

416. Ernst Erdmann:  
Oxydationsproducte des *p*-Phenylendiamins.

(I. Mittheilung.)

[Aus dem Universitätslaboratorium für angewandte Chemie in Halle a. S.]

(Eingegangen am 30. Juni 1904.)

Vor 15 Jahren habe ich die Beobachtung gemacht, dass durch Oxydation von *p*-Phenylendiamin schon in der Kälte dunkle Farbstoffe entstehen, welche sich, auf der Faser erzeugt, namentlich zum Färben von Haaren eignen<sup>1)</sup>. Seit jener Zeit hat das Verfahren, mit *p*-Phenylendiaminlösungen und Wasserstoffsuperoxyd braune und schwarze Oxydationsfarben zu erzeugen, in der Pelzfärberei Eingang gefunden: es wird heutzutage in umfangreichem Maasse angewandt.

Das wissenschaftliche Studium der Oxydationsproducte des *p*-Phenylendiamins nahm ich vor vielen Jahren schon in Angriff, einerseits weil dieses aromatische Diamin als Mottersubstanz wichtiger Farbstoffklassen ein hohes Interesse bot, andererseits weil ich in jenem Studium den Schlüssel vermuthete zu den merkwürdigen physiologischen Eigenschaften der Base.

Durch anderweitige Arbeiten vielfach in Anspruch genommen, habe ich über die Ergebnisse meiner Versuche bisher nichts veröffentlicht; auch sind sie noch unvollständig und lückenhaft. Gleichwohl möchte ich jetzt Einiges wenigstens darüber mittheilen, da von anderen Seiten dasselbe Gebiet betreten oder nahe gestreift ist<sup>2)</sup> und da jetzt ein Körper, nach welchem ich lange gefahndet habe, ohne dass es mir gelang, ihn in Substanz zu isoliren, — das Chinondiimid — durch die schöne Arbeit von Willstätter<sup>3)</sup> bekannt geworden ist.

Die Oxydation des *p*-Phenylendiamins verläuft betreffs der Endproducte verschieden, je nach Art und Anwendung des Oxydationsmittels. In dieser ersten Mittheilung will ich die Einwirkung kalter Kaliumpermanganatlösung erörtern.

1. Oxydation von *p*-Phenylendiamin mit Kaliumpermanganat.

Zur Verwendung gelangte für alle beschriebenen Versuche ein völlig farbloses *p*-Phenylendiamin, welches im Vacuum destillirt war

<sup>1)</sup> D. R.-P. No. 47349 vom 26. October 1888: siehe auch Zeitschr. für angew. Chem. 1895, 424. Das Patent ist seiner Zeit aus äusseren Gründen auf den Namen meines Bruders H. Erdmann genommen, dann auf mich übertragen worden.

<sup>2)</sup> Bamberger und Hübner, diese Berichte 36, 3827 [1903]; R. Willstätter und E. Mayor, daselbst 37, 1494 [1904]; Sitzungsber. der mathem.-phys. Klasse der Kgl. Bayer. Akadem. d. Wissensch. 34, 59 [1904].

<sup>3)</sup> l. c.

(Sdp.  $150^{\circ}$  bei 11 mm Druck), den Schmp.  $140^{\circ}$  zeigte und durch die Elementaranalyse als chemisch rein erwiesen worden war. Die Kaliumpermanganatlösung war in der Regel etwa 1-procentig, ihr genauer Gehalt wurde durch Titrirung mit Oxalsäure ermittelt.

Lässt man eine solche Lösung zu einer *p*-Phenylendiaminlösung fließen, so findet bereits in der Kälte augenblickliche Entfärbung statt. Das Molekül des *p*-Phenylendiamins wird aufgespalten; der Stickstoff geht bei fortschreitender Oxydation bei weitem zum grössten Theil in Ammoniak über, ein kleiner Theil desselben wird aber in Blausäure verwandelt.

Was zunächst die Menge des gebildeten Ammoniaks anbetrifft, so wächst sie mit der Menge des hinzugefügten Kaliumpermanganates bis zu etwa 91 pCt. der theoretisch möglichen Menge. Die folgenden Versuche geben hierfür den näheren Nachweis.

Zu jedem Versuch wurden 1.3415 g *p*-Phenylendiamin ( $\frac{1}{80}$  Mol.), gelöst in 100 ccm Wasser, verwandt. Die Permanganatlösung enthielt 0.948 pCt.  $\text{KMnO}_4$ . Sie lief unter beständigem Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur in die wässrige Lösung der Base ein. Die violette Färbung verschwindet sofort, bis etwa 1100 ccm eingelaufen sind, dann geht die Oxydation langsamer von statten, aber erst bei 1600 ccm bleibt die Rothfärbung dauernd bestehen. Zur Bestimmung des Ammoniaks wurde etwas Kalilauge hinzugefügt, in vorgelegte Normalsalzsäure abdestillirt und das Destillat unter Benutzung von Methylorange als Indicator titirt.

