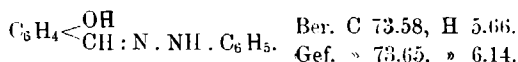


Alkohol kurze Zeit kocht. Die Trennung beider Reactionsproducte ist in der Dissertation von Hrn. Sand angegeben.

Das Salicylaldehydrazon — rein weisse¹⁾, am Licht sich schwach röthende, in Alkalien mit hellgelber Farbe lösliche Nadeln vom Schmp. 143—144° — gab bei der Analyse:



Salicyliden-*p*-amidodiphenylamin und *p*-Nitrophenylhydrazin

liefern in analoger Weise neben *p*-Amidodiphenylamin Salicyl-*p*-nitrophenylaldehydrazon. Letzteres bildet, je nachdem es sich in der Hitze oder Kälte ausscheidet, orange- oder ziegel-rothe Nadeln vom Schmp. 223°, welche sich leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Benzol lösen.

Alkalien nehmen die Verbindung mit tiefrother Farbe auf.

Salicyliden-*p*-amidoditolylamin und Phenylhydrazin erzeugen Salicylphenylaldehydrazon (Schmp. 143—144°) und *p*-Amiditolylamin (Schmp. 63—64°).

Die Untersuchungen über Nitrosoalphylye werden fortgesetzt.

Zürich. Analyt.-chemisches Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

251. Eug. Bamberger und Fred Tschirner: Zur Oxydation des Anilins.

[Vorläufige Mittheilung von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 13. Juni.)

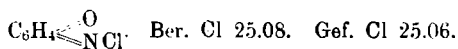
Die zahlreichen auf chemischem Wege dargestellten Oxydationsproducte des Anilins — Azobenzol, Benzochinon, Dianilidochinonanilid, Indulin, Anilinschwarz etc. — sind sämtlich Producte eines mehr oder minder tiefgreifenden, oxydativen Eingriffs und offenbar Umwandlungsformen einfacherer Stoffe, welche als erste Oxydationsphasen anzusehen, als solche bisher aber nicht isolirt worden sind. Andeutungen, wie man zu denselben gelangen kann, ergaben sich mir bei näherer Verfolgung einiger, vor vielen Jahren gemachter Beobachtungen über das Verhalten des Anilins gegen verschiedene Oxydationsmittel.

¹⁾ Nicht gelbe, wie E. Fischer (diese Berichte 17, 575) und Rössing (diese Berichte 17, 3004) angeben.

Ich hatte mich damals überzeugt, dass eine Lösung von freier unterchloriger Säure auf diese Base in anderer Weise einwirkt, als eine solche von Chlorkalk. In der Hoffnung, den Oxydationsverlauf in neue Bahnen lenken zu können, nahm ich jene halbvergessenen Versuche in Gemeinschaft mit Hrn. Fred Tschirner in neuerer Zeit wieder auf. Wenngleich unsere Untersuchung noch nach verschiedenen Richtungen der Erweiterung und Vertiefung bedarf, so glauben wir doch, die bisher erzielten Resultate schon jetzt mittheilen zu dürfen.

Man erhält aus Anilin und unterchloriger Säure neben sehr viel schwarzem Theer, Azobenzol und anderen Körpern Paramidophenol¹⁾. Obwohl wir es nicht in chemisch reinem Zustande (mit dem Schmelzpunkt 185°) abzuscheiden vermochten, kann seine Identität doch mit Bestimmtheit behauptet werden, denn die aus Anilin isolirte, in Soda unlösliche, in Aetzkalken und Säuren lösliche Base zeigte sämtliche charakteristische Reactionen des *p*-Amidophenols in unzweideutiger Weise. Ein Zweifel ist um so weniger möglich, als wir mit dieser Substanz zugleich eine zweite auffanden, welche erfahrungsgemäss sehr leicht aus *p*-Amidophenol und unterchloriger Säure entsteht und daher eine weitere Garantie für das Vorhandensein des ersteren darbietet: Benzochinonchlorimid, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{N} \end{smallmatrix} Cl$. Die Reindarstellung desselben bot nicht die geringsten Schwierigkeiten.

