

20. F. Kehrman und G. Roy: Über das blaue Oxydationsprodukt des Diphenylamins.

(Eingegangen am 2. Dezember 1921.)

Im Anschluß an eine an anderer Stelle mitgeteilte kleine Untersuchung einiger Imoniumsalze des Tetramethyl- und Tetraäthyl-benzidins haben wir es für angezeigt gehalten, noch einige ergänzende Versuche über die Oxydation des Diphenylamins in konz.-schwefelsaurer Lösung durch Salpetersäure anzustellen. Wie Kehrman und Micewitz früher¹⁾ mitteilten, entsteht hierbei das intensiv violettblaue Imoniumsalz des *N,N'*-Diphenyl-benzidins, welches nach diesen Autoren die Ursache der Blaufärbung des Diphenylamins durch saure Oxydationsmittel ist.

Da, wie wir vor kurzem zu bemerken²⁾ die Gelegenheit hatten, es nach der Replik Wielands³⁾ den Anschein haben könnte, als sei die Frage noch nicht entschieden, so teilen wir nachträglich noch einige Versuche mit, denen die nötige Beweiskraft wohl kaum wird abgesprochen werden können.

I. Oxydation des Diphenylamins durch Kaliumnitrat in schwefelsaurer Lösung von etwa 60%: 0.2 g Diphenylamin wurden in 19 g reiner konz. Schwefelsäure kalt gelöst und dann vorsichtig mit etwa 10 g Wasser unter Abkühlung verdünnt. Dann wurden 0.1 g Kaliumnitrat allmählich in Anteilen zugesetzt, wobei sich die Lösung unter Gasentwicklung intensiv blau färbt. Sobald die Intensität der Farbe nicht weiter zunimmt, gießt man unter Eiskühlung in 200 ccm Wasser, wodurch man eine klare blaue Lösung erhält, in der nur einige Flocken schwimmen. Setzt man nun unter Schütteln etwas Zinkstaub hinzu, so entfärbt sich die Flüssigkeit völlig unter Ausscheidung grüner Flocken, die aus dem Chinhydron-Salz des *N,N'*-Diphenyl-benzidins bestehen. Sie werden abfiltriert, in etwa 30 ccm Eisessig gelöst, etwas Zinkstaub und ein Tropfen Salzsäure hinzugefügt und erwärmt, bis eine helle, etwas bräunlich gefärbte Lösung entstanden ist. Auf Zusatz von genügend Wasser zum Filtrat fallen hellgraue Flocken aus. Sie werden abfiltriert und zusammen mit dem letzten Filter-Rückstand mit Benzol ausgezogen. Die stark konzentrierte Benzol-Lösung ließ 0.12 g glänzende hellgraue Blättchen von *N,N'*-Diphenyl-benzidin vom Schmp. 234—235° auskrystallisieren.

¹⁾ B. 45, 2641 [1912].

²⁾ Helv. chim. acta 4, 949 [1921].

³⁾ B. 46, 3296 und 3304 [1913].

II. Oxydation in konz.-schwefelsaurer Lösung: 0.2 g Diphenylamin wurden in 30 g reiner konz. Schwefelsäure kalt gelöst und unter Abkühlung mit 7 g Wasser vorsichtig vermischt, wodurch eine Lösung von etwa 80% H_2SO_4 erhalten wird und dann durch vorsichtigen Zusatz von ungefähr 0.2 g KNO_3 völlig oxydiert. Vor der Verdünnung der etwa 25° warmen Lösung durch Eis und Wasser muß man so lange Luft durch dieselbe blasen, bis keine nitrosen Gase mehr entweichen und der Geruch nach ihnen nicht mehr wahrgenommen wird. Anderenfalls erhält man aus den unten angegebenen Gründen ein sehr unreines, braungefärbtes Produkt. Nun wird mit Eis und Wasser auf 200 ccm verdünnt, mit Zinkstaub reduziert und im übrigen wie oben angegeben verfahren. Die Ausbeute betrug immerhin noch 0.08 g Diphenyl-benzidin.

III. Oxydation in stark schwefelsaurer Lösung mit Mangansuperoxyd: 0.5 g Diphenylamin, gelöst in 40 g reiner konz. Schwefelsäure, wurden mit 10 g Wasser vermischt, abgekühlt, und mit kleinen Mengen Mangansuperoxyd versetzt, bis die blauviolette Farbe sich nicht weiter vertieft. Hierauf wurde mit Eis auf 300 ccm verdünnt und die blaue Lösung mit Zinkstaub bis zur Entfärbung der Flüssigkeit versetzt, wodurch das grüne Chinhydron-Sulfat in Flocken ausfiel. Diese wurden nach dem Abfiltrieren in Eisessig heiß gelöst, mit Zinkstaub entfärbt, mit Wasser gefällt und der getrocknete Niederschlag mit kochendem Benzol ausgezogen. Dieses hinterließ 0.31 g recht reines Diphenyl-benzidin = 62% der Theorie.

