lang werden beide erin

¹⁾ B. 30, 2849 (1897).

gelaten en daarna opgewerkt. De moederloogen, die in beide gevallen rood waren, werden afgefiltreerd. Bij toevoeging van zoutzuur daaraan werd de kleur geel.

Vervolgens werden de producten met kokend water uitgewasschen. Bij de kristal massa uit de buis, waarin de reactie met monomethylamine had plaats gehad, liep dit vrij spoedig kleurloos af en op het filter bevond zich tetranitrodimethylbenzidine; die uit de andere buis ging echter bijna geheel in oplossing en met zoutzuur ontstond uit de roode oplossing een overvloedig neerslag van tetranitrobiphenol.

Op het filter bleef zeer weinig, geelrood getint product achter, dat wellicht tetranitrotetramethylbenzidine kon zijn. Na uitwassching met alcohol en water, bracht ik het in salpeterzuur van S.G. 1.49, waarin het, zonder echter te sissen of nitreuze dampen te ontwikkelen, oplost. Daarna kookte ik nog even op, verdunde, na afkoeling, voorzichtig met water, waarbij een lichtgeel getint product neersloeg, dat bij 227° opblies; na uitkoking met alcohol en aethylacetaat gebeurde dit bij 231° .

Door koken met phenol ontstaat een roode substantie; de hoeveelheid was echter te gering, om er een smeltpunt van te bepalen.

Wel wees dit alles er op, dat toch eenig verwacht product was gevormd, en daarom werd nog een buis gereed gemaakt met dimethylamine, nu weder met den aethylaether, maar met een meer geconcentreerde amine-oplossing. De verhitting had plaats in de schietkast, duurde één nacht, terwijl de temperatuur gemiddeld 110° bedroeg.

Deze proef had tot resultaat, dat vrijwel alles verzeepde, slechts zeer weinig product bleef na het uitwasschen met

kokend water op het filter achter. Dit kon weer óf onaangetaste aether zijn, óf eenig tetranitrotetramethylbenzidine.

Daarom werd het op dezelfde wijze als hiervoren beschreven behandeld. Na voorzichtige toevoeging van water aan de salpeterzure oplossing, ontstond weer een lichtgeel getint product, dat bij 227° explodeerde en na uitgewaschen te zijn met alcohol en aethylacetaat bij 231° . Wordt dit nu gekookt met phenol, dan ontstaan kleine, helderroode kristalletjes, die bij 284° ontleiden. Hierdoor is bewezen, dat dus inderdaad, zij het ook in zeer geringe mate, tetranitrotetramethylbenzidine is ontstaan.

Het dimethylamine blijkt dus den aether buitengewoon gemakkelijk te verzeepen. Nu wilde ik trachten deze verzeepende werking te verkleinen, door zooveel mogelijk water uit te sluiten. Wel verwachtte ik moeilijkheden, daar het gemakkelijk is in te zien, dat, bij een stof met zulk een hoog moleculair gewicht, reeds sporen vocht voldoende zijn om de verzeeping tot stand te brengen.

Er werd dus een buis ingezet met den aether en een oplossing van dimethylamine in absoluten alcohol, die na op de gewone wijze bereid te zijn, nog eens over metallisch calcium was gedestilleerd.

Het resultaat verschilde niet van beteekenis met dat van de vorige proef; de geheele buisinhoud bleek verzeept te zijn en zeer weinig tetranitrotetramethylbenzidine was er slechts gevormd.

HOOFDSTUK III.

NITRATIEPRODUCTEN VAN DIMETHYL- EN TETRAMETHYLBENZIDINE.

Ik stel mij voor, in dit hoofdstuk verschillende nitro-derivaten van dimethyl- en tetramethylbenzidine te behandelen, waarvan sommige wel reeds zijn beschreven, maar waarvan de structuur nog niet was vastgesteld.

Voor de producten, waarvan hier een beschrijving volgt, ging ik uit van tetramethylbenzidine, een lichaam, dat op velerlei wijzen ontstaat uit dimethylaniline.

MICHLER en PATTINSON ¹⁾ bereidden het door dimethylaniline bij een temperatuur tusschen 190° en 200° met geconcentreerd zwavelzuur te oxydeeren; LAUTH ²⁾ beveelt aan de oxydatie met loodperoxyde, waarbij het dimethylaniline in azijnzuur is opgelost; WILLSTÄTTER en KALB ³⁾ verkregen het in rijkelijke hoeveelheid, door dimethylaniline met kaliumpermanganaat in verdund zwavelzure oplossing te behandelen.

¹⁾ B. 14, 2161 (1881).

²⁾ Bl. [3] 5, 58 (1891).

³⁾ B. 37, 3761 (1904).

Ik paste in hoofdzaak toe de door ROSENTHAL ¹⁾ verbeterde methode van MICHLER en PATTINSON, waarvoor ULLMANN en DIETERLE ²⁾ een recept hebben uitgewerkt.

30 G. dimethylaniline worden opgelost in 130 G. geconcentreerd zwavelzuur, waaraan vervolgens één G. terpentijnolie wordt toegevoegd. Dit mengsel wordt in een Erlenmeyer-kolf in een oliebad verhit op 190—200°, gedurende een vijftal uren. Nu en dan dient te worden omgeroerd; waterdamp en zwaveligzuur ontwijken.

Na afloop der reactie laat men bekoelen en giet het mengsel op ijs uit; vervolgens wordt met ammoniak of soda geneutraliseerd, waarbij zich een brij van donkergrijze kleur afscheidt.

Het onaangetaste dimethylaniline wordt met stoom overgedreven en het in de kolf overgebleven tetramethylbenzidine gezuiverd. Dit laatste gaat lang niet gemakkelijk, doordat de zwarte stoffen, die zich bij de bereiding gevormd hebben, zeer hardnekkig worden vastgehouden. Behandeling met beenderkool geeft geen goed resultaat. Door herhaalde omkristallisaties uit alcohol is het product wel zuiver te krijgen, doch een nadeel is het, dat de oplosbaarheid in alcohol niet bijzonder groot is. Ook nitrobenzol of benzol voldeden niet. Het best gaat het nog uit amylalcohol, waarin het in de hitte rijkelijk oplost, in de koude zoo goed als niet.

Het tetramethylbenzidine vormde kleurlooze naalden, die bij 187° smolten.

¹⁾ D. R. P. 127179; C. 1902, 83.

²⁾ B. 37, 23 (1904).

3.3'-dinitrotetramethylbenzidine.

MICHLER en PATTINSON ¹⁾ verkregen, door natriumnitriet in geconcentreerde oplossing te voegen bij tetramethylbenzidine in verdund zoutzure oplossing, een product, dat in geelroode naalden kristalliseert en bij 188° smelt. Het bleek dinitrotetramethylbenzidine te zijn.

Over de constitutie lieten zij zich niet uit, maar omdat ik er het 3.3'.5.5'.-tetranitrotetramethylbenzidine uit kon bereiden, heb ik er bovenstaande structuur aan gegeven. Echter is de plaatsing 3.5'. van de nitrogroepen niet uitgesloten, wel: 3.5., omdat het reductieproduct de reactie van LELLMANN ²⁾ op meta-diaminen *niet* geeft.

Toen ik de bereiding van MICHLER en PATTINSON herhaalde, viel het mij bijzonder op, dat de zoutzure oplossing, zodra een weinig van de nitrietoplossing was toegevoegd, zich donker kleurde, om vervolgens een oranjeroode tint aan te nemen. Was de hoeveelheid zoutzuur zeer gering, zoodat het spoedig geneutraliseerd was door het natriumnitriet, dan bleef de roodkleuring uit, maar verkreeg ik een donkere, groenblauw getinte massa in de kolf, die uit kleine naaldvormige kristalletjes bestond. Werd hieraan weder zoutzuur toegevoegd, dan gingen zij met roodgele kleur in oplossing en naderhand vormde zich hieruit het bij 188° smeltend product.

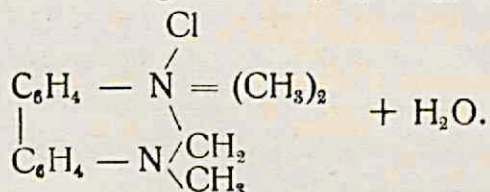
Een dergelijke groenkleuring had reeds in 1891 LAUTH ³⁾ waargenomen, wanneer hij een zout- of azijnzure oplossing van dimethylaniline of van tetramethylbenzidine met een

¹⁾ B. 14, 2161 (1881).

²⁾ A. 228, 248 (1885).

³⁾ Bl. [3] 5, 58 (1891).

oxydatiemiddel, zooals loodperoxyde, ferrichloride of kaliumbichromaat, samenbracht. Hij schreef haar toe aan een zoutvorming van het weinig waarschijnlijke type:

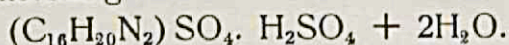


Over een geel of oranje product, dat bij dit chloorhydraat optreedt, spreekt hij niet; slechts geeft hij aan, dat de kleur bij overmaat zoutzuur naar oranje omslaat.

