

Ueber eine neue, bei ca. 166° schmelzende zweibasische Säure der Pyrrol-Reihe $C_{10}H_{13}O_4N$, aus Dekandion(4.7)-disäure (Dilävulin-säure) hoffe ich, bald Näheres mittheilen zu können, ebenso über die der Oktandion-(4.7)-säure (1) entsprechende Pyrrolsäure. Die Umwandlung der γ -Ketonsäuren in Furan- und Thiophen-Derivate soll ebenfalls in Angriff genommen werden.

Herrn stud. A. Saager danke ich für seine eifrige Mitwirkung bei dieser Arbeit bestens.

Stuttgart, April 1901.

195. E. Börnstein: Ueber die Oxydation des Anilins¹⁾.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Verfassers.)

(Eingegangen am 22. April 1901.)

Von der Zeit seiner Entdeckung an bis heute hat das Anilin sich immer wieder als brauchbares Material für Versuche mit oxydirenden Agentien erwiesen. Dieselben lassen sich ihren Ergebnissen nach — wenn man von der Fuchainschmelze absieht, deren Erfolg nur auf der Anwesenheit verunreinigender homologer Basen beruht — alle von dem gemeinsamen Gesichtspunkte aus betrachten, dass die wasserstoffentziehende, resp. sauerstoffzuführende Wirkung der Reagentien sich an der freien Amido-Gruppe geltend macht. Auf diese Weise entstehen Azo-, Azoxy-, Nitroso-, Nitro-Benzol, Phenylhydroxylamin, Amidophenol, schliesslich Chinon; nur der Vorgang bei der Anilinschwarzbildung ist noch unaufgeklärt.

Einen anderen Weg, der früher schon bei der Oxydation des *p*-Toluidins beobachtet worden ist (vergl. die folgende Abhandlung), schlägt die Reaction ein, die von den Superoxyden des Bleis und Mangans auf neutrale wässrige Anilinsalzlösungen ausgeübt wird. Denn hierbei erstreckt sich die oxydirende Wirkung unter Schonung der Amidogruppe auf zwei andere, in der 1:4-Stellung zu einander befindliche Wasserstoffatome des Phenylrestes, indem sie hier den chinonartigen Charakter des Moleküls hervorruft. Zwar gelingt es nicht, das so als primär entstanden zu denkende Amidochinon selbst zu isoliren, vielmehr bildet sich durch Condensation desselben im Zustande der Entstehung mit noch zwei Molekülen unveränderten Anilins das vorher noch nicht bekannte Amidodiphenylchinon-diimid, $NH_2.C_6H_3(NC_6H_5)_2$.

¹⁾ Die Hauptergebnisse dieser Arbeit wurden schon auf der Versammlung der deutschen Naturforscher und Aerzte zu Düsseldorf 1898 mitgetheilt: vergl. Verhandlungen II, 1, pag. 110.

Bei intensiverem Verlauf der Reaction, wie er bei Anwendung concentrirterer Lösungen vor sich geht, wirken gleich vier Moleküle Anilin auf das zunächst entstandene Amidochinon ein, sodass nicht nur die zwei Sauerstoffatome, sondern auch die Amidogruppe und das in *p*-Stellung zu ihr befindliche Wasserstoffatom des Benzolkerns durch Anilinreste verdrängt werden. So entsteht das Azophenin $C_6H_2(NH.C_6H_5)_2(NC_6H_5)_2$ als zweites Reactionsproduct neben dem ersten.

Der enge genetische Zusammenhang der beiden aus dieser Reaction hervorgehenden Verbindungen liess sich auch dadurch auf directem Wege nachweisen, dass es gelang, in einfacher Weise die eine in die andere überzuführen. In der That braucht man nur das Amidochinonimid in überschüssigem Anilin unter Zusatz von ein wenig salzaurem Anilin oder Chlorzink kurze Zeit zu kochen, um die Bildung von Azophenin nachweisen zu können.

V e r s u c h e.

Oxydation mit Bleisuperoxyd.

