Über die Oxydation des Diphenylamins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Von Ernst v. Bandrowski,

an der k. k. Staatsgewerbeschule in Krakau.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1886.)

Das Verhalten primärer aromatischer Amine bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat ist durch die Arbeiten von Glaser¹, Hogewerff und van Dorp² genügend aufgeklärt worden. Es entstehen dabei, wie bekannt, die Azoverbindungen.

Aus secundären Aminen sollten, wenn der Oxydationsprocess analog verlaufen würde, vollständig substituirte Hydrazine nach der Gleichung:

entstehen.

Die Versuche mit dem ersten secundären Amin aromatischer Reihe, dem Diphenylamin, ergaben indess ein anderes und wie es mir scheint, beachtenswerthes Resultat, und erlaube ich mir darüber im Folgenden zu berichten.

Diphenylamin wird in alkalischer Lösung von Kaliumpermanganat sehr leicht oxydirt. Nach verschiedenst angestellten Versuchen operirte ich zuletzt laut folgender Vorschrift. Je 10 Grm. Diphenylamin wurden mit je einem Liter zehnpcentiger Natronlauge im Wasserbade erwärmt und allmählich mit je 25 CC. vierpcentiger Kaliumpermanganatlösung versetzt. Die ersten Portionen dieser Lösung entfärbten sich langsam, rasch dagegen die spätern;

¹ Liebig's Annalen 142, 364.

² Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 10, 1932, 11, 1202.

nach etwa 32—35 Grm. verbrauchtem Kaliumpermanganat verlangsamt sich die Reaction wieder, bis sie nach etwa 37—39 Grm. zu Ende gelangte. Jede neue Partie der Kamäleonlösung wurde erst nach erfolgter Entfärbung der vorigen hinzugethan.

Während der Reaction machte sich ein starker Isocyan-geruch fühlbar, ohne dass es möglich war, den übelriechenden Körper näher zu charakterisiren. In der alkalischen gelbrothen Lösung liessen sich nur Kohlen- und Oxalsäure, und zwar in anscheinend beträchtlichen Mengen nachweisen. Der Braunsteinniederschlag, in welchem stets glänzende krystallinische Flitterchen zu bemerken waren, wurde von der alkalischen Lösung abfiltrirt, mit destillirtem Wasser etwas ausgewaschen, an der Luft getrocknet und schliesslich auf zweifache Art verarbeitet.

Erste Methode: Der Niederschlag wird mit Weingeist einige Male ausgekocht, die alkoholische Lösung durch Destillation eingengt, in der Winterkälte abgekühlt — wodurch harzige Massen sich absondern — zuletzt mit Wasser im Überschusse versetzt und gelinde erwärmt. Nach einiger Zeit scheidet sich in der Flüssigkeit ein braungelber, flockig krystallinischer Niederschlag aus, während in der Mutterlauge eine chocoladenbraune Trübung hinterbleibt. Der schon durch Weingeist extrahirte Braunsteinniederschlag wird wiederholt mit Äther behandelt. Die ätherische Lösung liefert nach dem Abdestilliren einen amorphen, braunen, harzähnlichen Körper.

Die zweite Methode differirt von der ersten nur durch die umgekehrte Reihenfolge der angewandten Extractionsmittel. Es kann nämlich der Braunsteinniederschlag vorerst durch Äther erschöpft, aus dem Rückstande des ätherischen Extractes der krystallinische, braungelbe Körper durch Weingeist ausgekocht und auf die schon oben angegebene Weise durch Wasser abgeschieden werden. Der in Weingeist nicht lösliche Theil bildet wiederum eine harzähnliche amorphe braune Masse.

Es kamen demnach als Oxydationsproducte des Diphenylamins folgende Körper zum Vorschein: Kohlensäure, Oxalsäure, eine flüchtige nach Isocyan riechende, eine amorphe harzähnliche und eine gelbbraune krystallinische Substanz.