De groene zouten bevond hij zeer onbestendig; ze gaan gemakkelijk weer in tetramethylbenzidine over.

In 1904 hebben WILLSTÄTTER en KALB ¹⁾ deze reactie nader bestudeerd, daartoe gebracht door de waarneming, dat dimethylaniline door kaliumpermanganaat in koude zwavelzure oplossing in het oranjegele derivaat van tetramethylbenzidine werd omgezet.

Zij onderscheiden twee reeksen van zouten, gele en groene. De eerste zijn slechts in zure oplossing bestendig; bij het neutraliseeren slaat de kleur in groen om. Het gele sulfaat hebben zij geanalyseerd, de analyse voerde tot de samenstelling



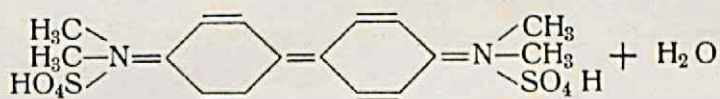
Beschouwt men de formule, door LAUTH aan zijn product gegeven, dan blijkt deze te zijn opgesteld naar analogie van WURSTER's formule voor het overeenkomstige derivaat van tetramethyl-p-phenyleendiamine ²⁾.

Nu is deze laatste voorstelling reeds lang vervangen;

¹⁾ B. 37, 3761 (1904).

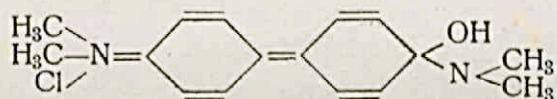
²⁾ B. 12, 1803, 2071 (1879).

door studiën van BERNTHSEN ¹⁾ is het veel waarschijnlijker gemaakt, dat men hier te doen heeft met chinon-imine-derivaten. Het gedrag van de gele of oranjegele oxydatieproducten van tetramethylbenzidine komt zeer wel overeen met de onderstelling, dat deze zouten als chinon-imine-derivaten van het diphenylchinon zijn af te leiden. Derhalve hebben WILLSTÄTTER en KALB aan het bovengenoemde gele sulfaat de formule



toegekend.

Op grond van verschillende beschouwingen komen zij tot de conclusie, dat voor een groene zoutreeks een formule zooals de volgende



de meest waarschijnlijke is.

Ter bestudeering van het in mijn geval ontstane product, trachtte ik dit te verkrijgen onder uitsluiting van zuren, die het in de oranjekeurige stof veranderen en van lucht, die mogelijkerwijze oxydeerend er op werkt en dan aanleiding geeft tot het ontstaan van het nitrobenzidine-derivaat.

Tetramethylbenzidine loste ik op in aceton, waardoor het vrij gemakkelijk wordt opgenomen; in deze oplossing leidde ik salpeterigzuur, dat uit zoutzuur en natrium-

¹⁾ A. 230, 73 (1885); 251, 1 (1889).

nitriet, een ander maal uit loodenkamerkristallen en water of uit arsenigzuur en salpeterzuur werd bereid. Alles geschiedde in een koolzuuratmosfera. Reeds dadelijk bij de eerste gasbellen, die door de acetonische oplossing strijken, ontstaat langs het toevoerbuisje een groen neerslag, dat zich vermeerdert en weldra de geheele kolf vult. De moederloog kleurt zich oranjegeel. Blijkt het product, dat zich afzet, niet meer te vermeederen, dan moet het toevoeren van salpeterigzuur worden gestaakt, omdat het gevormde product anders met oranjeroode kleur in oplossing gaat.

Het groene product, dat somtijds, wanneer de kristallen grooter zijn, staalblauw is, met een koperglans op de wijze van indigo, is niet zeer bestendig. Wanneer men het eenige uren in een exsiccator heeft bewaard boven zwavelzuur, is de kleur veel lichter geworden, maar de donkere tint keert weder terug, indien men het lichaam eenigen tijd in de lucht laat staan.

Bij langeren tijd bewaren treedt echter ontleding op; vooral is dit het geval, indien men het in een exsiccator boven kali plaatst; na een dag zijn in de groene massa reeds geheel kleurloze gedeelten aan te wijzen.

Bij het bepalen van het smeltpunt bleek de groene kleur bij 100° te verdwijnen, de kleurloze rest smolt bij 180° , d.i. dicht bij het smeltpunt van tetramethylbenzidine. Om uit te maken, of ik dit lichaam in handen had, verhitte ik een grootere hoeveelheid product in een droogstoof op 100° , de groene kleur verdween bij die temperatuur en een eenigszins rose massa bleef over. Nadat zij was omgekristalliseerd, bleek het smeltpunt dat van tetramethylbenzidine te zijn; een mengproef toonde, dat het smeltpunt niet verlaagd werd.

Door behandeling met zuur gaat de groene kleur in een diep gele over, die echter bij neutralisatie weder groen wordt. Wordt echter te veel loog toegevoegd, dan ontleedt het product en ontstaat weder tetramethylbenzidine. Daarom loste ik eenig product op in 10 c.M³. getitreerd zwavelzuur, waarbij de oplossing de diepgele tint aannam. Werd nu de berekende hoeveelheid getitreerde loog toegevoegd, dan sloeg bij de laatste druppel de kleur in groen om.

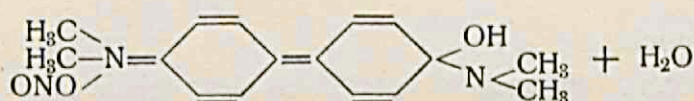
Analysen gaven deze resultaten :

I	0.1802 G.	stof leverden	20.7 c.M ³ .	stikstof bij	13° en	754 m.M.
II	0.1811	" "	" "	20.1	" "	" 13° " 767 "
III	0.1808	" "	" "	0.3796 G.	CO ₂ en	0.1094 G. H ₂ O.
IV	0.1619	" "	" "	0.2877	" "	" 0.0922 " "
gevonden :						

C	—	—	57.2	48.5 %
H	—	—	6.7	6.4
N	13.4	13.1	—	—

Het groote verschil in koolstofgehalte moet wel daaraan geweten worden, dat de stof aan het ontleden was. Eerst waren, van dezelfde portie, de stikstofbepalingen gedaan, daarna de elementair-analysen.

De formule

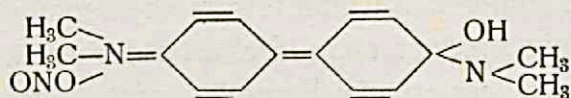


zou eischen	C	59.8 %
	H	7.0
	N	13.1

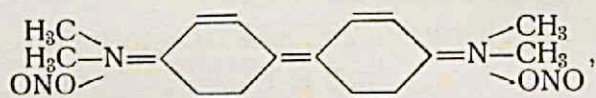
Dergelijke bezwaren bij het analyseeren ondervonden

ook WILLSTÄTTER en KALB¹⁾, die toch telkens versche porties namen, welke meer of minder lang gedroogd werden.

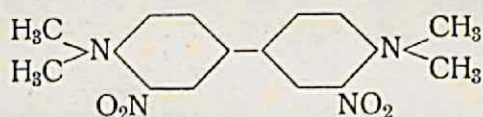
Nemen wij dus aan, dat het groene zout de samenstelling



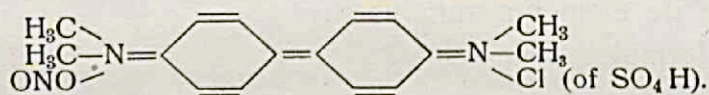
bezit, dan zou overmaat salpeterigzuur moeten leiden tot een lichaam met de formule:



dat echter niet bestendig schijnt en overgaat in



Het groene zout geeft echter met zoutzuur of zwavelzuur een verbinding, die de oplossing diep geel kleurt, welke kleur kan toegeschreven worden aan de vorming van een lichaam van de structuur:



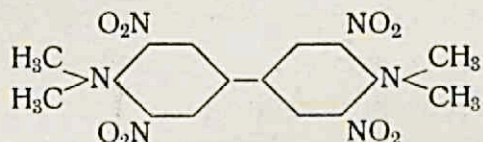
Het mocht niet gelukken, dit lichaam uit zijn oplossing te isoleeren, blijkbaar is het buiten de zure vloeistof niet bestendig.

Behandelt men tetramethylbenzidine met salpeterzuur, dan ontstaan, naar gelang van de concentratie en het

¹⁾ Loc. cit.

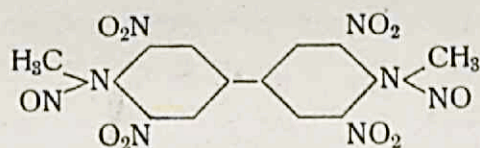
gehalte aan salpeterigzuur, de volgende producten, die alle ook optreden, wanneer men uitgaat van dinitrotetramethylbenzidine.

