

Peroxyd ausfallen soll, wird im Vakuum bei 40—50° eingeeengt. Das zurückbleibende gelbe Öl wird mit 40 ccm Äther aufgenommen und mit ätherischer Salzsäure gefällt. Man filtriert vom ausfallenden Chlorhydrat ab, schüttelt das Filtrat mit Soda-Lösung und Wasser durch und läßt nach dem Trocknen mit Natriumsulfat freiwillig verdunsten. Den zurückbleibenden Krystallbrei verreibt man mit wenig Alkohol und saugt ab (Ausbeute 3 g). Nach 5-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt das Triphenyl-methan bei 92°. Misch-Schmp. gab keine Depression.

Der mit Salzsäure gefällte Niederschlag wurde mit Soda-Lösung zersetzt und in Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieben 1.2 g roter Krystalle. Nach der Destillation und zweimaligem Umkrystallisieren aus Ligroin zeigten sie den Schmp. 67° des Azobenzols. Bei der Mischprobe blieb er unverändert.

353. Stefan Goldschmidt und Bernhard Wurzs chmitt: Zur Kenntnis der Oxydation des Anilins (II.) (VII. Mitteilung über Amin-Oxydation).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 4. September 1922.)

In einer früheren Mitteilung über den Mechanismus der Oxydation des Anilins¹⁾ war die Frage offen gelassen worden, ob die Entstehung der verschiedenartigen höhermolekularen Oxydationsprodukte unter Zwischenbildung von *N*-Phenyl-chinon-diimid (I.) sich vollzieht oder ob sie wenigstens teilweise durch Polymerisation des Radikals $C_6H_5.N\cdot$; für dessen Existenz inzwischen weitere Beweisgründe beigebracht worden sind²⁾, sich bilden.

Die Polymerisationsprodukte des *N*-Phenyl-chinon-diimids.

Wir kennen zwei verschiedene Polymerisationsprodukte des Phenyl-chinon-diimids, das dimolekulare Emeraldin (II.) und das Trimere (III.), das aber nach Willstätter und Kubli durch Kondensation von Amino-diphenylamin und Phenyl-chinon-diimid entsteht³⁾. Wir haben die Beobachtung gemacht, daß das Trimere nur durch Selbstpolymerisation des Phenyl-chinon-diimids

¹⁾ Goldschmidt, B. 53, 34 [1920].

²⁾ B. 55, 2455 [1922], s. a. voranstehende Mitt.

³⁾ B. 42, 4144 [1909].

entsteht. Sowohl mit Eisessig als mit kleinen Mengen Salzsäure in Äther-Lösung bildet sich aus reinem Phenyl-chinon-diimid fast quantitativ das Willstättersche Trimere. Es hängt lediglich von Art und Menge der zugesetzten Säure, also wohl von der Wasserstoff-ionen-Konzentration ab, ob sich das Diimid zum Emeraldin (II.) oder zum Trimeren (III.) polymerisiert. Die von Willstätter auf die Oxydation zu Chinon gegründete Konstitutionsformel haben wir bestätigen können; denn es geht beim Erwärmen mit Anilin und Eisessig in Äther-Lösung in Azophenin über (VI.) unter Elimination zweier Moleküle Amino-diphenylamin, deren Nachweis uns gelungen ist.

Dianilino-*N*-phenyl-chinon-diimid (V.).