Angewandt auf 1.3415 g <i>p</i> -Phenylendiamin Cubikcentimeter $\text{KMnO}_4$ -Lösung	Gefunden $\text{NH}_3$	In Procenten der theoretischen Menge (0.4232 g $\text{NH}_3$ )
630	0.275	65.0
870	0.298	70.4
1050	0.351	82.9
1400	0.365	86.2
1600	0.384	90.8
1670	0.3877	91.6

Die letzten Antheile des Ammoniaks gehen übrigens nur langsam über und scheinen sich erst während der Destillation abzuspalten.

Andere flüchtige Basen als Ammoniak konnten im Destillate nicht nachgewiesen werden; insonderheit ergab die wiederholte Prüfung, ob in einem Stadium der Oxydation in der Flüssigkeit Hydroxylamin nachzuweisen sei, ein negatives Resultat.

Die Blausäurebildung macht sich schon durch den Geruch bemerkbar, wenn etwa die Hälfte der zu vollständiger Oxydation erforderlichen Menge Kaliumpermanganatlösung in die Lösung des *p*-Phenylendiamins eingeflossen ist, namentlich nach dem Ansäuern;

Kupfersulfatpapier, welches mit Guajakharzlösung befeuchtet und in den die oxydirte Lösung enthaltenden Kolben eingeführt wird, bläut sich intensiv. Der qualitative Nachweis, dass es sich um Cyanwasserstoffsäure und nicht etwa um Dicyan handelte, wurde durch folgenden Versuch erbracht.

Eine wässrige Lösung von 1.3 g *p*-Phenylendiamin wurde in einem Kolben mit 640 ccm 1-procentiger Kaliumpermanganatlösung versetzt. Durch die Flüssigkeit wurde ein Luftstrom gesaugt, welcher dann eine mit alkalischer Pikrinsäurelösung beschickte Flasche passirte<sup>1)</sup>. Es entstand keine Röthung und Trübung, wie dies der Fall ist bei cyanhaltigem Gas, z. B. Leuchtgas. Wurde der Kolbeninhalt aber mit Salzsäure angesäuert und der durchgesaugte Luftstrom durch Kalilauge geleitet, so gab diese nach Zusatz von Eisenvitriol und Eisenchlorid, Erwärmen und Ansäuern die Berliner-Blaureaction. Ebenso konnte die Blausäure nach dem Abdestilliren nachgewiesen werden.

Ihre quantitative Bestimmung erfolgte durch Fällung als Cyansilber. Diese Fällung wurde bei einem Versuche (No. 1) direct nach dem Ansäuern mit Salpetersäure ausgeführt; da aber beim Stehen in Folge der Anwesenheit organischer Substanz leicht Silberreduction eintritt, so wurde in den anderen Fällen die Blausäure nach Zusatz von Weinsäure abdestillirt und das Destillat in einer mit Silbernitrat beschickten Vorlage aufgefangen. Wenn die übergehenden Tropfen mit Guajak-Kupfersulfatpapier keine Bläuung mehr gaben, wurde das Destillat mit Salpetersäure schwach angesäuert, das Cyansilber abfiltrirt und auf gewogenem Filter bei 105° bis zur Gewichtconstanz getrocknet. Auf die Menge der entstehenden Blausäure sind Verdünnung und andere Nebenumstände in der Ausführungsart der Oxydation von Einfluss.

Einige quantitative Bestimmungen sind in nachstehender Uebersicht gegeben.

No.	<i>p</i> Phenylendiamin g	Per- manganat g	Wasser	Eisessig g	CN Ag g	Cyanwasserstoff- säure	
						gefunden	in Procenten des <i>p</i> Phenylendiamins
1	1.35	8.8	980	—	0.0600	0.0121	0.90
2	1.3413	7.6	1000	3	0.0660	0.0133	0.99
3	1.3413	7.6	900	—	0.0412	0.0089	0.66
4	8.8430	50.0	1760	20	0.1274	0.0257	0.29
5	5.3652	30.3	3700	12	0.2170	0.0437	0.81

Bei Versuch 2, 4 und 5 wurde durch allmähliche Zugabe von verdünntem Eisessig während des Einlaufens der Permanganatlösung

<sup>1)</sup> Kunz-Krause, Zeitschr. für angew. Chem. 1901, 655.

dafür gesorgt, dass die Oxydation in fast neutraler Lösung vor sich ging.

Dass das erhaltene Cyansilber rein war, wurde wiederholt durch die Analyse bestätigt.

0.1274 g Sbst. lieferten 0.1016 g Silber, während sich 0.1026 g berechnen.