Das amorphe Oxydationsproduct war trotz mannigfach abgeänderter Lösungsmittel nicht in die krystallinische Form zu bringen; es bildete stets eine amorphe harzähnliche braune Masse, löste sich sehr leicht in Äther, Benzol und Chloroform, fast gar nicht in Weingeist und Wasser. Wegen des wenig versprechenden Aussehens wurde der Körper vorläufig nicht weiter untersucht, das Hauptaugenmerk dagegen auf die gelbbraune, krystallinische Substanz gerichtet. Dieselbe, solange aus Weingeist umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant blieb, ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. 0.1739 Grm. Substanz gaben 0.549 Grm. CO_2 und 0.093 Grm. H_2O ,
- II. 0.2012 Grm. Substanz gaben 0.6152 Grm. CO_2 und 0.1032 Grm. H_2O ,
- III. 0.1871 Grm. Substanz gaben 0.5723 Grm. CO_2 und 0.093 Grm. H_2O ,
- IV. 0.2283 Grm. Substanz gaben 21.5 CC. Stickstoff bei $B = 751.9$
 $t = 21$,
- V. 0.3016 Grm. Substanz gaben 29 CC. Stickstoff bei $B = 749$
 $t = 24$,
- VI. 0.2759 Grm. Substanz gaben 26.5 CC. Stickstoff bei $B = 734$
 $t = 19$,

oder in Procenten

I	II	III	Im Mittel
C = 83.69	83.39	83.42	83.50
H = 5.77	5.69	5.52	5.66
N = 10.60	10.61	10.65	10.63

wogegen die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$

$$\text{C} = 83.72$$

$$\text{H} = 5.42$$

$$\text{N} = 10.85$$

verlangt.

Der Körper $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$ bildet braungelbe, spiessige, glänzende Krystalle vom Schmelzpunkte 176—180, löst sich leicht in Äther, Chloroform, Kohlendisulfid, Benzol und sonstigen Kohlenwasser-

stoffen, wenig in kaltem Weingeist, gar nicht in Wasser. Die Lösungen sind dunkelroth gefärbt und erinnern in dieser Beziehung lebhaft an Azobenzol.

Der Körper $C_{18}H_{14}N_2$ zeigt andererseits einige charakteristische Farbenreactionen, an denen es leicht selbst in sehr kleinen Quantitäten erkannt werden kann. Es färbt sich nämlich mit allen unorganischen Säuren in concentrirten Lösungen intensiv fuchsin- bis violettroth, welche Färbung jedoch nicht lange anhält und nach einiger Zeit grünlichgelb wird.

Charakteristisch ist auch die Einwirkung mässig concentrirter Salpetersäure. Bringt man zu einer Probe des Körpers Salpetersäure im Überschusse, so stellt sich vorerst eine prachtvoll fuchsinrothe Färbung ein, sobald jedoch der Körper vollständig gelöst ist, beginnt die Färbung zu erblassen; nach kurzer Zeit ist die Lösung gelb und riecht jetzt penetrant nach Chinon. Thatsächlich konnte dieser Lösung durch Äther ein Körper entzogen werden, der alle so gut kenntlichen Eigenschaften des Chinons besass.

Chinon entsteht auch beim kurzen Erwärmen des Körpers $C_{18}H_{14}N_2$ mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure.

Der Körper $C_{18}H_{14}N_2$ wird sehr leicht reducirt und zwar quantitativ gemäss der Gleichung:

Eine alkalisch alkoholische Lösung des Oxydationsproductes $C_{18}H_{14}N_2$ wurde mit Zinkstaub im Wasserbade erwärmt und nachdem sich dieselbe vollständig entfärbt, in ausgekochtes Wasser filtrirt. Es schied sich ein gelblich bis röthlich gefärbter Niederschlag ab, der aus Weingeist oder Ligroin bis zum festen Schmelzpunkte umkrystallisirt wurde. Sonach ergab die Analyse:

- I. 0.2153 Grm. Substanz gaben 0.6526 Grm. CO_2 und 0.1236 Grm. H_2O ,
- II. 0.1833 Grm. Substanz gaben 0.558 Grm. CO_2 und 0.1045 Grm. H_2O ,
- III. 0.1842 Grm. Substanz gaben 0.559 Grm. CO_2 und 0.1058 Grm. H_2O ,

IV. 0.229 Grm. Substanz gaben 22.25 CC. Stickstoff bei $B = 741.4$
 $t = 23$,

oder gefunden

I	II	III	IV	Im Mittel
C = 82.67	83.02	82.76	—	82.82
H = 6.37	6.33	6.39	—	6.36
N = —	—	—	10.67	10.67

wogegen die Formel $C_{18}H_{16}N_2$

$$C = 83.07$$

$$H = 6.15$$

$$N = 10.76$$

verlangt.