Durch Oxydation von Anilinsalz-Lösungen mit Bleidioxyd erhielt Börnstein einen Körper, für den von Majima und Aoki¹⁾ die Konstitution (IV.) oder (V.) wahrscheinlich gemacht wurde. Er stellt nach der Bruttoformel ein Polymeres von $C_6H_5.N$: dar. Schon früher war die Vermutung ausgesprochen worden, daß seine Entstehung durch Kondensation von Phenyl-chinon-diimid und Anilin zu deuten ist. Wir haben nunmehr den experimentellen Nachweis erbringen können, daß Dianilino-phenyl-chinon-diimid, besonders unter den von Börnstein gewählten Versuchsbedingungen der Anilin-Oxydation, sich aus Phenyl-chinon-diimid und Anilin bildet; denn wenn man in einen großen Überschuß einer neutralen Anilinacetat-Lösung eine alkoholische Lösung des Imids einlaufen läßt, so entsteht in recht guter Ausbeute der Börnsteinsche Körper. Als Nebenprodukt tritt dabei stets das Trimere (III.) auf, dessen Bildung auf Selbstkondensation des Phenyl-chinon-diimids zurückzuführen ist. Daß sich das Trimere in dem Börnsteinschen Oxydationsgemenge nicht vorfindet, ist dadurch zu erklären, daß es von Bleidioxyd unter Bildung wenig erfreulicher Produkte angegriffen wird²⁾. Die neue Entstehungsweise des Dianilino-phenyl-chinon-diimids ist zugleich auch ein Beweis der Formulierung (V.), die übrigens auch durch die weiter unten zu besprechende Hydrolyse durch Salzsäure begründet wird.

Ein weiteres Produkt der Anilin-Oxydation nach Börnstein ist das Azophenin (VI.). Wir haben feststellen können, daß es leicht entsteht, wenn man das Dianilino-phenyl-chinon-diimid in ätherischer Lösung mit etwas Eisessig und Anilin einige Zeit

¹⁾ B. 44, 3081 [1911].

²⁾ B. 42, 4116 [1909].

stehen läßt¹⁾. Es hat sich also unter den Börnstainschen Bedingungen wohl analog gebildet.

Dianilino-chinon-anil (VIII.).

Durch Oxydation von Anilin mit Wasserstoffsuperoxyd in essigsaurer Lösung erhielten Schunck und Marchlewski²⁾ einen Körper, dem die Formel eines Dianilino-chinon-anils zukommt. Da Phenyl-chinon-diimid sehr leicht unter Abspaltung von Ammoniak hydrolysiert wird³⁾, so lag nahe anzunehmen, daß sich die Bildung des Anils durch Kondensation des entstandenen *N*-Phenyl-chinon-imids (VII.) mit Anilin in der sauren Lösung vollzieht. Schon Bandrowski⁴⁾ fand, daß Phenyl-chinon-imid beim Erwärmen mit Anilin Dianilino-chinon-anil bildet; arbeitet man in schwach saurer Lösung, so vollzieht sich die Kondensation schon in der Kälte innerhalb weniger Minuten, wie wir fanden.

Als zweite Bildungsmöglichkeit ist eine Hydrolyse des Börnstainschen Anils unter Abspaltung von Ammoniak in Erwägung zu ziehen. Börnstain beschreibt⁵⁾, daß sein Imin durch Säuren leicht verändert wird; Majima und Aoki⁶⁾ dagegen gelang eine Hydrolyse durch alkoholische Salzsäure nicht. Wir fanden, daß der Börnstainsche Körper zwar durch Essigsäure in wäßriger Suspension nicht verändert wird, dagegen bei mehrstündigem Schütteln mit verd. Salzsäure Dianilino-chinon-anil liefert. Wiewohl also eine Hydrolyse durch Mineralsäuren leicht eintritt, ist doch anzunehmen, daß unter den Bedingungen von Schunck und Marchlewski (in verd. essigsaurer Lösung) das Anil auf dem ersten der möglichen Wege sich bildet.

Von weiteren Oxydationsprodukten des Anilins ist noch zu erwähnen das Dianilino-chinon⁷⁾, das Dianilino-chinon-imid⁸⁾ und sein Isomeres⁹⁾, deren Bildung zweifellos einem komplizierteren Reaktionsverlauf zuzuschreiben ist, vielleicht in der Weise, daß über Phenyl-chinon-diimid in bekannter Weise eine teilweise Oxydation des Anilins zu Chinon oder Chinon-imid stattfindet, die sich dann mit noch unverändertem Anilin kondensieren.

¹⁾ Nach Börnstain entsteht es aus dem Anil beim Kochen mit Anilin und Anilin-chlorhydrat.

²⁾ B. 25, 3574 [1892]. ³⁾ Willstätter, B. 40, 2665 [1907].