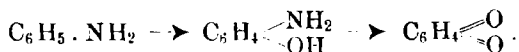
Hellgelbe, leicht mit Dampf flüchtige, bei 84.5° schmelzende Nadeln, welche nach unterchloriger Säure und zugleich nach Chinon riechen und mit Phenol blaues Indophenol liefern.



Es ist gewissermaassen die Dauerform, in welcher sich das äusserst empfindliche, rasch vergängliche und daher nur in sehr geringen Mengen auf oxydativem Wege entstehende Paramidophenol erhalten kann.

¹⁾ Prud'homme erwähnt beiläufig in einer Abhandlung »directe Umwandlung von Anilin in Nitrobenzol« (Bull. soc. chim. [3] 7, 621–623), dass aus Anilin und Wasserstoffsuperoxyd neben anderen Substanzen auch *p*-Amidophenol entstehe. Ich vermisste aber in der Originalabhandlung jeglichen einigermaassen sicheren Nachweis dieses Körpers. Da dieser Nachweis sich auf die Angabe beschränkt, dass die Oxydationsflüssigkeit »sich nach kurzer Zeit färbt und mit Ammoniak und Eisenchlorid die charakteristischen violetten und rothen Färbungen des *p*-Amidophenols giebt«, so wandte ich mich brieflich um Auskunft an Hrn. Prud'homme, welcher so liebenswürdig war, mir mitzuthellen, »dass er selbst die Bildung von *p*-Amidophenol aus Anilin und Wasserstoffsuperoxyd nicht behaupten könne, da er es nicht isolirt und nur durch Färbungen (FeCl₃, NH₃) charakterisirt habe«.

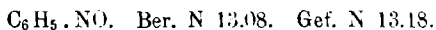
Durch diesen Thatbestand dürfte der Mechanismus der allbekannten Chinonbildung enträthelt sein: Anilin wird zu Benzochinon, indem es die Zwischenstufe des *p*-Amidophenols durchläuft:



Offenbar ist aber auch das Amidophenol nicht die erste Etappe auf diesem Oxydationswege, sondern durch Umlagerung aus zunächst erzeugtem β -Phenylhydroxylamin hervorgegangen:



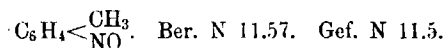
Wir oxydirten daher Anilin unter den verschiedenartigsten Bedingungen, durchsuchten jedesmal die Reactionsproducte nach Phenylhydroxylamin und haben dasselbe schliesslich auch aufgefunden — zwar nicht als solches (dazu dürfte nach bisherigen Erfahrungen wenig Aussicht sein), wohl aber, was im Effect gleichbedeutend ist, als Nitrosobenzol¹⁾. Indem wir Anilin in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von wenig Formaldehyd²⁾ mit zweckmässig bemessenen Mengen Kaliumpermanganat behandelten, gelang es unschwer, Nitrosobenzol im Zustand tadelloser Reinheit abzuscheiden.



Die bislang erzielte Ausbeute ist zwar nicht gross, immerhin erhielten wir aus 4 g Anilin fast 0.6 g des reinen Präparats vom Schmp. 67—68°. Die übrigen Oxydationsproducte müssen noch untersucht werden.

Durch Anwendung analoger Versuchsbedingungen liess sich Paratoluidin in Paranitrosotoluol (Schmp. 48.5°) überführen.

Analyse des Nitrosotoluols:



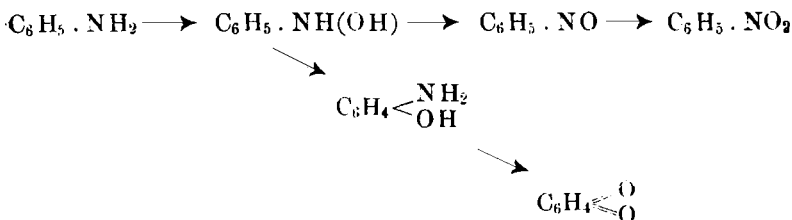
Wenn man sich der von Bamberger und Meimberg³⁾ festgestellten Thatsache erinnert, dass Anilin durch Kaliumpermanganat

¹⁾ Ich habe schon vor vielen Jahren die Umwandlung von Anilin in Nitrosobenzol angestrebt, vgl. diese Berichte 26, 496.