I. 3.3'.5.5'.-tetranitrotetramethylbenzidine.



In salpeterzuur S.G. 1.315, verdund met gelijk volumen water, lost tetramethylbenzidine met gele kleur op. Na eenigen tijd slaat er een geel gekleurde verbinding neer, die zeer moeilijk in de gewone oplosmiddelen oplost, maar uit phenol kan worden omgekristalliseerd. Het ontleedpunt ligt bij 272°. De stof is derhalve ons tetranitrotetramethylbenzidine, (het isodinitrodimethylaniline van MERTENS).

II. 3.3'.5.5'.-tetranitrobiphenyl-4.4'.-dimethyldinitrosamine.



In salpeterzuur S.G. 1.315 lost tetramethylbenzidine met roode kleur op; uit de roode oplossing valt weldra een lichtgeel getinte verbinding, die, ruw, bij 196° ontleedt.

De analyse gaf tot uitkomst:

0.1862 G. stof leverden 0.2582 G. CO₂ en 0.0474 G. H₂O.
 0.2163 G. „ „ 0.2163 G. „ „ 0.0605 G. „
 0.1890 G. stof gaven 39.9 c.M.⁸ stikstof bij 16° en 762 m.M.
 0.1703 G. „ „ 35.9 c.M.³ „ „ 14°.5 „ 758 m.M.

gevonden :		berekend voor $C_{14}H_{10}N_8O_{10}$
C	37.7 38.0 %	C 37.3 %
H	2.8 3.1	H 2.2
N	24.6 24.6	N 24.9

Uit deze analyse-resultaten ziet men, dat de gevonden procenten niet fraai overeenstemmen met de theoretische. Dit moet geweten worden aan de onbestendigheid van het product, dat reeds bij liggen in de lucht langzaam schijnt te ontleden; de kleur wordt dan veel donkerder, tot bruin-geel toe.

De omkristallisatie van het product is zeer gewaagd; ik heb geen oplosmiddel kunnen vinden, waaruit het behoorlijk kon worden omgekristalliseerd, zonder dat er aanleiding behoefde te bestaan voor de vrees, dat de nitrosogroep zou worden aangetast.

Door het zacht met azijnzuur te verwarmen gaat het in oplossing en kristalliseert er dan bij bekoeling in microscopisch kleine kristalletjes uit, die bij 219° ontleden. Omdat ik dit ontleedpunt ook vond bij een product, dat ik bereidde, door uit te gaan van tetranitrodimeethylbenzidine, dit in zwavelzuur op te lossen en met vast natriumnitriet te behandelen, en op dezelfde wijze uit azijnzuur om te kristalliseeren, is het waarschijnlijk, dat dit punt het ware ontleedpunt zeer nabij komt. Ten slotte verschaft ik mij nog deze zelfde stof, door bij een zwavelzure oplossing van tetranitrotetramethylbenzidine natriumnitriet te voegen; ditmaal bevond ik, dat het ontleedpunt, na omkristallisatie der stof uit azijnzuur, bij 216° lag.

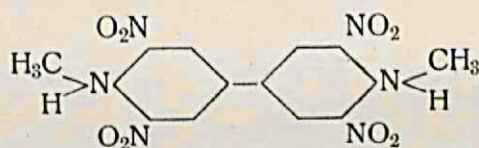
Korten tijd koken met azijnzuur heeft reeds ten gevolge, dat de oplossing zich veel donkerder kleurt; door verhitting met phenol verkrijgt men, voor dat het kookpunt

nog bereikt is, reeds een oranjekeurig product, dat bij 230° ontleedt. Het snelst gaat de ontleding door mierenzuur. Het product lost hierin op en zoodra de vloeistof kookt, wordt zij troebel en kristalliseert het bij 284° ontledende tetranitrodimethylbenzidine uit.

Hierbij zij even aangestipt, dat mierenzuur in het algemeen de voorkeur verdient boven azijnzuur, om nitrosaminen in de corresponderende aminen over te voeren, daar het hierdoor in veel korter tijd geschiedt.

Zoo verkreeg ik, door 3.6-dinitrophenylmethylnitrosamine even met mierenzuur op te koken, het bij 163° smeltende 3.6-dinitrophenylmethylnitramine en op gelijke wijze uit 2.4-dinitrophenylpropylnitrosamine dadelijk het bij 96° smeltende 2.4-dinitrophenylpropylnitramine.

III. 3.3'.5.5'.-tetranitrodimethylbenzidine.



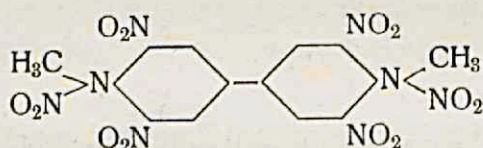
Tetramethylbenzidine lost met roode kleur op in salpeterzuur S.G. 1.315, dat van te voren met ureum is gekookt om mogelijke sporen salpeterigzuur weg te nemen. Ook na dagen lang staan slaat niets uit de oplossing neer. Eerst bij zachte verwarming wordt de vloeistof troebel en ontstaat er een rood kristallijn product, dat bij 284° smelt, d.i. het smeltpunt van tetranitrodimethylbenzidine.

Merkwaardig is, dat de roode kleur, waarmede het tetramethylbenzidine in het met ureum gekookte salpeterzuur oplost, toe te schrijven is aan de boven beschreven zoutvorming (zie blz. 36), want bij toevoeging van

ammoniak, neemt men den omslag tot groen waar. Men moet dus aannemen, dat het salpeterzuur oxydeerend werkt en twee methylgroepen verdrijft, en dat vervolgens het daarbij ontstane salpeterigzuur aanleiding geeft tot de zoutvorming.

IV. 3.3'.5.5'.-tetranitrobiphenyl-4.4'.-dimethyldinitramine.

Uit een oplossing van tetramethylbenzidine in veel salpeterzuur S.G. 1.49, verkrijgt men gemakkelijk het meermalen genoemde nitramine van de formule



een zeer lichtgeel gekleurd product, dat gewoonlijk bij 230° ontleedt.

HOOFDSTUK IV.

OXYDATIEPROEVEN MET TETRANITROTETRAMETHYLBENZIDINE.

Bereiding van het uitgangsprouduct.

Voor een aantal proeven, die ik van plan was uit te voeren met tetranitrotetramethylbenzidine, was het gewenscht een groote hoeveelheid van dit lichaam te bereiden.

De weg, die het snelst tot het doel leidt, is wel de gelijktijdige oxydatie en nitratie van dimethylaniline, de wijze, waarop MERTENS het isodinitrodimeihylaniline verkreeg. Zijn opbrengst aan dit lichaam bedroeg in het gunstigste geval echter slechts 8% van het gebruikte dimethylaniline ¹⁾).

Om te trachten, deze opbrengst te vergrooten, heb ik een groot aantal nitraties uitgevoerd, onder verschillende omstandigheden. Om gemakkelijk te vergelijken resultaten te verkrijgen, gebruikte ik telkens 5 c.M³. dimethylaniline. Voor de nitratie nam ik steeds 30 c.M³. salpeterzuur S.G. 1.40, dat geheel kleurloos was. Dit werd, met

¹⁾ Dissertatie, Leiden. 1877.

meer of minder water verdund, zooals de volgende tabel aangeeft, in ijswater afgekoeld en zoodra de temperatuur op 0° was gezonken, voegde ik het dimethylaniline niet al te snel toe, onder voortdurend schudden. Zoodoende steeg de temperatuur nooit boven 5° . Deze manipulaties dienden om de voorwaarden zooveel mogelijk gelijk te maken bij het begin; bij eenigszins aanzienlijke verdunning van het salpeterzuur is er geen sprake van noemenswaardige temperatuursverhooging bij het toevoegen van het dimethylaniline, zelfs moet, in sommige gevallen, de reactie later door warmteaanvoer in gang gezet worden. Verder liet ik de reactiemengsels steeds een nacht staan, om er zeker van te zijn, dat de inwerking geheel was afgelopen. Het gevormde neerslag, dat vaak zeer harsachtig was, werd dan afgefiltreerd en door uitkoken met alcohol bevrijd van anilinederivaten en olieachtige producten. Het benzidine-derivaat zelf lost in kokenden alcohol wel zeer weinig op, maar toch genoeg om het wenschelijk te maken, dat te veel alcohol bij het uitkoken worde vermeden.

Verder werden bij sommige proeven kleine hoeveelheden van oxydeerende stoffen toegevoegd, omdat deze wellicht de oxydatie in den gewenschten zin zouden bevorderen en dus de opbrengst aan het gezochte product vergrooten. Ik gebruikte hiervoor natriumnitriet, kaliumpermanganaat en waterstofperoxyde.

In onderstaande tabellen vindt men de verdunning van het salpeterzuur, waaraan al of niet oxydatiemiddelen zijn toegevoegd, het verloop van de reactie en de opbrengst aan benzidine-derivaat, uitgedrukt in procenten van het gebruikte dimethylaniline, voorgesteld.

TABEL A.