Trägt man in eine wässrige Lösung von Anilinsalz bei gewöhnlicher Temperatur unter dauerndem Röhren, am besten vermittelst einer mechanisch bewegten Vorrichtung, Bleisuperoxyd langsam in kleinen Mengen ein, so färbt sich die Flüssigkeit schon durch die erste Portion des Oxydationsmittels blaugrün, bei weiterem Zusatz geht die Farbe durch ein schwärzliches Braun in ein tiefes Roth über das sich dann nicht mehr ändert. Die Oxydationsprodukte setzen sich zusammen mit den Bleiverbindungen in Form eines röthlichen bis braunen, dunklen Schlammes zu Boden, und zugleich entwickelt sich ein deutlicher Isonitril-Geruch. Letzterer, der von nicht isolirbaren Spuren von Nebenproducten herröhrt, lässt sich durch sehr langsames Eintragen des Oxydationsmittels und Kühlhalten der Lösung sehr verringern, aber nicht ganz unterdrücken; wenn er in der Reactionsflüssigkeit nur noch ganz schwach merklich ist, tritt er beim Trocknen des abfiltrirten Bleischlamms wieder zweifellos deutlich hervor.

Als Ausgangsmaterial lässt sich das Chlorhydrat des Anilins sowohl wie das Sulfat mit wesentlich gleichem Erfolge anwenden, doch ist in beiden Fällen auf völlige Neutralität der Lösung (gegen Tropäolin) mit Sorgfalt zu achten.

Als Oxydationsmittel ist sowohl das trockne käufliche, als auch das frisch in Pastenform hergestellte hydratische Bleisuperoxyd wirksam, wegen der grösseren Reactionsfähigkeit und besseren Ausnutzung aber empfiehlt sich die Anwendung des Letzteren. Durch Destillation einer abgewogenen Durchschnittsprobe mit Salzsäure, Auffangen des

freien Chlors in Jodkalium und Titration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat wurde der Gehalt des Reagens an wirksamem Sauerstoff jedesmal vorher festgestellt.

Durch Bestimmung des unveränderten Anilins in den wässrigen Filtraten und des noch disponibel gebliebenen Sauerstoffs in den extrahirten Bleischlämmen lässt sich der Verlauf der einzelnen Operationen nachträglich beurtheilen, aber trotz zahlreicher Versuche und möglichster Abänderung aller Verhältnisse erwies sich die Ausbeute stets als unsicher und meist als gering, offenbar von besonderen, schwer controllirbaren Bedingungen abhängig. Feststellen liess sich vor allem, dass die Vermeidung äusserer Wärmezufuhr sowie des zu raschen Eintragens des Superoxyds, welches auch temperatursteigernd wirkt, von Vortheil ist. Dagegen beeinträchtigt starke Verdünnung die Ausbeute. Die Bildung des Azophenins tritt sogar überhaupt nur innerhalb bestimmter Concentrationsgrenzen mit Sicherheit ein, die etwa zwischen dem fünffachen und dem zehnfachen Gewicht Wasser gegenüber dem angewandten Anilin-Chlorhydrat liegen. Die beste Ausbeute an dem Chinonimidkörper, bis zu 20—25 p.Ct. vom Gewichte des Anilinsalzes, kam bei etwa 20—25-facher Verdünnung zu Stande.

An Bleisuperoxyd — auf die Formel PbO_2 berechnet — wurde das anderthalb- bis zweifache Gewicht des vorhandenen Anilinsalzes verbraucht.

Zur Gewinnung der Oxydationsproducte überlässt man nach dem Eintragen des Bleisuperoxyds die Flüssigkeit einige Zeit sich selbst und filtrirt dann die fuchsinrothe wässrige Lösung von dem auf dem Gefäßboden angesammelten Bleischlamm. Der in Ersterer enthaltene Farbstoff lässt sich leicht isoliren, wenn man dieselbe mit etwas Thierkohle kocht, die ihn völlig aufnimmt und diese dann nach dem Trocknen mit absolutem Alkohol siedend extrahirt. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung hinterbleibt eine dunkelrothe halbfeste Masse, die ein Chlorhydrat darstellt, in saurer Lösung von Zinkstaub dauernd entfärbt wird, sonst aber keine charakteristische Reaction aufweist.

Etwas Azobenzol liess sich durch Behandeln der Reactionsmasse mit Wasserdampf in Form von gelben Krystallnadeln vom Schmp. 67° isoliren.