²⁾ Die Rolle, welche der Formaldehyd spielt, gedenken wir später zu erörtern.

³⁾ Diese Berichte 26, 495; vgl. auch Prud'homme, der unabhängig von den Genannten denselben Effect mittels Wasserstoffsperoxyd erzielte.

in Nitrobenzol umgewandelt wird, so sieht man, dass die geradlinige Oxydationsreihe jetzt lückenlos ¹⁾ vorliegt:



und man sieht ferner, dass der Oxydationsverlauf bei den Basen im Wesentlichen derselbe ist wie bei den Alkoholen: ein typisches Wasserstoffatom nach dem andern wird durch Hydroxyl ersetzt.

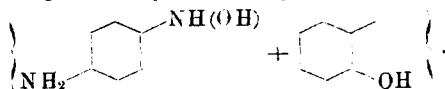
Das Paramidophenol — als Isomerisationsproduct des Phenylhydroxylamins — zweigt von der geraden Oxydationslinie ab und giebt Anlass zur Bildung andersartiger Producte (Benzochinon und wohl noch anderer Körper).

Durch schrittweise Reduction gelangt man, wie ich früher¹⁾ zeigte, vom Nitrobenzol über das Nitrosobenzol und das Phenylhydroxylamin zum Anilin; durch Wahl geeigneter Reductionsmittel liessen sich alle einzelnen Glieder dieser Reduktionsreihe fixiren²⁾. Unsere heute mitgetheilte Oxydationsserie bedeutet die Umkehrung jener Reductionen:

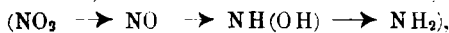


Es wurde bereits angeführt, dass sich unter den Producten der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Anilin neben Azobenzol, Paramidophenol und Chinonchlorimid noch weitere Stoffe befinden. Einer von diesen dürfte für die Theorie gewisser Farbstoffsynthesen einige Bedeutung besitzen. Auch er entsteht, wie das *p*-Amido-

¹⁾ Nur das Phenylhydroxylamin fehlt: obwohl an seiner intermediären Bildung aus Anilin nach Obigem kaum mehr gezweifelt werden kann, werden wir bemüht sein, dieselbe auf noch directerem Wege nachzuweisen. — Ich glaube, dass bei vielen Farbstoffsynthesen, welche mittels aromatischer Aminbasen ausgeführt werden, Hydroxylamine als erste Oxydationsstufe auftreten, z. B. bei der Bildung der Indophenole aus *p*-Diaminen und Phenoleu



²⁾ Diese Berichte 27, 1550. Dieser Reduktionsverlauf,

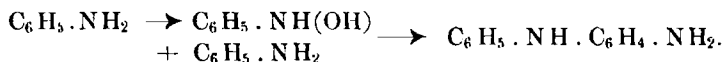


ist kürzlich durch Haber (Zeitschr. f. Elektroch. 1898, Heft 22) auch auf elektrolytischem Wege nachgewiesen worden.

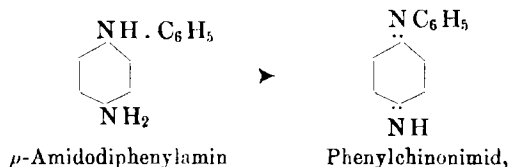
phenol, in sehr spärlicher Ausbeute — eine von vornherein zu erwartende Thatsache, wenn man seine grosse Empfindlichkeit gegen Oxydationsmittel berücksichtigt, welche die Anhäufung nennenswerther Mengen geradezu ausschliesst; wir waren überrascht, demselben auf dem Wege der Oxydation überhaupt zu begegnen. Das Reactionsproduct, von dem wir sprechen, ist das Paraamidodiphenylamin ¹⁾, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

Es liess sich bisher ebenso wenig wie das *p*-Amidophenol im Zustand chemischer Reinheit (mit dem Schmp. 75°) abscheiden, aber das von uns isolirte, schwerlösliche Sulfat und ebenso die aus demselben in Freiheit gesetzte Base zeigte die typischen *p*-Amidodiphenylaminreactionen in so überzeugender Weise, dass uns ein Zweifel an der Natur der Substanz kaum zulässig erscheint.

