

484. S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp: Ueber die Oxydation einiger stickstoffhaltigen Verbindungen mittelst Kaliumpermanganat.

(Eingegangen am 12. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Schon vor ungefähr zehn Jahren haben Wanklyn und Chapman¹⁾ Beobachtungen veröffentlicht, aus denen hervorgeht, dass bei der Oxydation von stickstoffhaltigen organischen Verbindungen mittelst übermangansauren Kalis in alkalischer Lösung ein bestimmter Theil des N als NH_3 auftritt. Während nach diesen Beobachtungen z. B. Amylamiu seinen ganzen N als NH_3 abgibt, wird nur die Hälfte des in Chinin, Naphtylamin, Toluidin u. s. w. enthaltenen N als NH_3 frei; Thein soll nur den vierten Theil seines N als NH_3 entwickeln u. s. w. Wanklyn und Chapman versprachen später auf diesen Gegenstand zurückzukommen, es ist aber unseres Wissens seither nichts von ihnen publicirt, was einiges Licht auf diese interessanten Reactionen werfen könnte.

Wir beschlossen daher, diesen Gegenstand einem eingehenderen Studium zu unterwerfen, um so mehr, da vielleicht auf diesem Wege Einsicht in eine bislang trotz aller Bemühungen wenig bekannte Körpergruppe; nämlich die der Alkaloide erlangt werden konnte.

Wir theilen heute die ersten Ergebnisse unserer Versuche mit, die, wie es uns scheint, einiges Interesse verdienen.

Es zeigte sich bald, dass die Untersuchung der bei der Oxydation stickstoffhaltiger organischer Körper mittelst KMnO_4 in alkalischer Lösung entstehenden Produkte manche Schwierigkeiten bietet, was es uns wünschenswerth erscheinen liess, zuerst die Reaction an möglichst einfach zusammengesetzten Verbindungen zu studiren.

Wir wählten dazu das Anilin, über dessen Oxydation mit KMnO_4 schon verschiedene Beobachtungen vorliegen. Nach älteren Angaben soll das übermangansaure Kali das Anilin zu Kohlensäure und Oxalsäure oxydiren²⁾; Glaser³⁾ fand, dass ausserdem Azobenzol entsteht, während von Wallach und Claisen⁴⁾ Versuche angestellt sind, aus denen hervorgeht, dass bei heftigerer Oxydation nur Kohlensäure und Oxalsäure gebildet werden.

Wie nach den Versuchen von Wanklyn und Chapman zu erwarten war, wird bei dieser Oxydation des Anilins auch Ammoniak gebildet. Um dasselbe zu bestimmen, haben wir bei unseren Versuchen das Wanklyn-Chapman'sche Verfahren einigermaßen modificirt, da nach ihrer Methode nur minimale Quantitäten (bis zu 20 Milligr.) in Arbeit genommen werden konnten.

¹⁾ Jahresber. f. Chem. 1868, 295.

²⁾ Cloez u. Guignet Ann. Chem. u. Pharm. 108, 373.

³⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 142, 364.

⁴⁾ Diese Berichte 1875, 1237.

Wir verfahren in der Weise, dass das Anilin in einen Kolben zu 10procentiger Kalilauge gegeben wurde, während gewöhnlich auf 4—5 Gr. Anilin 1 Liter Kalilauge genommen wurde. Der Kolben stand mit einem aufwärts gerichteten Kühler in Verbindung, der andererseits mit einer U-Röhre communicirte, welche ein abgemessenes Volum titrirter Salzsäure enthielt; der Kork des Kolbens hatte ausserdem noch eine Durchbohrung für einen Tropftrichter, durch welchen die Lösung von übermangansaurem Kali zugegeben wurde.

Die Oxydation wurde bei Wasserbadwärme ausgeführt und die Lösung von KMnO_4 (welche wir gewöhnlich 4procentig anwenden) allmählig in Portionen von etwa 20 Cc. zugegeben; es wurde dann erst von Neuem zugesetzt, wenn die Flüssigkeit gänzlich entfärbt war.

Die Oxydation geht sehr rasch von Statten; bald jedoch tritt ein Zeitpunkt ein, wo die rothe Uebermangansäurelösung allerdings noch grün wird, diese dann aber nicht mehr, oder nur äusserst langsam entfärbt wird. Dazu waren 8—9 Gr. KMnO_4 auf 1 Gr. Anilin nöthig. Dann wurde aufgehört und die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Manganoxiden abfiltrirt. Durch Destillation wurde ferner das NH_3 aus dieser Flüssigkeit gewonnen, wobei, um Verluste zu vermeiden, die Vorlage einerseits luftdicht mit dem Kühler, andererseits mit der U-Röhre mit Salzsäure verbunden wurde, welche schon während der Oxydation angewandt war.

Nach beendeter Destillation wurde der Inhalt der Vorlage mit der Salzsäure vereinigt und volumetrisch die Menge NH_3 bestimmt.

Wir fanden, dass fast genau die Hälfte des im Anilin enthaltenen N als NH_3 auftritt. So wurde erhalten aus

I.	4.1	Gr. Anilin	0.3723	Gr. NH_3
II.	3.875	-	0.3706	-
III.	3.46	-	0.2992	-
IV.	4.517 ⁵	-	0.3968	-

so dass in

I.	49.7	pCt.
II.	52.3	-
III.	47.3	-
IV.	48.1	-

des im Anilin enthaltenen N als NH_3 erhalten sind.

Dass die bei der Destillation übergehende Base reines NH_3 ist, dem keine anderen Amine beigemischt sind, wurde durch eine Analyse des Platindoppelsalzes nachgewiesen.