Der Körper $C_{18}H_{16}N_2$ bildet blättrige, silberglänzende farblose Krystalle, schmilzt bei $127-129^\circ$ und destillirt bei hoher Temperatur unter nicht geringer Zersetzung.

Er löst sich leicht in warmem Benzol, Toluol, Eisessig, auch Äther und Chloroform, weniger leicht in selbst warmem Alkohol, sehr wenig in Ligroin und so gut wie nicht in verdünnten Säuren. Er liefert weiter einige sehr charakteristische Farbenreactionen und zwar:

Durch concentrirte reine Schwefelsäure wird er farblos gelöst. Versetzt man diese Lösung mit etwas Salpetersäure, Salpeter oder Natriumnitrit, so erfolgt eine prachtvoll kirsch- bis fuchsinrothe Färbung, je nach der Menge des Oxydationsmittels. Die gleiche Färbung wird durch Chlorwasser hervorgerufen. Bromwasser tingirt die schwefelsaure Lösung rothviolett, dann blauviolett. Braunstein veranlasst nach einigem Stehen eine violette bis violettblaue Färbung. An der Luft nimmt die schwefelsaure Lösung eine bläuliche Farbe an.

Rauchende Salpetersäure allein und in nur geringer Menge mit dem Körper zusammengebracht färbt sich intensiv blutroth.

Eben dieselben Reactionen führt Calm¹ als charakteristisch für das Diphenylparaphenylendiamin $C_6H_4 \begin{cases} NH.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$ an. Doch

¹ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XVI, 2803—2809.

kommen zwischen letzterem und meinem Körper wichtige Unterschiede zum Vorschein und zwar: Das Diamin Calm's schmolz bei 152° und destillirte bei hoher Temperatur unzersetzt über; das in Rede stehende Reductionsproduct $C_{18}H_{16}N_2$ behielt trotz oftmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt $127-129$ und zersetzte sich theilweise beim Destilliren. Ausserdem *a*) färbt es sich sowohl in irgend einer Lösung als auch im festen Zustande, — namentlich wenn es vorher fein zerrieben wurde — schon an der Luft langsam gelb, was wahrscheinlich infolge von Oxydation geschieht, *b*) seine alkoholische Lösung wird durch Salzsäure, Schwefelsäure etc. nach einiger Zeit intensiv blau.

Der Vergleich beider Substanzen wurde weiter an einem Derivat derselben und zwar dem Nitrosoabkömmling mit folgendem Erfolge durchgeführt.

Nach Calm's Vorschrift wurde eine kaltgesättigte Eisessiglösung des Reproductionsproductes $C_{18}H_{16}N_2$ mit der berechneten Menge Natriumnitrit (2 Moleküle) in sehr concentrirter Lösung versetzt; nach einigem Stehen schossen schön fahlgelbe (nach Calm goldgelbe) glänzende Krystallblättchen an, welche abfiltrirt, mit etwas Eisessig, dann wässrigem Alkohol ausgewaschen, schliesslich im Exsiccator getrocknet wurden.

Die Analyse stimmte für die Formel eines Dinitrosoproductes. 0.1861 Grm. Substanz gaben 0.463 Grm. CO_2 und 0.0805 Grm. H_2O .

Erhalten	$C_{18}H_{14}(NO)_2N_2$ verlangt
C = 67.85	C = 67.92
H = 4.80	H = 4.40

Das Product besass auch alle Eigenschaften und Reactionen des Dinitrosodiphenylparaphenylendiamin Calm's. Seine alkoholische Lösung färbte sich beim Erwärmen zuletzt intensiv roth. Mit concentrirter Schwefelsäure nahm es sofort eine schön kirsch- bis fuchsinrothe Farbe.