Dieses Oxydationsproduct lässt sich zwanglos in die oben entwickelte Reihe eingliedern. Da sich nämlich nach Bamberger und Lagutt ²⁾ aus Phenylhydroxylamin und Anilin (neben *o*-Amidodiphenylamin u. A.) Paraamidodiphenylamin bildet, so wird dasselbe in der Weise bei der Oxydation des Anilins entstehen, dass sich ein Theil des letzteren zu Phenylhydroxylamin oxydirt und sich dieses alsdann mit noch unverändertem Anilin vereinigt:



Mit der Auffindung des *p*-Amidodiphenylamins dürfte auch die Entstehungsart des aus Anilin ³⁾ mittels Permanganat erhältlichen Phenylchinonimids experimentell aufgeklärt sein:



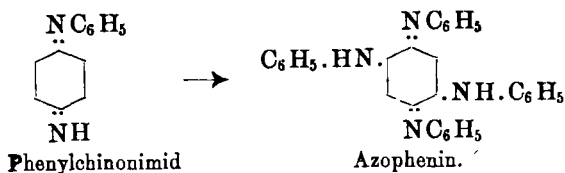
und vermuthlich auch diejenige des Vorläufers der Induline, des Azophenins, welches ja nach den bekannten Untersuchungen von Otto

¹⁾ Es hat den Anschein, als ob neben diesem auch Orthoamidodiphenylamin entsteht. Bestimmtes können wir darüber noch nicht sagen.

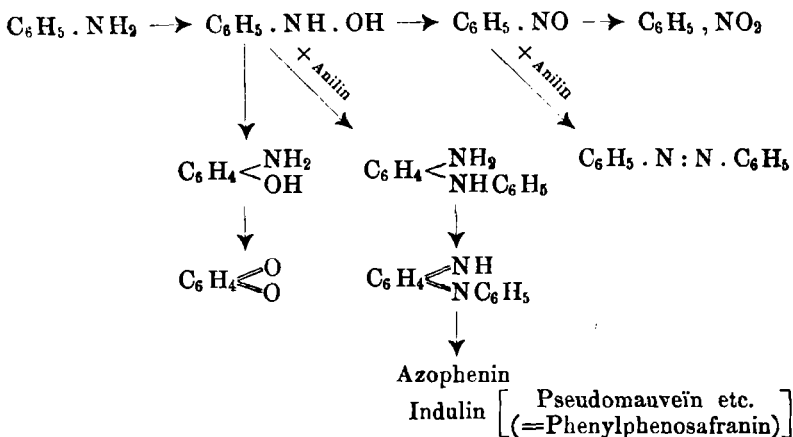
²⁾ Vgl. die in diesem Hefte der »Berichte« (pag. 1500) befindliche Mittheilung.

³⁾ Caro, Verhandl. der Gesellsch. Deutscher Naturforscher und Aerzte zu Frankfurt a. M., 1896, p. 119. Das Phenylchinonimid wurde zwar von Caro nicht isolirt, seine Anwesenheit unter den Oxydationsproducten des Anilins aber überzeugend, u. A. dadurch nachgewiesen, dass die Oxydationsflüssigkeit durch Reductionsmittel (Ferrohydroxyd) *p*-Amidodiphenylamin lieferte. Durch Oxydation des letzteren wurde Phenylchinonimid regenerirt.