5 c.M ³ . dimethylaniline genitreerd met 30 c.M ³ . HNO ₃ S.G. 1.4 onder toevoeging van :	Verloop der reactie.	Opbrengst in % uitg. pr.
15 G. H ₂ O en 1 G. NaNO ₂	dadelijk geel p.p., later olie, lost op in alcohol	0
30 „ „ „ 1 „ „	dadelijk roodkleuring en pp. . .	6.3
45 „ „ „ 1 „ „	„ „ „ „ . .	0.9
60 „ „ „ 1 „ „	„ „ „ „ . .	4.6
60 „ „ „ 1 „ KMnO ₄	de KMnO ₄ -opl. ontkleurt oogen- blikkelijk. De donkergeel getinte vloeistof, geeft bij zachte verwar- ming troebeling en afscheiding van groene olie, die spoedig vast en bruin wordt	14
60 „ „ „ 10 c.M ³ . H ₂ O ₂	geen inwerking, zelfs geen kleuring na eenige uren. Bij koken donker kleuring, tot rood. Na een nacht staan geen p.p. Eenig NaNO ₂ toegevoegd. Nu troebel en groene hars, die later bruin wordt . .	27
90 „ „ „ 1 G. NaNO ₂	donkerroodkleuring en bruin pp.; moederloog groen	22
120 „ „ „ 10 c.M ³ . H ₂ O ₂	geen inwerking, na een half uur nog geen kleuring. Zacht ver- warmd, zwakke kleuring, bij ko- ken donkerder kleur. Na toevoe- ging van nitriet bruin pp. . . .	spoor.

TABEL B.

c.M ³ . dimethylaniline genitreerd met 30 c.M ³ . HNO ₃ S.G. 1.4 verdund met:	Verloop der reactie.	Opbrengst in % uitg. pr.
30 G. H ₂ O	na 15 min. geel p.p.	0.8
45 " "	oplossing is geel, wordt spoedig rood	8.7
60 " "	opl. rood gekleurd, na 5 min. troe- beling, groene vlokjes, daarna bruin p.p., moederloog groen .	27
90 " "	als voren, troebel. treedt later op	37.5
120 " "	als voren, troebel. nog later . .	36

Uit deze tabellen blijkt, dat de opbrengst stijgt, naarmate het salpeterzuur meer is verdund; bij een verdunning met 3—4 maal het volumen water is de grens dier stijging bereikt. De toevoeging van oxydeerende stoffen werkt de vorming van het benzidine-derivaat eer tegen dan in de hand, het waterstofperoxyde draagt zelfs als 't ware het karakter van een negatieven katalysator.

Een aantal proeven, waarbij ureum aan het salpeterzuurmengsel was toegevoegd, leerden, dat hierdoor de vorming van benzidine-derivaat geheel achterwege bleef, wat niet bevreemden kan omdat ev. gevormd salpeterigzuur weggenomen wordt.

Ten slotte deed ik nog eenige proeven met grootere hoeveelheden omdat het niet onmogelijk was, dat in deze gevallen, daar het warmteverlies van de zooveel grootere volumina geringer is, de verhoogde temperatuur van invloed zou zijn.

Dit bleek niet het geval te wezen.

30 G. dimethylaniline nitreerde ik op eenmaal in bijna een liter salpeterzuurmengsel; de reactie verliep normaal onder vorming van het eerst groene, later bruine praecipitaat.

Een nitratie, die ik nog uitvoerde in tegenwoordigheid van zwavelzuur, gaf ook een bevredigende opbrengst aan benzidineproduct, hoewel niet grooter dan in de andere gevallen.

Op grond van mijne proeven kan ik het volgende recept aanbevelen:

30 G. dimethylaniline worden opgelost in 900 c.M³. salpeterzuur S.G. 1.11, die in ijswater worden afgekoeld op ongeveer 5°. Na flink doorschudden en na nog een tijd laten verwijlen in het koude water, wordt het mengsel bij gewone temperatuur aan zichzelf overgelaten. Het product, dat zich na een nacht staan gevormd heeft, verzamelt men en kookt het met alcohol uit. Men filtreert door een warmwatertrechter; op het filter verzamelt zich het gele tetranitrotetramethylbenzidine, dat zoo zeer zuiver is.

Uit phenol omgekristalliseerd, smelt het bij 272°.

Kaliloog (10 %) werkt op de verbinding niet gemakkelijk in, maar toch kon ik vaststellen, dat na lang voortgezet koken eenig dimethylamine was aan te toonen.

In dit opzicht onderscheidt het product zich van de analoge aminoverbindingen met twee nitrogroepen, ortho ten opzichte van de aminogroep geplaatst, die in dat geval bijzonder gemakkelijk alkylaminen afsplitsen en in de corresponderende nitrophenolaten overgaan, zoodat ik geneigd zou zijn dit eenigszins afwijkend gedrag toe te schrijven aan de moeilijke oplosbaarheid van het product.

Inwerking van chroomzuuranhydride.

VAN ROMBURGH ¹⁾ heeft indertijd aangetoond, dat dialkyl-nitroanilinen door oxydatie met chroomzuuranhydride, in anzijnzure oplossing, overgaan in monoalkyl-derivaten en dat vervolgens door voortgezette oxydatie ook deze laatste alkylrest door waterstof vervangen wordt.

Het scheen mij van belang, deze oxydatie ook op tetranitrotetramethylbenzidine toe te passen. Immers, mocht het gelukken, alle methylresten door waterstof te vervangen en dus tetranitrobenzidine te verkrijgen, dan zou ik hierin wellicht een middel gehad hebben, om de structuur te bepalen.

Door het product namelijk te diazoteeren en met water te koken, had ik kunnen geraken tot een tetranitrobiphenol van bekende structuur.

Eerst zal ik beschrijven het resultaat van een gematigde oxydatie, waarbij twee alkylgroepen werden afgesplitst. Ik ging daarbij als volgt te werk:

Bij een suspensie van 1 G. tetranitrotetramethylbenzidine in kokend azijnzuur voegde ik voorzichtig een eveneens kokende azijnzure oplossing van 1.5 G. chroomzuuranhydride. Hierbij heeft een vrij heftige reactie plaats; het tetranitrotetramethylbenzidine gaat in oplossing, terwijl de vloeistof zich groen kleurt en blijft doorkoken. Uit het reactiemengsel zet zich bij bekoeling een rood gekleurd product af, dat, uit methylsalicylaat omgekristalliseerd, bij 284° blijkt te ontleden, welk punt, na menging van de stof met tetranitrodimethylbenzidine niet veranderd wordt.

Twee methylgroepen blijken dus weggeoxydeerd te zijn.

¹⁾ Rec. 8, 248 (1889).

Vervolgens liet ik een overmaat chroomzuuranhydride op het uitgangsproduct werken om te trachten al de methylgroepen te vervangen door waterstof. Dit leverde een geheel ander resultaat op dan ik verwachtte.

De reactie verliep onder overeenkomstige omstandigheden, maar het groene reactiemengsel zette na bekoeling geen product af. Eerst bij verdunnen met veel water ontstond een lichtgeel gekleurd praecipitaat, dat, uit azijnzuur omgekristalliseerd, lichtgele schubjes vormde, die bij 220° ontleedden.

Ik hield dit product aanvankelijk voor tetranitrobenzidine; het te diazoteeren en in tetranitrobiphenol over te voeren mocht mij echter niet gelukken. Wel meende ik een oogenblik, dat ik er in geslaagd was, want ik verkreeg een verbinding, die evenals het tetranitrobiphenol bij 220° ontleedde, maar nader onderzoek leerde, dat mijn stof onaangetast was gebleven.

Zooals mij later bleek, komt het oxydatieproduct in eigenschappen in geen deele overeen met het inwerkingsproduct van ammoniak op tetranitrobiphenolaether (bl. 21), dat toch niet anders dan tetranitrobenzidine kon zijn. Het leek mij daarom gewenscht, deze synthese op eenigszins grootere schaal te herhalen en het gevormde product nader te bestudeeren.

Daarom bracht ik in een buis nogmaals 2 G. van den aether met een overmaat alkoholischen ammoniak. Eerst verhitte ik in een waterbad, waardoor de inhoud reeds spoedig geel gekleurd werd.

Na de verhitting in de schietkast bestond de inhoud uit een oranjekleurige massa, waartusschen zich eenige kleine roode kristalletjes bevonden. Van de moederloog

werd afgefiltreerd en het product vervolgens met aethylacetaat uitgekookt om mogelijk onaangetasten aether te verwijderen. Met zoutzuur treedt geen kleursverandering op. In phenol lost het lichaam niet zeer gemakkelijk op, wel in methylsalicylaat, waaruit het bij bekoeling weder te voorschijn komt, echter in microscopisch kleine kristalletjes. Zij smelten zeer hoog; bij 335° , de hoogste temperatuur, die ik met het zwavelzuurbad kon bereiken, was nog geen verandering, zelfs geen verkleuring waar te nemen. Daarom nam ik mijn toevlucht tot een bad, bestaande uit een mengsel van natrium- en kaliumnitraat. Het bleek nu, dat het product bij 345° zich begint donker te kleuren en bij 360° zwart is geworden.