Den getrockneten und zerriebenen Bleischlamm erschöpf't man, am besten in einem continuirlich wirkenden Extractions-Apparat, mit Benzol und versetzt die concentrirte, tief braunrothe, benzolische Lösung mit Petroläther so lange noch etwas gefällt wird. Wenn die dadurch reichlich abgeschiedenen, schwärzlichen Schmieren sich vollständig abgesetzt haben, filtrirt man und engt die nun schön roth gefärbte Flüssigkeit so weit als möglich ein. Der dickflüssige Rück-

stand, der nach einem Stehen in einem flachen Gefäss sich häufig schon von Krystallen durchsetzt zeigt, wird nun mit viel 96-procentigem Alkohol gekocht, welcher eventl. noch unkrystallisirbare Reste und alles vorhandene Azophenin ungelöst zurücklässt.

Aus der eingeengten alkoholischen Lösung krystallisiert beim Erkalten das Amidodiphenylchinondiimid in schwärzlich rothen Wärzchen. Dieselben pflegen noch nicht frei von schwarzpulverigen Verunreinigungen zu sein, deren Beseitigung vielmehr noch mehrfache Krystallisationen aus Methyl- und Aethyl-Alkohol erforderlich macht. Rascher wird dieses Ziel durch einmaliges Behandeln mit Aether erreicht, der die rothe Substanz leicht aufnimmt und das schwarze Pulver ungelöst lässt.

Der vom Alkohol nicht aufgenommene Rückstand kann am besten durch Umkrystallisiren aus siedendem Toluol gereinigt werden. Dabei wird das dunkelbraune Pulver unter Rücklassung ungelöster schwarzer Verunreinigungen zu einer rothen Flüssigkeit gelöst, aus der beim Erkalten die bekannten gelbrothen Blättchen des Azophenins sich ausscheiden. Der Schmelzpunkt derselben wurde bei 246° liegend gefunden, während frühere Beobachter 236 — 237° angeben; den letzteren zeigte mir auch ein aus Nitrosodiphenylamin nach der früheren Methode dargestelltes und aus Xylool umkrystallisiertes Präparat; dennoch ist es nicht zweifelhaft, dass dieselbe Substanz vorliegt und der niedrigere Schmelzpunkt auf das Vorhandensein irgend einer nicht leicht zu entfernenden Beimengung zurückzuführen ist. Die Verbindung zeigte die charakteristische Fluorindireaktion: eine Probe, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, löst sich darin mit rother Farbe, die beim Erhitzen zum Kochen in blau übergeht; wird dann abgekühlt und mit Wasser verdünnt, so entsteht eine klare indigoblaue Lösung mit starker rother Fluorescenz. Auch die Analyse bestätigte das Vorhandensein von Azophenin:

0.1361 gr Sbst.: 0.4096 gr CO₂, 0.0740 gr H₂O. — 0.1260 gr Sbst.: 13.5 ccm N (15.8°, 762 mm).

C₃₀H₂₄N₄. Ber. C 81.82, H 5.45, N 12.72.
Gef. » 82.07, » 6.04, » 12.51.

Oxydation mit Mangansuperoxyd.

Die Oxydation von Anilin-Chlorhydrat in verdünnter wässriger Lösung mit Mangan-Superoxyd in Pastenform, wie es durch Erwärmen einer concentrirten Lösung von Kalium-Permanaganat mit der zur Reduction nöthigen Menge Alkohol, Filtriren und Auswaschen des entstandenen Niederschlages erhalten wird, ergab — dieses Mal ohne Färbung der Lösung — einen braunen Manganschlamm, aus dem bei analoger Behandlung, wie sie oben für den Bleischlamm angegeben ist, ebenfalls nachweisbare Mengen der beiden Oxydationsproducte

gewonnen werden konnten. Doch führt die Verwendung dieses Oxydationsmittels weder bezüglich der Ausbeute, noch der Reinheit der Producte zu besseren Ergebnissen als die des Bleisuperoxyds.

Amidodiphenylchinondiimid, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NC}_6\text{H}_5)_2$.