Aus diesem Dinitrosoderivat versuchte ich nach Calm's Vorschrift die Muttersubstanz zu regeneriren. Zu diesem Zwecke wurde der Nitrosokörper mit Zinkstaub und Eisessig erwärmt. Die essigsäure Lösung zeigte hierbei einen prächtigen Farbenwechsel von dunkelviolet bis hellgelb. Sonach fällte Wasser

einen weissen, homogen krystallinischen Niederschlag, der aus viel Ligroin mehrmalig umkrystallisirt, stets bei 127—129 schmolz, unter Zersetzung bei hoher Temperatur siedete und überhaupt die schon oben erwähnten Eigenschaften besass.

Es wurden zuletzt etwa 2 Grm. des Körpers $C_{18}H_{16}N_2$ der Destillation unterworfen. Der in der Vorlage erstarrte Antheil wurde aus viel Ligroin einige Male umkrystallisirt. Aber auch jetzt kam der Körper mit dem Schmelzpunkt 127—129 und allen obig erwähnten Eigenschaften zum Vorschein.

Ist nun der Körper $C_{18}H_{16}N_2$ identisch mit dem Diphenylparaphenylendiamin Calm's? Allem Anscheine nach wohl, zumal da bei der Oxydation desselben mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Chinon gebildet wird, das aus Diphenylparaphenylendiamin Calm's unter diesen Bedingungen zweifellos entstehen müsste. Dem gegenüber steht die leichte Oxydirbarkeit des Körpers, seine Zersetzlichkeit bei hoher Temperatur etc., Eigenschaften, welche mehr der Ortstellung der Imidgruppen entsprechen dürften, und wäre somit die Annahme des bis nun nicht bekannten Diphenylortophenylendiamins nicht ausgeschlossen, ebenso die andere, wonach der Körper $C_{18}H_{16}N_2$ trotz seiner Homogenität doch nur ein bis nun nicht zu trennendes Gemenge des Diphenylpara mit dem Diphenylortophenylendiamin bildet. Zur definitiven Lösung dieser Frage wäre jedoch eine Wiederholung der Versuche Calm's und der directe Vergleich der auf zweierlei Weise darstellbaren Verbindungen $C_{18}H_{16}N_2$ nöthig.

Lässt man jedoch vorläufig die Ortsisomerie unentschieden, so kann man aus der Thatsache, dass der Körper $C_{18}H_{16}N_2$ ein Diphenylphenylendiamin ist und dass derselbe zum Oxydationsproducte des Diphenylamins $C_{18}H_{14}N_2$ in demselben Verhältnisse wie Hydrazo zu Azobenzol steht, die Constitutionsformel des Körpers $C_{18}H_{14}N_2$ mit einiger Wahrscheinlichkeit aufstellen, wie dies nachstehende Formeln ergeben:

Diphenylphenylendiamin

und würde der Körper $C_{18}H_{14}N_2$ als Diphenylazophenylen zu bezeichnen sein.

Laut obiger Formel (II) birgt das Diphenylazophenylen die Elemente von je einem Molekül Anilin und Diphenylamin, und somit schien die Annahme gerechtfertigt, dass dasselbe auch aus dem moleculären Gemenge beider Amine durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und möglicher Weise in besserer Ausbeute zu erhalten wäre. Der Versuch bestätigte diese Annahme, da auf diese Weise das Diphenylazophenylen $C_{18}H_{14}N_2$ mit einer Ausbeute von 14% dargestellt werden konnte, wogegen das Diphenylamin allein höchstens 7% obigen Körpers lieferte.

Weiteren Versuchen möge die Aufgabe vorbehalten bleiben, die Ausbeute an dem Diphenylazophenylen zu erhöhen, respective dasselbe auf eine bequemere Art darzustellen lernen (vielleicht aus Hydrazobenzol und Dioxyphenolen) ebenso wie die angeregten Fragen zu einer definitiven Entscheidung zu bringen.