Unter den von uns eingehaltenen Bedingungen bildet sich neben NH_3 Azobenzol; dieses befindet sich (ausser Spuren, welche in die alkalische Lösung übergehen) bei den Manganoxiden. Wir haben versucht, die gebildete Menge wenigstens annähernd zu bestimmen,

und haben dabei die schon von Glaser angewandte Methode benutzt, nämlich Austreiben des Azobenzols aus den mit Wasser zu einem Brei angerührten Manganoxiden mittelst überhitzten Wasserdampfes.

Man trennt nach beendeter Destillation das Azobenzol von dem mitüberdestillirten Wasser durch Filtriren und löst es noch einmal in Aether, um es von möglicherweise mit übergerissenen Theilchen Manganoxyd zu befreien. Durch vorsichtiges Verdampfen des Aethers erhält man dann das Azobenzol.

I. 14.15 Gr. Anilin gaben 4.00 Gr. Azobenzol vom Schmelzpunkt 66—70°.

II. 18.75 Gr. Anilin gaben 6.05 Gr. Azobenzol vom Schmelzpunkt 64—69°.

Es sind also in

I 28.9 pCt.

II 32.9 -

des im Anilin enthaltenen N als Azobenzol erhalten. Wie schon aus dem Schmelzpunkt zu ersehen, ist dieses Azobenzol fast rein; nur Spuren von Oel haften ihm an.

Nach diesen Versuchen scheint es, als ob $\frac{1}{3}$ des im Anilin enthaltenen N als Azobenzol auftritt.

Ammoniak und Azobenzol sind nicht die einzigen Körper, welche unter diesen Umständen entstehen. In der Flüssigkeit, aus der das NH_3 abdestillirt ist, lässt sich noch Oxalsäure nachweisen und ausserdem ein stickstoffhaltiger Körper, den wir aber bis jetzt in zu kleiner Menge erhielten, um seine Natur nachweisen zu können. CO_2 scheint wenig oder gar nicht zu entstehen, dagegen treten Nitrate und Nitrite in nicht unerheblicher Menge auf. Wir werden die quantitativen Zahlen später mittheilen.

Es scheint uns noch verfrüht, aus diesen Versuchen Schlüsse zu ziehen; nur das kann man aus ihnen ableiten, dass die Oxydation des Anilins durch übermangansaures Kali in alkalischer Lösung nicht nach der einfachen von Glaser aufgestellten Gleichung



vor sich geht; vielmehr scheint erst ein intermediäres Oxydationsprodukt zu entstehen.

Auch beim Toluidin liegen ähnliche Verhältnisse vor; wir werden über das Resultat der noch nicht ganz beendeten Versuche seiner Zeit berichten.

Behandelt man Chinin in der angegebenen Weise mit KMnO_4 , so erhält man Mengen NH_3 , welche annähernd der Hälfte des im Chinin enthaltenen Stickstoffs entsprechen, ausserdem unter anderen Oxydationsprodukten eine stickstoffhaltige Säure, die noch nicht weiter untersucht ist. (Schon Cloez und Guignet haben bei der Oxydation

des Chinins eine Säure erhalten, welche sie aber nicht genauer untersuchten.)

Auf einen Punkt müssen wir noch aufmerksam machen. Cloez und Guignet ¹⁾ haben gefunden, dass NH_3 durch KMnO_4 leicht oxydirt wird. Die von uns erhaltenen Resultate würden jeden Werth verlieren, wenn auch unter den Umständen, unter denen wir arbeiteten, eine solche Oxydation einträte. Freilich war dieses nach den Versuchen von Wanklyn und Chapman nicht wahrscheinlich, da sie in verdünnter Lösung arbeitend bei manchen Körpern den ganzen Stickstoffgehalt als NH_3 erhielten. Um aber Gewissheit zu erhalten, haben wir Versuche angestellt, bei denen in der für das Anilin angegebenen Weise eine bekannte Menge NH_3 zu einem Liter 10procentiger Kalilauge gegeben und während 10 bis 20 Stunden mit KMnO_4 -Lösung auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Durch Destillation wurde das Ammoniak zurückgewonnen und volumetrisch bestimmt. Etwas NH_3 war verschwunden, die Menge war aber so gering, einige Zehntel Cc. normaler Ammoniakflüssigkeit, dass sie innerhalb der Fehlergrenzen liegt.

Auch das Verhalten des Azobenzols gegen KMnO_4 musste untersucht werden. Alexeyeff ²⁾ giebt an, dass Azobenzol durch eine siedende Lösung von übermangansaurem Kali nicht verändert wird. Wir brachten zu in 10procentiger Kalilauge suspendirtem Azobenzol etwas KMnO_4 -Lösung und erhitzten auf dem Wasserbade; allmählig ging dabei die rothe Farbe der Flüssigkeit in eine rein grüne über, ohne dass aber auch bei tagelangem Erhitzen eine Reduction des übermangansauren Kalis stattfand. Die Flüssigkeit wurde dann (nach Zusatz von einigen Tropfen Spiritus zur Reduction des übermangansauren Kalis) filtrirt und das zurückerhaltene Azobenzol mit Aether ausgezogen. Von den angewandten 1.95 Gr. wurden 1.85 Gr. zurück-erhalten. — Ammoniak konnte in der Oxydationsflüssigkeit nicht nachgewiesen werden.

Zum Schluss möchten wir noch darauf hinweisen, dass aus den durch uns gefundenen Zahlen hervorgeht, wie fehlerhaft es ist, bei der Bestimmung der organischen Substanz in Trinkwassern, wie noch manchmal üblich, für jedes verbrauchte Gramm KMnO_4 5 Gr. organische Substanz in Rechnung zu bringen.

Rotterdam/Amsterdam, November 1877.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 108, 373.

²⁾ Jahresber. f. Chem. 1867, 503.