Im Zustande völliger Reinheit krystallisiert das rothe Oxydationsproduct in oft sternförmig vereinigten, dünnen Prismen von einer schwach blaustrichigen, stumpf rothen Farbe, am schönsten beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung in schwach verdünntem Aceton oder einem Gemisch von 1 Gew.-Th. Aceton mit 2 Gew.-Th. 96-procentigem Alkohol. Die Verbindung schmilzt bei 167° , löst sich sehr leicht in Benzol, Essigester, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton und Aether, schwer in Aethyl-, noch schwerer in Methyl-Alkohol. Ihre nahen Beziehungen zum Azophenin documentiren sich darin, dass sie eine ganz analoge Reaction mit concentrirter Schwefelsäure giebt: eine rothe Lösung, die bei Siedetemperatur ihre Farbe in violettes Blau ändert, beim Verdünnen mit Wasser unter Erhaltung der blauen Farbe eine rothe Fluorescenz zeigt. Gegen verdünnte Säuren ist dieser Körper äusserst empfindlich, sowohl Mineralsäuren, als auch Essigsäure zersetzen ihn sehr rasch unter Bildung schwarzer, schmieriger Producte. Selbst der Versuch, durch Erwärmen mit Essigsäure-Anhydrid und entwässertem Natrium-Aacetat zu einem Acetyl derivat zu gelangen, führte nur zur Bildung schwarzer Schmieren.

Die Analyse der Verbindung ergab auf die Formel $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_n$ stimmende Zahlen:

0.2177 g Sbst.: 0.6297 g CO_2 , 0.1116 g H_2O . — 0.1360 g Sbst.: 0.3935 g CO_2 , 0.0750 g H_2O . — 0.1738 g Sbst.: 22.6 ccm N (20° , 758.8 mm).

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_n$. Ber. C 79.12, H 5.49, N 15.38.

Gef. » 78.88, 79.27, » 5.69, 6.13, » 15.12.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger in Essigester ergab:

0.3991 g Sbst.: in 21.8909 g Lösungsmittel, Siedepunktserhöhung 0.135° , woraus sich die Molekulargrösse zu 284.9 g berechnet, während $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_3$ 273 verlangt.

Der Versuch, durch Einwirkung alkoholischer Mineralsäuren eine der Phenylimidgruppen abzuspalten, nach der Methode, die sich beim Azophenin¹⁾, sowie der »Barsilowsky'schen Base«²⁾ bewährt hat, scheiterte bei dieser der letztgenannten Base sonst in ihrem Aussehen und Verhalten durchaus ähnlichen Verbindung an ihrer geringeren Beständigkeit gegen saure Reagentien; ebenso bot die Reduction, wie unten gezeigt, Schwierigkeiten. Auch ein Versuch, die Verbindung oder ihr Reductionsproduct synthetisch zu erhalten, indem

¹⁾ O. Fischer und Hepp, diese Berichte 20, 2483 [1887].

²⁾ A. G. Green, diese Berichte 26, 2775 [1893].

man Nitrohydrochinon durch Erhitzen mit Anilin in Dianilidonitrobenzol umzusetzen suchte, welches dann der Reduction zu unterwerfen wäre, scheiterte an dem Umstände, dass hier gleich vier Anilinreste in das Nitrohydrochinon eintreten, dabei eine späterhin zu beschreibende, schön krystallisirende Verbindung bildend. Schliesslich stützte die einfache Ueberführung in Azophenin die angenommene Formel in genügendem Maasse.

Die Versuche zur Reduction des rothen Oxydationsproductes verliefen zunächst vielfach ergebnisslos, weil die Verbindung durch saure Reductionsmittel zerstört wird, alkalische aber, wie Natriumamalgam oder metallisches Natrium in alkoholischer Lösung, ohne Einwirkung bleiben; Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak in alkoholischer Lösung brachte zwar Entfärbung hervor, doch oxydierte sich die Flüssigkeit an der Luft sofort wieder. Doch führte folgender Weg zur Gewinnung eines Reductionsproductes: Die Substanz wurde mit starkem alkoholischem Ammoniak übergossen, Schwefelwasserstoff bis zur Lösung und Entfärbung eingeleitet, dann die gelbliche Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Schwefelammonium filtrirt und unter Durchleiten eines Leuchtgasstromes durch den Apparat und gleichzeitiger Druckverminderung durch die Luftpumpe aus schwach erwärmtem Wasserbade abdestillirt. Dabei gingen Schwefelammonium und Alkohol über, und ein gelber Syrup blieb zurück, der nach dem Erkalten im Leuchtgasstrome in wenig Benzol aufgenommen wurde. Dabei blieben kleine Mengen amorpher grauer Flocken ungelöst. Durch Zusatz von wenig Petrol-Aether wurde noch mehr dieser Flocken gefällt, dann filtrirt und die klare Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Petrol-Aether versetzt, worauf nach kurzer Zeit aus glänzenden Nadelchen bestehende, kleine, weisse Warzen sich abschieden. Diese müssen rasch filtrirt, mit Petrol-Aether gewaschen und getrocknet werden, weil sie in feuchtem Zustande sich leicht unter Verschmierung gelb färben. Nach erneutem Lösen in Benzol und Zusatz von Petrol-Aether bis zur beginnenden Trübung schied sich der Körper in den gleichen Formen und mit dem schon vorher gefundenen Schmelzpunkt 83° aus. Dennoch gelang es nicht, bei der Analyse zu richtigen Zahlen zu kommen, vielmehr führten zwei getrennt dargestellte Portionen der Substanz zu einem Ueberschuss an Kohlenstoff und einem Mangel an Stickstoff, welcher Fehler wohl nur auf eine Verunreinigung der Verbindung mit etwas Schwefel zurückgeführt werden kann.