Analysen toonden aan, dat het tetranitrobenzidine is.

0.1948 G. stof leverden 0.2838 G. CO_2 en 0.0493 G. H_2O .

0.1806 G. „ „ 35.8 c.M³. stikstof bij 18° en 765 m.M.

gevonden :

berek. voor $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_8$:

C 39.7 %

C 39.6 %

H 2.8

H 2.2

N 23.07

N 23.08.

Analysen van het gele, bij 220° smeltende oxydatieproduct hebben niet tot onderling overeenkomende cijfers geleid, wanneer ik porties van verschillende bereidingen verbrandde.

Zoo leverde de stikstofbepaling deze uitkomsten :

22.7 % 20.7 23.2

22.6 21.07 22.9

21.4 20.9 20.8

Voorts vertoonde het lichaam de volgende eigenschappen. In phenol lost het bij verhitting op, maar de oplossing

kleurt zich donker en bij bekoeling kristalliseert een rood product uit, dat bij 284° ontleedt, terwijl uit de moederloog door toevoeging van alkohol weder een bruin gekleurde kristalmassa te voorschijn komt.

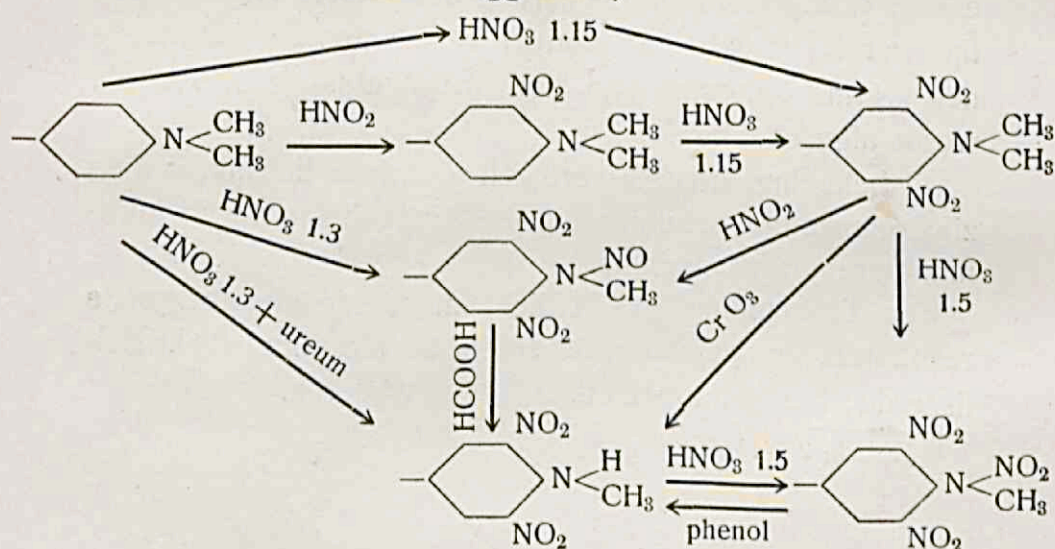
Door koken met methylsalicylaat verkrijgt men eveneens een rood product, dat bij 284° ontleedt.

In rookend salpeterzuur lost de gele verbinding op; door toevoegen van water slaat uit de oplossing een lichtgeel getint product neer, dat bij 234° ontleedt. Kookt men deze verbinding met phenol, dan ontstaat weer het bij 284° ontleedende product.

Hieruit zou men, zij het onder voorbehoud, de gevolgtrekking kunnen maken, dat het onderzochte product een verbinding kan zijn van tetranitrodimeethylbenzidine met een verder oxydatieproduct, die door phenol en methylsalicylaat gesplitst wordt.

In het hier volgend schema kunnen de tot nu toe beschreven benzidine-derivaten aldus samengevat worden:

(ter vergemakkelijking van het overzicht, heb ik de eene helft van de formules weggelaten)



HOOFDSTUK V.

REDUCTIE-PROEVEN.

Reeds VAN ROMBURGH¹⁾ wees er op, dat het tetranitro-tetramethylbenzidine, in tegenstelling met de waarneming van MERTENS, wel voor reductie met tin en zoutzuur vatbaar is.

Wanneer men bij een suspensie van het product in geconcentreerd zoutzuur S.G. 1.19 gegraneerd tin voegt, dan wordt de massa spontaan warm en onder opkoken begint het gele benzidine-derivaat te verdwijnen. Is de eerste heftige werking voorbij, dan wordt nog eenigen tijd verhit, totdat het product verdwenen is, waarna de nog warme oplossing van het onaangetast gebleven tin wordt afgeschonken.

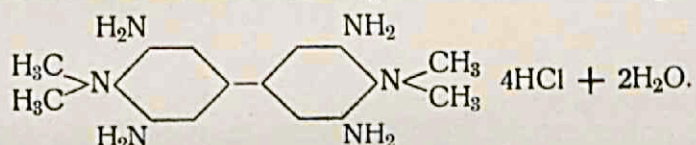
Bij bekoeling kristalliseert een kleurloos lichaam in fijne zilverglanzende schubjes uit: het tindubbelzout van tetra-minotetramethylbenzidine.

Een tin-bepaling in dit lichaam voerde niet tot goede resultaten, omdat bleek, dat steeds tinchloruur mede kristalliseerde; het gelukte niet, dit te verwijderen.

¹⁾ Rec. 5, 240 (1886).

Ik probeerde het uit water om te kristalliseeren, doch nu bleek, dat het al het tin verloren had en overgegaan was in het chloorhydraat van het tetraminotetramethylbenzidine, welk lichaam ook ontstaat, wanneer men de waterige oplossing van het tindubbelzout met zwavelwaterstof behandelt, van het gevormde tinsulfide affiltreert en het filtraat met gec. zoutzuur behandelt. Het indampen van het filtraat is minder aan te raden, omdat men dan zeer spoedig last krijgt van bruinkleuring.

3.3'.5.5'.-tetraminotetramethylbenzidine-chloorhydraat.



Dit kristalliseert in prachtige, schitterende, naaldvormige kristalletjes, die bij 240° zich beginnen donker te kleuren en bij 251° onder ontleding smelten. Het smaakt intensief bitter.

Ik heb getracht een chloorbepaling in deze verbinding uit te voeren volgens de methode van VOLHARD, maar doordat de vloeistof zich bij toevoeging van salpeterzuur donker kleurde, kon ik deze wijze van werken niet voortzetten.

Daarom nam ik de gebruikelijke gewichtanalytische methode te baat. In dit geval was het echter noodig om, na de toevoeging van het zilvernitraat aan de waterige oplossing van het chloorhydraat, eenigen tijd met sterk salpeterzuur te koken om het zilverzout te bevrijden van organische ontledingsproducten. Daarna werd langen tijd in het waterbad met zuiver water gedigereerd.

De verbranding, ter bepaling van het koolstof- en waterstofgehalte, voerde ik in een bajonetbuis uit, die voorzien was van een zilver- en koperspiraal.

De analyses gaven tot resultaat:

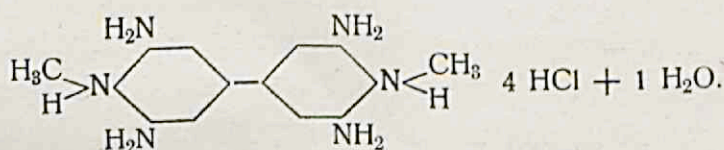
0.1800 G. stof leverden 0.2598 G. CO_2 en 0.1088 G. H_2O .
 0.1900 " " " 28.4 c.M³. stikstof bij 16° en 767 m.M.
 0.1669 " " " 25.6 c.M³. " " 13° " 744 m.M.
 0.2264 " " " 0.1744 G. AgCl.

gevonden			berekend voor $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$		
C	39.4 %		C	39.8 %	
H	6.7		H	6.6	
N	17.5	17.7	N	17.4	
Cl	29.9		Cl	29.5	

Ik heb ook getracht, de vrije base te verkrijgen. Daartoe loste ik eenig chloorhydraat in water op en bracht hierboven benzol. Vervolgens voegde ik een verdunde sodaoplossing toe, waardoor de base in vrijheid gezet werd en in de benzollaag oploste. Na eenigen tijd kristalliseerden er fijne kleurloze naaldjes uit.

Aan de lucht kleurt dit product zich oogenblikkelijk zwart. Echter gelukte het mij, door te werken in een lichtgas-atmosfeer, een additieproduct ervan aan s-trinitrobenzol te verkrijgen, welk additieproduct prachtige, zeer donkerroode kristallen vormt. De hoeveelheid hiervan was echter voor verder onderzoek niet voldoende.

3.3'.5.5'.-tetraminodimethylbenzidine-chloorhydraat.