Unter günstigen Bedingungen, die vielleicht noch günstiger gestaltet werden können, etwa durch weitere Fortsetzung der Oxydation, bildet sich, wie Versuch 2 zeigt, so viel Cyanwasserstoffsäure, als rund 1 pCt. des angewandten Diamins entspricht oder 2 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Wenn demnach auch die Bildung von Blausäure aus *p*-Phenylendiamin quantitativ nicht bedeutend ist, so lässt sich bei ihrer enormen Giftigkeit doch die Möglichkeit nicht verkennen, dass sie zur Erklärung der toxikologischen Wirkungen des Diamins mit heranzuziehen sein möchte. Es ist mir gelungen, im Thierkörper den nämlichen Zerfall des *p*-Phenylendiamins unter reichlicher Ammoniakbildung nachzuweisen, welcher mit Kaliumpermanganat so leicht eintritt. Auch gab mir das Blut mit *p*-Phenylendiamin vergifteter Thiere in wiederholten Fällen eine schwache Bläuung von Guajak-Kupfersulfat-Papier, was zwar für sich allein noch kein sicherer Beweis für die Gegenwart von Blausäure ist, eine solche aber doch recht wahrscheinlich macht, wenn man die sicher erwiesene Bildung von Blausäure bei der kalten Oxydation ausserhalb des Organismus mit in Betracht zieht. Die Möglichkeit, dass die Giftwirkung des *p*-Phenylendiamins theilweise auf Blausäure zurückzuführen ist, scheint mir zu bestehen, es ist indessen bei dem complicirten Bilde der Vergiftung mit *p*-Phenylendiamin, welches in stärkeren Dosen ein ausgesprochenes Krampfgift ist, für eine solche Annahme vorläufig noch alle Reserve geboten<sup>1)</sup>.

Hinsichtlich der chemischen Erklärung der Bildung von Cyanwasserstoffsäure aus *p*-Phenylendiamin sei kurz darauf hingewiesen, dass als Zwischenproduct vielleicht die Bildung von Isonitrosomalonsäure anzunehmen ist, welche nach Hantzsch in Kohlendioxyd, Cyanwasserstoffsäure und Wasser zerfällt<sup>2)</sup>.

Oxydirt man 5.36 g *p*-Phenylendiamin mit 3200 ccm einprocentiger Permanganatlösung, säuert mit Salzsäure schwach an und dampft zur Trockne, so lässt sich mit Alkohol ein Substanzgemisch ausziehen, welches nach Verdunsten des Alkohols beim Erhitzen Blausäure entwickelt.

<sup>1)</sup> Eine bezügliche pharmakologische Untersuchung, die ich gemeinsam mit Professor E. Vahlen unternommen habe, werden wir an anderer Stelle veröffentlichen.

<sup>2)</sup> Hantzsch, Ann. d. Chem. 222, 65, cf. V. Meyer und A. Müller, diese Berichte 16, 608 [1883].

Uebrigens beginnt Blausäure bei der Oxydation von *p*-Phenylendiamin bereits aufzutreten, wenn erst sehr wenig Permanganatlösung zugefügt ist.

1.34 g des Diamins wurden in 100 ccm Wasser gelöst. Nach Zugabe von 21 ccm einprocentiger Kaliumpermanganatlösung wurde die erste schwache Reaction auf Blausäure mit Guajak-Kupfersulfat-Papier erhalten, bei Zusatz von 60 ccm war die Reaction sehr deutlich, bei Zusatz von 123 ccm derjenigen Menge, welche ungefähr einem Atom oxydirenden Sauerstoffs auf 1 Mol. *p*-Phenylendiamin entspricht, trat bereits soviel Blausäure auf, dass sie durch Berliner Blau nachgewiesen werden konnte.

Ausser den genannten Producten tritt bei der Oxydation Oxalsäure auf, welche in alkalischer Lösung von kalter Permanganatlösung bekanntlich nicht weiter oxydirt wird. Essigsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Oxydirt man bis zur bleibenden Röthung und dampft ein, so besteht der Rückstand neben etwas Oxalsäure im Wesentlichen aus kohlensaurem Kalium. Kohlendioxyd und Ammoniak sind die Hauptproducte der Oxydation von *p*-Phenylendiamin mit Kaliumpermanganat.

Die Hauptreaction verläuft hier also nach der Gleichung



während Oxalsäure und Blausäure nur in untergeordneter Menge auftreten.

#### 417. R. Pschorr und C. Massaciu: Ueber die Constitution des Thebenins.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. Juni 1904.)

Vor einiger Zeit gelang es Pschorr, Jäckel und Fecht<sup>1)</sup>, den Dimethyläther des Apomorphins zu einer Dimethoxyphenanthrencarbonsäure abzubauen. Dadurch war, entgegen der früheren Vermuthung, der Nachweis erbracht, dass im Apomorphin nicht ein Oxazirring, sondern ein sauerstofffreier, stickstoffhaltiger Ring, wahrscheinlich ein Pyridinring, enthalten ist.

Vom gleichen Gesichtspunkt ausgehend, konnten wir nunmehr aus einem Derivat des Thebaïns, aus dem Thebenin, eine Trimethoxyphenanthrencarbonsäure darstellen, was in gleicher Weise

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 4379 [1902].