0.1490 g Sbst.: 0.4416 g CO_2 , 0.0980 g H_2O . — 0.1526 g Sbst.: 0.4528 g CO_2 , 0.0882 g H_2O . — 0.1010 g Sbst.: 11.96 ccm N (18° , 762 mm). — 0.1062 g Sbst.: 12.54 ccm N (21° , 764.5 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3$. Ber. C 78.54, H 6.18, N 15.27.
Gef. « 80.83, 80.98, » 7.30, 6.05, » 14.80, 14.76.

Durch Kochen dieses Reductionsproductes mit Essigsäure-Anhydrid, worin es leicht löslich ist, entsteht ein in weissen kleinen Rosetten ausfallendes Acetyl-derivat, das aus verdünntem Alkohol in sechseckigen farblosen Blättchen vom Schmp. 170—171° krystallisiert. Dieselben lösen sich leicht in absolutem Alkohol, Essigester, Benzol, Aceton, Chloroform, schwerer in Eisessig und Methylalkohol, und wenig in Aether. Bei der Stickstoffbestimmung gab dieser Körper die von der Formel $C_6H_3(NH.C_2H_3O)(NH.C_6H_5)_2$ verlangte Zahl: 0.0972 g Sbst.: 10.47 ccm N (21°, 759.8 mm).

$C_{20}H_{19}N_3O$. Ber. N 13.25. Gef. N. 13.46.

Zur Umwandlung des Amidodiphenylchinonimids in Azophenin wird ein Gewichtstheil der rothen Verbindung mit 5 Th. Anilin und 1 Th. salzaurem Anilin, an dessen Stelle auch eine kleine Menge frisch geschmolzenes und gepulvertes Chlorzink treten kann, einige Minuten zum Sieden erhitzt, wobei die vorher tiefrothe Flüssigkeit sich violet färbt; nach dem Erkalten setzt man zu der dicken Flüssigkeit verdünnte Essigsäure, erwärmt und filtrirt, wobei eine dickflüssige, schwarze, allmählich krystallinisch erstarrende Masse zurückbleibt. Diese, mit 96-prozentigem Alkohol ausgekocht und dann aus Toluol oder Xylol umkrystallisiert, gab die rothen Blättchen, die sich sowohl durch ihren Schmelzpunkt, als auch die Schwefelsäure-Reaction und die Oxydation zu Fluorindin durch Kochen mit Quecksilberoxyd in Nitrobenzol als Azophenin erkennen liessen.

Bei dieser Arbeit hatte ich mich der sorgsamen und gewissenhaften Unterstützung zuerst des Herrn Dr. Georg Büttner, dann des Herrn Dr. Ernst Ziegler zu erfreuen.

Berlin, im April 1901.

196. E. Börnstein: Ueber die Oxydation des *p*-Toluidins.

(Eingegangen am 22. April 1901.)

[Mittheilung aus dem Laboratorium des Verfassers.]

Im Jahre 1880 fand W. H. Perkin¹⁾, dass *p*-Toluidin durch die Einwirkung von Kaliumbichromat auf die wässrige Lösung seines Sulfats in zwei verschiedene Verbindungen umgewandelt wird, denen er die Formeln $C_{21}H_{21}N_3$ und $C_{28}H_{27}N_3$ und die Namen »Tri-*p*-toluyltriamin« resp. Tolytri-*p*-toluyltriamin beilegte. Er beschrieb Eigenschaften und Verhalten der beiden roth gefärbten und schön krystallisirenden, basischen Verbindungen ausführlich, gab insbesondere auch an, dass in concentrirter Schwefelsäure die erstere mit blauer,

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 37, 546; diese Berichte 13, 1874 [1880].