Tetranitrodimethylbenzidine behandelde ik op dezelfde

wijze met tin en zoutzuur en ook hier vond inwerking plaats. De reactie verloopt evenwel, misschien doordat het product zoo uiterst weinig oplosbaar is, veel moeilijker. De massa moet eenige uren gekookt worden, voordat alles in oplossing is gegaan. Weder verkreeg ik een in zilverkleurige schubjes kristalliseerend tindhbellzout, waaruit ik het tin door behandelen met zwavelwaterstof verwijderde.

Na toevoeging van geconcentreerd zoutzuur aan het filtraat, kristalliseerde het chloorhydraat van de aminoverbinding in fraaie kleurloze naaldjes. Bij 230° kleuren deze zich donker en schrompelen bij 245° ineen. Ook deze verbinding smaakt zeer bitter ¹⁾.

Hetzelfde lichaam ontstaat ook bij de reductie van het tetranitrobiphenyldimethyldinitramine, waarbij dus de nitrogroepen van de aminogroepen worden weggereduceerd en door waterstof vervangen. Ook deze reactie verloopt langzaam, het nitramine munt dan ook bijzonder door geringe oplosbaarheid uit.

De analyse gaf de volgende uitkomsten:

0.1992 G. stof gaven	0.2831 G. CO ₂ en 0.1137 G. H ₂ O.
0.1341 G. " "	0.1931 G. " " 0.0750 G. "
0.1895 G. " "	0.2780 G. "
0.2072 G. " "	34.7 c.M ³ . stikstof bij 19° en 763 m.M.
0.2090 G. " "	34.8 c.M ³ . " " 14° " 771 m.M.
0.1973 G. " "	33.2 c.M ³ . " " 13° " 768 m.M.
0.1850 G. " "	0.2352 G. AgCl.
0.1982 G. " "	0.2673 G. "

¹⁾ Dit stemt overeen met hetgeen GEORG COHN (Samml. Chem. u. Chem.-Techn. Vortr. 22, 70 (1915) over den smaak van basen opgeeft.

Gevonden:	I	II	III
C	38.78 %	39.3	40.0
H	6.4	6.2	—
N	19.2	19.8	20.0
Cl	31.5	33.3	—
Berekend voor $C_{14}H_{24}N_6Cl_4$ met			
	1 mol. H_2O	$\frac{1}{2}$ mol. H_2O	0 mol. H_2O
C	38.5 %	39.3	40.0
H	5.9	5.9	—
N	19.3	19.6	20.0
Cl	32.5	33.3	—

De cijfers onder I verkreeg ik bij de analyse van versch bereide porties, die onder II bij de analyse van het product, dat eenige dagen in een exsiccator boven kali had gestaan; de laatste rij geeft de getallen, behoorend bij geruimen tijd in den exsiccator bewaard gebleven stof. Men ziet duidelijk, hoe zij het water langzamerhand verloren heeft. Een waterbepaling in het versch bereide reductieproduct, waarbij dit in een „eendje” op 100° werd verhit in een drogen zoutzuurstroom, gaf deze uitkomst:

670 m.G. stof verloren 23.5 m.G.; theorie 27.8 m.G. voor 1 mol., waaruit voldoende blijkt, dat de stof dan een molecuul kristalwater bezat.

Ten slotte moet ik nog vermelden, dat de boven beschreven reductieproducten, die toch m-diaminen zijn, de reactie van LELLMANN ¹⁾ op deze lichamen niet geven. Zooals men weet, bestaat deze hierin, dat men de diaminen met rhodaan ammonium behandelt en bij de daar-

¹⁾ A. 228, 248 (1885).

door ontstane lichamen een alkalische loodoplossing voegt. Kleurt deze zich zwart, dan heeft men met m-diaminen te doen.

Ik behandelde nu tegelijkertijd eenig tetraminotetramethylbenzidine en m-phenyleendiamine op de door LELLMANN aangegeven wijze. Aan de chloorhydraten dezer producten, in water opgelost, werd eenig ammonium-rhodanaat toegevoegd, daarna dampte ik op het waterbad tot droog en verhitte vervolgens de mengsels in een droogstoof gedurende een uur op 160° . De reactieproducten werden nu met alkalische loodacetaatoplossing behandeld. Het product, uit het m-phenyleendiamine ontstaan, kleurde deze oogenblikkelijk zwart; de loodoplossing, bij het andere lichaam gebracht, bleef ongekleurd.

Dit bijzondere gedrag kan gemakkelijk verklaard worden, indien men de op blz. 8 voorgestelde formule van KAUFLEER aanvaardt. In dat geval zouden n.l. de beide paren aminogroepen kunnen reageeren, alsof twee groepen uit verschillende kernen ortho ten opzichte van elkander stonden; zoodoende zou een verbinding ontstaan, die doet denken aan het thiocarbonylbenzidine. Volgens LELLMANN mag een zoodanige verbinding de zwartkleuring met loodoplossing niet vertoonen.

HOOFDSTUK VI.

DIAZOKLEURSTOFFEN, AFGELEID VAN TETRANITROBENZIDINE EN EENIGE DERIVATEN HIERVAN.

Ik heb getracht — en het is mij gelukt — uit de verschillende, amino-groepen bevattende lichamen, die ik hierboven heb beschreven, diazokleurstoffen te verkrijgen.

Het diazoteeren van de reductieproducten, in het vorige hoofdstuk vermeld, moet met bijzondere voorzorgsmaatregelen en voorzichtigheid geschieden, omdat er anders aanleiding bestaat tot de vorming van stoffen, die overeenkomen met het bekende Bismarck-bruin. Daarom moet de oplossing van het chloorhydraat vooral niet te geconcentreerd zijn en flink worden afgekoeld. Toch is het niet mogelijk het ontstaan van de genoemde lichamen geheel te voorkomen, maar op de koppeling aan de daarvoor in aanmerking komende substanties is dit van weinig invloed.

1.5 G. tetraminotetramethylbenzidinechloorhydraat diazoteerde ik, na het te hebben opgelost in 45 G. water, waaraan 5 G. geconcentreerd zoutzuur was toegevoegd, met een oplossing van 1.4 G. natriumnitriet. Hierbij treedt reeds dadelijk de genoemde donkerkleuring op. Zoodra

de diazotatie was afgeloopen, goot ik het mengsel in een oplossing van 6 G. natriumnaphtionaat en 8 G. natriumacetaat in 250 G. water. De vloeistof kleurt zich dadelijk donkerrood. Na eenigen tijd staan, waarin de koppeling plaats heeft, wordt de oplossing alkalisch gemaakt door toevoeging van soda en vervolgens de kleurstof met behulp van keukenzout uitgezouten.

Zij bestaat uit een donkerrood poeder, dat in water zeer gemakkelijk oplost met een roode kleur. Zijde en wol worden in deze oplossing zeer fraai terra-cotta gekleurd.

Het isoleeren van de kleurstof ging met vrij veel moeite gepaard; vooreerst was het product zoo fijn verdeeld, dat het affiltreeren van de brij lang niet gemakkelijk ging, en verder bleek 't zoo goed als niet doenlijk, om het van het bijgemengde keukenzout te bevrijden.

Het vrije zuur, dat violetblauw getint is en in water niet oplost, was veel gemakkelijker te isoleeren.

Door koppeling aan allerhande naphtol-, aminonaphtol- en naphtylaminesulfonzuren, zooals bijv. die, welke bekend zijn onder de namen van G-, H-, en K-zuur, ontstonden een aantal kleurstoffen, die in kleur varieerden tusschen rood en blauwviolet.

Behalve wol en zijde, kleuren sommige der verkregen kleurstoffen ook katoen direct, dat is zonder behandeling met een bijtmiddel, een verschijsel, dat bij kleurstoffen uit de benzidine-reeks meer voorkomt.

De diazoteering van het tetranitrobenzidine ging met zeer veel moeilijkheden gepaard, zooals dit steeds het geval is, wanneer een aminogroep zich tusschen twee nitrogroepen bevindt.

Voor een dergelijk geval heeft men verschillende wegen

voorgeslagen; geen enkele daarvan voerde echter tot een bijzonder gunstig resultaat.

Zoo heb ik het lichaam behandeld volgens een voorschrift van MEYER en STÜBER¹⁾ en loste het op in gec. zwavelzuur. De zoo verkregen oplossing koelde ik tot -15° af en voegde vast natriumnitriet in overmaat toe in den loop van een uur. Na zeer voorzichtig water te hebben toegevoegd, bracht ik het mengsel in een oplossing van het technische K-zuur en zoo mocht het mij gelukken een blauwvioletle kleurstof te verkrijgen, die in staat bleek katoen met een fraaie tint direct echt te verven.

Door koppeling aan het G-zuur verkreeg ik op dezelfde wijze een rood-bruine kleurstof. De hoeveelheden waren echter te gering, om de producten in vasten toestand in handen te krijgen.

Andere kleurstoffen verkreeg ik, door de diamino-verbindingen te doen koppelen aan diazobenzol. De zoo verkregen stoffen, die bijzonder prachtig rood getint zijn met een violette nuance, zijn te vergelijken met het chrysoïdine, dat ontstaat door de koppeling van het m-phenyleendiamine aan diazobenzol.