Ein unter analogen Bedingungen ausgeführter Oxydations-Versuch mit Bleisuperoxyd lieferte zwar eine blaue, aber keine violettblaue Lösung und nur einige Milligramm Benzidin, wahrscheinlich, weil die Bedingungen der Operation nicht gut getroffen waren.

Schließlich hat sich auch herausgestellt, warum die mit Kaliumnitrat oxydierten, intensiv blauen, schwefelsauren Lösungen sich so häufig beim Verdünnen mit Eiswasser unter Bildung eines von grün bis braun variierenden Niederschlags fast völlig entfärben. Die Ursache davon ist die Gegenwart der durch Reduktion der Salpetersäure gebildeten Salpetrigsäure, welche in der konzentriert schwefelsauren Lösung als Nitrosylsulfat gebunden, durch Zusatz von Wasser frei wird und nun reduzierende und zum Teil nitrosierende Wirkung auf das blaue Diphenyl-benzidin-Imonium ausübt. Der nachstehend beschriebene kleine Versuch läßt darüber keinen Zweifel bestehen.

IV. Einwirkung der salpetrigen Säure auf Diphenylbenzidin-Imoniumsalz: 0.1 g Diphenyl-benzidin wurde in 80-proz. schwefelsaurer Lösung mit MnO_2 bis zur Violettfärbung

oxydiert. Auf Zusatz von 0.2 g festem NaNO_2 keine Veränderung. Wenn man nun vorsichtig mit Eis versetzte, begann bei einer Konzentration der Schwefelsäure von ungefähr 40% eine Entwicklung von NO_2 unter Bildung grüner, sich schnell bräunlich färbender Flocken, während sich die blaue Lösung entfärbte. Die Flocken lösten sich nach dem Abfiltrieren größtenteils in Benzol, welches während des Verdunstens orangefarbene Krystalle, jedenfalls nitroisiertes Diphenyl-benzidin¹⁾ absetzte.

Lausanne, den 26. November 1921, Organ. Lab. d. Universität.

21. Max Bergmann, Herbert Schotte und Wolfgang Lechinsky: Über die ungesättigten Reduktionsprodukte der Zuckerarten und ihre Umwandlungen, III.: Über 2-Desoxyglucose (Gluco-desose)²⁾.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie in Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 26. November 1921.)

Der Wunsch, die Entstehung und Spaltung der natürlichen Polysaccharide zu begreifen, zwingt zu einer Vertiefung unserer mangelhaften Kenntnisse über den Mechanismus der Glucosid-Bildung im allgemeinen. Die Beobachtungen der letzten Jahre haben gezeigt, daß die Bildung der Glucoside, wenigstens wenn man sie nach den unvollkommenen Methoden des Laboratoriums erzwingen will, erstaunlich verwickelt verläuft, und daß dabei recht verschiedene Anteile des einzelnen Zuckermoleküls zur Beteiligung an der Reaktion veranlaßt werden³⁾. So ergibt sich fast von selbst das Bedürfnis, einzelne Strukturelemente des Zuckermoleküls herauszugreifen und ihren Einfluß auf den Ablauf glucosidischer Reaktionen zu studieren. Dies geschieht vorerst noch am besten so, daß man diese Gruppen aus dem Zuckermolekül entfernt und das Restmolekül dann den üblichen Bedingungen der Glucosidierung und Glucosid-Spaltung unterwirft.

Solche Überlegungen und andere Gründe, von denen weiter unten die Rede sein wird, haben uns veranlaßt, Verfahren zur Darstellung eines Traubenzuckers zu suchen, der dadurch modifiziert ist, daß ihm das am Kohlenstoffatom 2 befindliche Hy-

¹⁾ I. c., S. 2651.

²⁾ Frühere Mitteilungen: B. 54, 440 und 1564 [1921].

³⁾ Das gilt nicht für die kürzlich beschriebene glatte Bildung von Glucosiden aus den Glucal-oxyden. Vorerst ist aber der Anwendungsbereich der Methode noch recht beschränkt; vgl. B. 54, 1564 [1921].