Fischer und Hepp ein dem Phenylchinonimid nahestehendes und zum gleichen Typus gehöriges Chinonderivat ist:

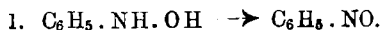


Die nun vervollständigte Reihe der Oxydationsproducte des Anilins stellt etwa folgendes Bild ¹⁾ dar:



Ob die Abzweigung dieser vom Anilin ausgehenden Geraden, welche zum Phenylchinonimid und zu den Indulinen führt, zugleich auch den Weg zum Emeraldin und Anilinschwarz bedeutet, müssen weitere Untersuchungen lehren.

¹⁾ Die genetischen Beziehungen obiger Körper gelten natürlich nur für bestimmte Oxydationsbedingungen. Dass sich unter den Oxydationsproducten des Anilins häufig zwar Azo-, seltener aber Azoxy-Benzol (welches sich glatt aus Phenylhydroxylamin und Nitrosobenzol bildet, vgl. diese Berichte 30, 2278) gefunden hat, dürfte auf die enorme Oxydationsgeschwindigkeit des Phenylhydroxylamins zurückzuführen sein; dasselbe geht so rasch in Nitrosobenzol über, dass dieses in der Regel kein Phenylhydroxylamin vorfindet, mit welchem es sich zu Azoxybenzol vereinigen könnte. Es handelt sich hier wohl um eine Geschwindigkeitsconcurrentz der Reactionen:



Das Nitrosobenzol kann sich weiterhin mit noch unverändertem Anilin zu Azobenzol vereinigen, vgl. diese Berichte 26, 496.

Von solchen ist auch die Einbeziehung anderer, in obigem Diagramm fehlender Substanzen zu erwarten.

Die Untersuchungen über Oxydation organischer Basen werden im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

252. Jakob Kunz: Ueber Einwirkung von Stickoxyden auf Quecksilberalphyle.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Auf Veranlassung von Prof. Bamberger, welcher unlängst¹⁾ die eigenthümliche Einwirkung der Oxyde des Stickstoffs auf das Quecksilberdiphenyl entdeckt hat, wurden einige analoge Verbindungen in gleicher Richtung untersucht; nachstehend die Resultate, welche die allgemeinere Gültigkeit der beim Quecksilberdiphenyl beobachteten Reactionen¹⁾ darthun.

1. Verhalten des *p*-Ditolylquecksilbers.

a) Gegen N_2O_3 .

Eine auf -6° abgekühlte Lösung von 3.82 g der Quecksilberverbindung in 100 ccm Chloroform wurde direct mit 16.5 g einer kalten 10-procentigen Lösung von N_2O_3 in demselben Lösungsmittel vereinigt. Der fast momentan gebildete, weisse, krystallinische Niederschlag wurde nach einigem Stehen in der Kälte abgesaugt und mit Chloroform und Wasser gewaschen.

Der Rückstand, aus Toluol umkrystallisirt, weisse Krystallschüppchen, unscharf bei $186-187^\circ$ schmelzend, erwies sich als Quecksilber-*p*-tolynitrat. Eine Probe desselben, mit warmer verdünnter Natronlauge aufgenommen, wurde durch Zusatz von verdünnter Salzsäure in das entsprechende Chlorid übergeführt: Schmp. $232-233^\circ$.

Die beiden Flüssigkeiten, welche das ursprüngliche Filtrat bildeten, die farblose wässrige Schicht und die grüne Chloroformlösung, wurden von einander getrennt. Die wässrige Schicht enthielt *p*-Tolyl-diazoniumnitrat, erkannt durch Verwandlung in *p*-Toluolazo- β -naphtol. Schmp. $133-134^\circ$.

Die grüne, mit Calciumchlorid getrocknete Chloroformlösung wurde durch Destillation auf 5 ccm eingeengt, wobei der Destillationsrückstand zu farblosen Krystallen grösstentheils erstarrte, welche, von einer grünen Flüssigkeit durch Filtration getrennt, unverändertes Ausgangsmaterial darstellten.

¹⁾ Bamberger, diese Berichte 30, 506.