¹⁾ A. 165, 187 (1873).

HOOFDSTUK VII.

EENIGE NITROPRODUCTEN VAN DI- EN TETRA-AETHYLBENZIDINE.

In dit hoofdstuk zal ik eenige nitroproducten beschrijven, die ik verkreeg op gelijksoortige wijze als de stoffen, welke behandeld zijn in hoofdstuk III.

Ik ging hierbij uit van het tetra-aethylbenzidine, dat ik bereidde uit diaethylaniline, door dit met gec. zwavelzuur bij hooge temperatuur te oxydeeren. Het product vormde kleurlooze naalden, die bij 85° smolten.

In tegenstelling met de tetramethylverbinding geeft deze stof gemakkelijk een additieproduct met s-trinitrobenzol. Zoodra ik bij een alcoholische oplossing van tetra-aethylbenzidine een eveneens warme oplossing van het trinitrobenzol in alcohol voegde, kleurde de massa zich zeer donkergroen en bij bekoeling kristalliseerden fijne, zwart gekleurde naaldjes uit, die bij 105° smolten. Door toevoeging van zoutzuur ontleedde het gevormde product zich weder in zijne componenten. Om de samenstelling te bepalen, schudde ik dit sterk zoutzure mengsel met aether uit en woog het, na het verdampen van den aether overblijvende, trinitrobenzol. Zoo bevond ik, dat 0.1338 G. van

het additieproduct 0.0536 G. trinitrobenzol bevatte. De theorie eischt voor een product, uit één mol van elk der beide componenten bestaande, 0.0566 G., zoodat de samenstelling 1 op 1 mol is ¹⁾).

Na deze uitweiding ga ik over tot de beschrijving der nitroproducten.

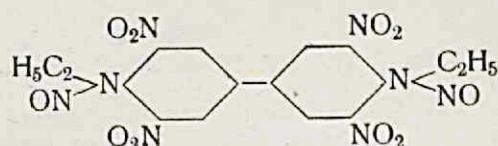
3.3'-dinitrotetra-aethylbenzidine.

Door inwerking van natriumnitriet op een oplossing van tetra-aethylbenzidine in verdund zoutzuur, ontstaat een bij 88° smeltend dinitrotetra-aethylbenzidine, zooals MICHLER en PATTINSON ²⁾ aangeven. Deze verbinding vormt zich niet zoo gemakkelijk als de corresponderende methylverbinding. Ik verkreeg de beste uitkomsten als ik zooveel natriumnitriet toevoegde, dat een troebeling ontstond. Vervolgens laat men staan, totdat zich een eenigszins weke massa heeft gevormd, die spoedig hard en donkerrood wordt. Zij wordt dan afgezogen en uit azijnzuur of alcohol omgekristalliseerd. Dat de nitrogroepen 3.3'. geplaatst zijn blijkt hieruit, dat het mogelijk is het lichaam door verder nitreeren en vervolgens behandelen met phenol over te voeren in een product, dat identiek bleek met synthetisch verkregen tetranitrodiaethylbenzidine.

¹⁾ Een dergelijk additieproduct verkreeg ik ook uit dimethylbenzidine, in den vorm van zwarte kristalletjes, die bij 114° smelten. Het bestaat uit gelijke moleculen der componenten.

²⁾ B. 14, 2161 (1881).

3.3'.5.5'-tetranitrobiphenyl-4.4'-diaethyldinitrosamine.



2 G. dinitrotetra-aethylbenzidine loste ik op in 20 c.M³. verdund salpeterzuur S.G. 1.30. De oplossing kleurt zich rood en weldra ontstaat een troebeling en slaat, terwijl de vloeistof warm wordt en er nitreuze dampen ontwijken, een geel gekleurd product neer, dat uit azijnzuur omgekristalliseerd bij 195° smelt, onder ontleding. Het vormt bijzonder fraaie, vrij groote, breede naalden van een goudgele kleur. Analysen gaven deze uitkomsten:

0.2007 G. stof leverden 0.2966 G. CO₂ en 0.0574 G. H₂O.

0.1808 " " " 36 c.M³. stikstof bij 13.5° en 747 m.M.

gevonden: berekend voor C₁₆H₁₄N₈O₁₀:

C	40.3 %	C	40.17 %
H	3.2	H	2.9
N	23.1	N	23.4

De nitrosogroepen in dit lichaam zijn veel vaster gebonden dan in de overeenkomstige methylverbinding, die niet zonder ontleding met azijnzuur gekookt kan worden. Tegenover mierenzuur gedraagt het zich evenwel op overeenkomstige wijze als het methylderivaat. Het lost er n.l. bij verhitting eerst met gele kleur in op, maar zoodra de kookhitte bereikt is, ontstaat een troebeling en een geelrood praecipitaat wordt gevormd. Dit is

3.3'.5.5'-tetranitrodiaethylbenzidine.

Ik kristalliseerde het uit methylsalicylaat om, waaruit het in kleine kristalletjes te voorschijn komt, die bij 235°

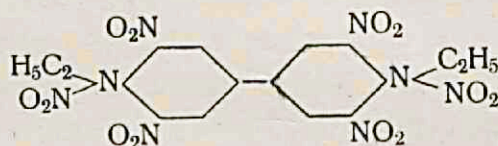
zich beginnen donker te kleuren en ten slotte bij 248° ontleden.

De stikstofbepaling gaf tot resultaat:

0.1837 G. stof leverden 31.6 c.M³. stikstof bij 17.5° en 767 m.M.

gevonden:	berekend voor $C_{16}H_{16}N_8O_8$:
N 20.16 %	20.0 %

3.3'.5.5'-tetranitrobiphenyl-4.4'-diaethyldinitramine.



Door behandeling met rookend salpeterzuur gaan al deze stoffen over in een lichtgeel getinte verbinding, die in lange naalden uit het salpeterzuur kristalliseert. Het smelt-punt van dit product, dat tetranitrobiphenyldiaethyldinitramine is, ligt bij 230° (onder ontleding).

De stikstofbepaling leverde het volgende resultaat:

0.1979 G. stof gaven 36.6 c.M³. stikstof bij 11° en 757 m.M.

gevonden:	berekend voor $C_{16}H_{14}N_8O_{12}$:
N 21.9 %	21.9 %

Door koken met phenol of methylsalicylaat wordt de stof weder in tetranitrodiaethylbenzidine overgevoerd.

HOOFDSTUK VIII.

EENIGE TETRANITROALKYLBENZIDINEN.

In dit laatste hoofdstuk zal ik nog een aantal lichamen beschrijven, die ik synthetisch verkregen heb uit den tetranitrobiphenolaethylaether, door hierop verschillende monoalkylaminen in alkohol te laten inwerken.

Bovengenoemde aether werd in toegesmolten buizen in een waterbad met de aminen verhit gedurende 12 uren.

De inhoud verwerkte ik daarna op de gewone wijze.

3.3'.5.5'.-tetranitrodipropylbenzidine.

Het product, uit methylsalicylaat omgekristalliseerd, vormt donkerroode kristalletjes, die bij 202° smelten.

De stikstofbepaling gaf:

0.1893 G. stof leverden 30.6 c.M³. stikstof bij 19.5° en 764 m.M.

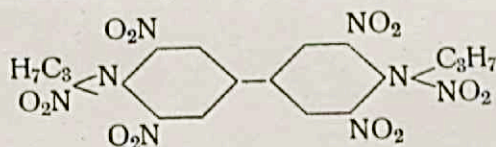
gevonden:

N 18.64 %

ber. voor C₁₈H₂₀N₆O₈:

18.7 %

3.3'.5.5'.-tetranitrobiphenyl-4.4'.-dipropyldinitramine.



Door het vorige product in rookend salpeterzuur op te lossen, de donker getinte oplossing even te koken, totdat

ze geel gekleurd was en vervolgens voorzichtig met water te verdunnen, ontstond een zeer lichtgeel getint eind-product, dat in doorschijnende schubjes uit geconcentreerd salpeterzuur kristalliseert. Het ontleedt explosief bij 213° .

De stikstofanalyse gaf:

0.1308 G. stof leverden 23.4 c.M ³ . stikstof bij 18.5° en 771 m.M.	
gevonden:	ber. voor $C_{18}H_{18}N_8O_{12}$:
N 20.9 %	20.8 %

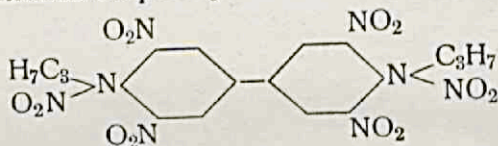
3.3'.5.5'.-tetranitrodiisopropylbenzidine.

Deze verbinding bestaat uit donkerrood gekleurde naaldjes, die bij ongeveer 250° ontleden. Uit methylsalicylaat laat zich de stof bijzonder goed omkristalliseeren.