⁴⁾ M. 9, 415 [1888]. ⁵⁾ l. c.

⁶⁾ B. 44, 3084 [1911]. ⁷⁾ B. 43, 2588 [1910].

⁸⁾ Caro, Z. Ang. 1898, 845. ⁹⁾ B. 44, 229 [1911].

Jedenfalls wird man aus den bisherigen experimentellen Ergebnissen den Schluß ziehen dürfen, daß der verschiedene Verlauf, den die Oxydation des Anilins nehmen kann, durch die große Reaktionsfähigkeit des Phenyl-chinon-diimids bedingt ist, die sich in ganz verschiedener Richtung äußern kann. Man wird daher die zweite Möglichkeit, daß manche der Oxydationsprodukte durch Polymerisation von $C_6H_5.N:$ entstehen, als weniger wahrscheinlich zurückstellen müssen.

Beschreibung der Versuche.

Polymerisation des

N-Phenyl-chinon-diimids durch Eisessig.

Das als Ausgangsmaterial dienende Amino-diphenylamin wurde nach Heucke¹⁾ dargestellt. Für die Darstellung des Nitroso-diphenylamins nach Fischer und Hepp²⁾ haben wir nach vielen Versuchen folgende Bedingungen als die günstigsten erkannt: 75 g ganz trocknes Diphenyl-nitrosamin werden in 325 ccm absol. Äther gelöst und mit 65 ccm Alkohol versetzt. Man kühlt auf 0° ab und gibt 50 ccm bei 0° gesättigter ätherischer Salzsäure unter starkem Umschütteln zu. Die zuerst schmutzig grüne, dann braunrot werdende Lösung hält man eine Viertelstunde bei 0°, dann bei Zimmertemperatur. Um ein öliges Ausfallen des Reaktionsproduktes zu vermeiden, kratzt man die Wände des Gefäßes wiederholt mit dem Glasstab und schüttelt um. Im Verlauf einer halben Stunde beginnen sich braunrote Krystalle abzuscheiden, die nach 3 Stdn. abgenutscht und mit wenig Äther gewaschen werden. Filtrat samt Waschéther werden nochmals mit 5 ccm ätherischer Salzsäure versetzt und noch 1 Stde. stehen gelassen, wodurch man noch eine zweite Krystallisation erhält. Der gesamte Nutscheninhalt wird in einer Porzellanschale mit viel Wasser gut durchgerührt, abgesaugt und dann noch mehrmals mit Wasser gewaschen. Schmp. 143°; Ausbeute 60% d. Th.

Das Phenyl-chinon-diimid wurde nach Willstätter³⁾ aus Amino-diphenylamin bereitet und gereinigt. Manchmal wurde auf die Reindarstellung verzichtet und nur mit Lösungen der Substanz gearbeitet.

8 g aus Hexan umkrystallisiertes Phenyl-chinon-diimid wurden in 150 ccm absol. Äthers gelöst und in kleinen Anteilen eine ätherische Lösung von 5 g Eisessig zugegeben. Die Lösung färbte sich schon bei den ersten Tropfen rot und wurde dann dunkelviolett. Unter öfterem Umschütteln läßt man über Nacht stehen und schüttelt dann mehrmals im Scheidetrichter mit Soda-Lösung, schließlich mit Wasser durch. Hierbei scheiden sich 1.2 g eines völlig unlöslichen, amorphen, schwarzen Pulvers ab, von denen abfiltriert wird. Das ätherische Filtrat wird mit Natriumsulfat getrocknet und auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen ein-

¹⁾ A. 255, 188 [1889].

²⁾ B. 19, 2994 [1886].

³⁾ B. 40, 2672 [1907].

geengt. Beim Stehen und völligen Abdunsten des Äthers hinterbleibt ein Brei von violetten Krystallen, die mit wenig Alkohol verrieben und abgesaugt werden (6.1 g). Sie werden aus Xylol, dann aus Naphthalin umkrystallisiert und schmelzen bei 212°. Sie zeigen alle von Willstätter¹⁾ beschriebenen Eigenschaften, der Misch-Schmp. mit dem Willstätterschen Körper blieb unverändert.

0.1214 g Sbst.: 0.3526 g CO₂, 0.0611 g H₂O. — 0.1137 g Sbst.: 15.5 ccm N (26°, 744 mm).

C₃₈H₃₀N₆. Ber. C 79.08, H 5.5, N 15.39.

Gef. » 79.24, » 5.9, » 15.24.

Der gleiche Körper entstand, als man eine Lösung von 10 g Phenyl-chinon-diimid in je 150 ccm Äther und Alkohol tropfenweise mit 2 ccm bei 0° gesättigter ätherischer Salzsäure in 20 ccm Äther langsam versetzte und 12 Stdn. stehen ließ. Die weitere Verarbeitung geschah wie oben. Ausbeute fast theoretisch.

Kondensation von N-Phenyl-chinon-diimid und Anilin.

Eine Lösung von 9 g Phenyl-chinon-diimid in je 150 ccm Alkohol und Äther wurde mit 50 g Anilin versetzt und unter Eiskühlung tropfenweise eine ätherische Lösung von 5 ccm Eisessig zugefügt, wodurch die Farbe nach dunkelrot umschlägt. Man läßt 2 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen, schüttelt dann zur Entfernung des Anilins 3-mal mit verd. Essigsäure, mit Soda-Lösung und mit Wasser durch. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt eine rotgelbe schmierige Masse, die beim Verreiben mit Methylalkohol im Verlaufe einer Nacht krystallinisch erstarrt. Nach dem Abnutschen erhält man 4.2 g dunkelrot gefärbter Krystalle, die aber noch nicht ganz rein sind. Zur Entfernung von etwas Willstätterschem Selbstkondensationsprodukt des Phenyl-chinon-diimids²⁾ wurde in 300 ccm Äther gelöst und mit 5 g Tierkohle mehrere Stunden geschüttelt. Die filtrierte Äther-Lösung liefert beim Verdunsten einen Krystallbrei, der abgesaugt und aus einem Gemisch von Benzol und Methylalkohol umkrystallisiert wird. Der so erhaltene Körper schmilzt bei 162°. Das Börnsteinsche Dianilino-phenyl-chinon-diimid³⁾ schmilzt bei 164°, Misch-Schmp. 163°.

Der gleiche Körper entsteht, wenn man unter den Bedingungen der Börnsteinschen Anilin-Oxydation arbeitet. Eine Lösung von 14 g Phenyl-chinon-diimid in absol. Alkohol⁴⁾ ließ man unter kräftigem Turbinieren in eine Mischung von 150 g Anilin,

¹⁾ B. 42, 4135 [1909].

²⁾ Dieses wird von Tierkohle leichter aufgenommen.

³⁾ B. 34, 1268 [1901].

⁴⁾ Man löst jeweils nur in kleinen Anteilen, weil das Phenyl-chinon-diimid nach Willstätter durch Alkohol beim Stehen zersetzt wird.

100 g Eisessig und 3000 ccm Wasser, die neutral reagierte und mit Eis gekühlt war, im Verlauf von 3 Stdn. eintropfen. Nach Stehen über Nacht wird die schwach rosa gefärbte Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Schmierern vorsichtig abgegossen und mit verd. Essigsäure und Wasser nachgewaschen. Dann wird das Harz mit Äther aufgenommen, in dem sich fast alles löst (0.1 g Ungelöstes ist nach den Reaktionen Willstättersches Selbstkondensationsprodukt des Phenyl-chinon-diimids). Die gelbrote Äther-Lösung wird auf dem Wasserbade, schließlich im Vakuum eingeeengt und dann mit 20 ccm Methylalkohol verrieben, wobei reichliche Krystallausscheidung stattfindet (4.1 g). Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Methylalkohol schmelzen die sternförmig vereinigten Prismen bei 163° (unkorr.).

0.0845 g Sbst.: 0.2453 g CO₂, 0.0409 g H₂O. — 0.1919 g Sbst.: 25.8 ccm N (16°, 738 mm).