De stikstofbepaling gaf:

0.1824 G. stof leverden 29.8 c.M ³ . stikstof bij 19° en 764 m.M.	
gevonden:	ber. voor $C_{18}H_{20}N_6O_8$:
N 18.8 %	18.7 %

3.3'.5.5'.-tetranitrobiphenyl-4.4'.-diisopropyldinitramine.



Dit product ontstaat gemakkelijk uit het vorige, door dit met rookend salpeterzuur te behandelen; het lost hierin op met een roode kleur, die, na verscheidene uren staan en zelfs na zachte verwarming van de vloeistof, niet verdwijnt; eerst na eenigen tijd koken slaat zij in geel om. Bij voorzichtige toevoeging van water kristalliseert het eindproduct in zeer lichtgeel getinte kristallen uit, die met alcohol werden uitgewasschen.

Daarentegen lost het tetranitrodiisopropylbenzidine in reëel salpeterzuur bij gewone temperatuur kleurloos op en bij toevoeging van water slaat het eindproduct dadelijk vrijwel kleurloos neer. Het ontleedt bij ongeveer 209° .

De stikstofbepaling gaf:

0.1898 G. stof leverden 33.9 c.M³. stikstof bij 17° en 768 m.M.

gevonden:		ber. voor $C_{18}H_{18}N_8O_{12}$:
N	20.8 %	20.8 %

3.3'.5.5'.-tetranitrodiisobutylbenzidine.

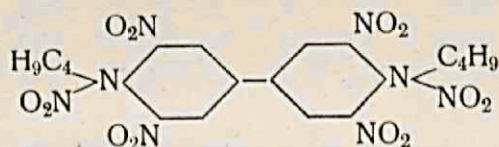
Ik verkreeg deze stof in prachtige, dieproode kristallen, die een zeer scherp smeltpunt vertoonen bij 194° . Uit aethylbenzoaat laat zij zich fraai omkristalliseeren.

De stikstofbepaling gaf:

0.2013 G. stof leverden 30.9 c.M³. stikstof bij $21^{\circ}.5$ en 766 m.M.

gevonden:		ber. voor $C_{20}H_{24}N_6O_8$:
N	17.6 %	17.6 %

3.3'.5.5'.-tetranitrobiphenyl-4.4'.-diisobutyldinitramine.



Door rookend salpeterzuur gaat het vorige product zeer gemakkelijk in het eindproduct over; uit het kokende zuur kristalliseert het bij bekoeling in fraaie, bijna kleurloze schubjes. Het smelt onder ontleding bij ongeveer 205° .

De stikstofbepaling gaf:

0.1902 G. stof leverden 31.8 c.M³. stikstof bij $17^{\circ}.5$ en 772 m.M.

gevonden:		ber. voor $C_{20}H_{22}N_8O_{12}$.
N	19.7 %	19.8 %

G. v. R.

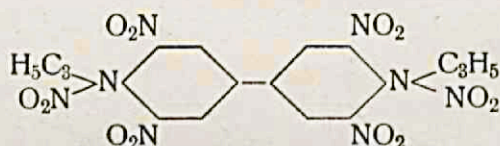
3.3'.5.5'.-tetranitrodiallylbenzidine.

Deze verbinding verkreeg ik als een oranje kristalpoeder, dat bij 205° ontleedde. Het bleek dan ook niet mogelijk, het uit kokend methylsalicylaat of phenol om te kristalliseeren, daar de kookpunten van deze vloeistoffen hooger liggen. Indien men echter er voor zorg draagt, dat de temperatuur 200° niet overschrijdt, zijn de genoemde stoffen zeer goed als omkristallisatiemiddel te gebruiken. Ik heb het product in zeer fraaie oranjegele naalden verkregen.

De stikstofbepaling gaf:

0.1957 G. stof leverden 31.6 c.M ^s . stikstof bij 19° en 765 m.M.	
gevonden:	ber. voor $C_{18}H_{18}N_6O_8$:
N 18.7 %	18.9 %

3.3'.5.5'.-tetranitrobiphenyl-4.4'.-diallyldinitramine.



Dit product ontstaat niet zeer gemakkelijk uit het voorgaande door de behandeling met rookend salpeterzuur, want in de koude lost het met roode kleur er in op en deze kleur verdwijnt zelfs na langen tijd staan niet. Met water slaat wel een geel gekleurde verbinding neer, maar deze veranderde reeds door warmen alkohol in een bruine harsmassa. Door met rookend salpeterzuur te koken verdwijnt wel is waar de roode kleur en gaat de oplossing in een geel gekleurde over, maar door toevoeging van water

slaat dan ook een hooggele verbinding neer, die in kouden alkohol oplosbaar en blijkbaar niet het gewenschte eind-product is.

Ik nam dan ook nu weer mijn toevlucht tot reëel salpeterzuur. Hierin lost de stof met roode kleur op, maar reeds zeer spoedig wordt de vloeistof lichtgeel. Voorzichtig voegde ik nu ijs toe, waardoor een bijna kleurloos product werd neergeslagen, dat geen smeltpunt vertoonde, maar bij ongeveer 100° onder gasontwikkeling diep geel werd.

De stikstofbepaling gaf:

0.2058 G. stof leverden 36.5 c.M^3 . stikstof bij 15° en 770 m.M.	
gevonden:	ber. voor $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_{12}$:
N 20.95 %	20.9 %

Ten slotte merk ik op, dat al de hier beschreven eind-producten, met uitzondering van het laatste, door koken met phenol weder in de corresponderende genitreerde dialkylbenzidinen overgaan.

SAMENVATTING.

De uitkomsten, bij de in dit proefschrift beschreven experimenten verkregen, kunnen aldus worden samengevat:

1. Het is mij gelukt, de structuur van het bij de nitreering van dimethylaniline ontstaande tetranitrotetramethylbenzidine op te helderen en aan te toonen, dat de nitro-groepen daarin ten opzichte van de alkylaminogroep de orthoplaatsen innemen.

2. Tevens is een methode uitgewerkt om allerlei andere tetranitrodialkylbenzidinen synthetisch te bereiden.

3. De op deze wijze verkregen producten heb ik, tegelijk met hunne eindnitratieproducten, beschreven.

4. Een aantal nitro-derivaten van *di*- en *tetra*-methyl- en aethylbenzidine zijn door mij bereid en beschreven geworden.

5. Eenige nitro-derivaten van *di*- en tetramethylbenzidine heb ik gereduceerd.

6. Van deze reductieproducten zijn een aantal diazokleurstoffen verkregen door koppelen aan daarvoor in aanmerking komende naphthaline-derivaten of aan diazoverbindingen.

18271

STELLINGEN.

I.

De formules, door KAUFLEER voor benzidine en naphthaline gegeven, verdienen de voorkeur boven de algemeen gebruikelijke. B. 40, 3250 (1907).

II.

De theorie van KARRER, nopens het mechanisme der koppeling van diazoniumzouten met aminen, phenolen en phenolaethers, verdient de voorkeur boven die van KURT MEYER. B. 48, 1398 (1915).

III.

Het is twijfelachtig, of er een chemisch actieve modificatie van stikstof bestaat.

IV.

Ten onrechte beweert HINSBERG, dat het gele en kleurlooze thiosalicylzuur chemische isomeren zijn. B. 43, 651 (1910).

V.

Uit de proeven van O. LUMMER volgt overtuigend, dat koolstof in vloeibaren toestand is verkregen.

VI.

Het is niet bewezen, dat α -kaneelzuur een lactide is van β -phenylhydracrylzuur. Versl. Kon. Acad. v. Wetensch. 24, 573 (1915).

VII.

De experimenten, door JÄNECKE uitgevoerd ter bepaling van overgangspunten in zouten en metalen, verdienen weinig vertrouwen. Zeitschr. f. phys. Chemie 90, 257 (1915).

VIII.

Het ontstaan van de zwavel op Sicilië (Girgenti en Caltanissetta) wordt door KRÜMER en EWALD op aannemelijke wijze verklaard.

IX.

Het vaststellen van een absolute „hardheids”schaal voor Röntgenstralen is noodzakelijk om een eind te maken aan de thans heerschende willekeur.

X.

Bij de beschrijving van nieuwe stoffen behoort ook de smaak als eigenschap vermeld te worden.

XI.

Voor de caffeïne-bepaling biedt het gebruik van den dompel-refractometer in de meeste gevallen slechts twijfelachtige voordeelen boven de gebruikelijke gewicht-analytische methode. Chem. Weekbl. 12, 938 (1915).

XII.

Het verdient geen aanbeveling, de structuur van de carbonyl- en carboxylgroep aan te duiden op de wijze, als CLARKE dit doet. Soc. 97, 420 (1910).

XIII.

Voor het verschijnsel der intramoleculaire atoomverschuiving is geen verklaring gegeven.

XIV.

Er bestaat behoefte aan de oprichting van een centrale inrichting, waar **alle** chemische verbindingen verzameld worden en het is wenschelijk, 's-Gravenhage als zetel daarvoor te kiezen.