C₂₄H₂₀N₄. Ber. C 79.12, H 5.49, N 15.38.

Gef. » 79.20, » 5.42, » 15.42.

Aus den Mutterlaugen erhielt man beim weiteren Verarbeiten noch 0.9 g Dianilino-phenyl-chinon-diimid und schließlich beim Erwärmen mit Eisessig und Anilin noch 1.1 g Azophenin vom Schmp. 236°.

Kondensation von

Dianilino-*N*-phenyl-chinon-diimid mit Anilin.

0.2 g Dianilino-Körper, 2 g Anilin und 3 Tropfen Eisessig wurden in 20 ccm Äther gelöst und unter öfterem Umschütteln 3 Stdn. stehen gelassen. Man erwärmte dann noch 10 Min. auf dem Wasserbade und destillierte dann den Äther zum größten Teile ab, wobei der Rückstand zu einem Krystallbrei erstarrte. Dieser wurde abgenutscht und mit Äther gewaschen. Man erhielt so 0.2 g Azophenin, das nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Toluol bei 237° schmolz und alle charakteristischen Reaktionen des Azophenins zeigte.

Kondensation von

Willstätterschem Körper mit Anilin.

0.4 g Willstättersches Kondensationsprodukt werden mit 4 g frisch destilliertem Anilin auf 120° erhitzt und zu der intensiv carminroten Lösung 12 Tropfen Eisessig gegeben. Nach 24-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die violette Masse mit Äther verdünnt und die ausgefallenen glitzernden Blättchen abgesaugt (0.3 g). Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Toluol

schmolzen sie bei 240°. Mischprobe mit Azophenin gab keine Depression.

0.0795 g Sbst.: 0.2383 g CO₂, 0.0462 g H₂O.

C₃₀H₂₄N₄. Ber. C 81.8, H 5.4.

Gef. » 81.7, » 5.9.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast¹⁾.

9.4 mg Sbst. in 63.5 mg Campher: gef. $\Delta = 13.3^\circ$.

Mol.-Gew. Ber. 440. Gef. 455.

Das Filtrat wurde, nachdem der Äther verjagt und das Anilin zum größten Teil abdestilliert war, mit verd. Salzsäure ausgezogen. Der wäßrige Extrakt wurde alkalisch gemacht und mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde im Vakuum bei 11 mm fraktioniert. Zuerst ging Anilin, dann Amino-diphenylamin über, das in der Vorlage erstarrte und nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 75° schmolz. Mischprobe mit Amino-diphenylamin gab keine Depression.

Hydrolyse des Dianilino-phenyl-chinon-diimids.

1 g Imin wurde mit 100 ccm Alkohol und 100 ccm verd. Salzsäure 48 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Dann wurde mit Natronlauge neutralisiert und mit Äther aufgenommen. Die rot-violette Äther-Lösung wurde verdampft und die hinterbleibende krystalline Masse mit 15 ccm Äther ausgezogen; es hinterblieben 0.6 g rotbrauner Krystalle, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig und Alkohol bei 201.5° schmolzen. Durch Mischprobe erwiesen sie sich mit einem nach Zincke²⁾ hergestellten Präparat von Dianilino-chinon-anil identisch. In der wäßrigen Schicht wurde durch Destillation mit Natronlauge das abgespaltene Ammoniak bestimmt. Die Hydrolyse läßt sich auch, wie sich später zeigte, schon in 1—2 Stdn. bewerkstelligen.

Kondensation von Chinon-anil mit Anilin.

0.5 g Chinon-anil wurden in 25 ccm Äther gelöst, 7.5 g Anilin und 10 Tropfen Eisessig zugefügt. Nach 10 Min. scheiden sich bereits reichlich Krystalle aus, von denen nach 1 Stde. abfiltriert wird. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmelzen sie bei 201°. Mischprobe mit Dianilino-chinon-anil gab keine Depression. Ohne Eisessig findet keine Kondensation statt.

¹⁾ B. 55, 1053 [1922]. ²⁾ B. 18, 785 [1885].