

zum Theil in Chlornaphtylamin von den beschriebenen Eigenschaften verwandelt. Versucht man dagegen die Reaction des Zinnchlorids auf Naphtylamin durch Erwärmen zu beschleunigen, so verläuft die Reaction anders, indem dann unter Bildung von Farbstoffen die Amidgruppe angegriffen wird. Der hier beobachtete Fall der Chlorirung von Naphtylamin bei der Reduction von Nitronaphtalin ist analog dem von Beilstein und Kuhlberg beim Orthonitrotoluol beobachteten, bei welchem sie neben dem Orthotoluidin Chlortoluidin erhielten.

Berlin, Organ. Laborat. der kgl. Gewerbe-Akademie.

305. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp: Ueber die Oxydation einiger stickstoffhaltiger Verbindungen mittelst Kaliumpermanganat.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Wir haben die Untersuchungen, von welchen wir der Gesellschaft vor einiger Zeit¹⁾ einen kurzen Auszug mittheilten, fortgesetzt und geben heute eine Uebersicht der weiteren Ergebnisse. Dieselben umfassen die nähere Untersuchung der aus dem Anilin entstehenden Produkte und die Resultate, zu denen wir bei der Oxydation des Ortho- und Paratoluidins gelangt sind.

Anilin.

Wie schon in der vorigen Mittheilung erwähnt, tritt bei der Oxydation des Anilins durch KMnO_4 unter den von uns eingehaltenen Bedingungen Oxalsäure auf. Wir haben viele Versuche angestellt um zu ermitteln, ob die auftretende Menge Oxalsäure constant bleibt. Wir wollen hier nur die beiden Versuche aufnehmen, welche die am meisten aus einander liegenden Zahlen gegeben haben. Es wurde in diesen beiden Fällen 22.05 und 23.8 pCt. des im verbrauchten Anilin enthaltenen Kohlenstoffs als Oxalsäure erhalten, so dass fast ein Viertel des Kohlenstoffs zu Oxalsäure oxydirt wird.

Wir dürfen nicht unerwähnt lassen, dass es hierbei von der grössten Wichtigkeit ist, die Oxydation nicht eher zu unterbrechen, als bis die Einwirkung des KMnO_4 so träge geworden ist, dass stundenlanges Erhitzen erforderlich ist, um einige Cc. der KMnO_4 -Lösung zu entfärben. So erhielten wir in einem Versuche, bei dem nur 7.2 Gr. KMnO_4 (statt 8—9 Gr.) auf 1 Gr. Anilin verbraucht waren 16.7 pCt. Oxalsäure.

¹⁾ Diese Berichte X, 1936.

Ueber das erhaltene Azobenzol haben wir unserer ersten Mittheilung nichts hinzuzufügen. Die Stickstoffbestimmung zeigte, was auch schon der Schmelzpunkt dargethan hatte, dass die vermittelst überhitzten Wasserdampfes erhaltene Substanz fast vollständig rein war.

Orthotoluidin.

Das zu diesen Versuchen verwandte Orthotoluidin war aus der Fabrik von Trommsdorff in Erfurt bezogen. Es blieb bei -16° flüssig. Wir verwandten das bei $197-198^{\circ}$ Ueberdestillirende. Es erwies sich bei der Verwandlung in die Acetverbindung als fast vollkommen rein; der Schmelzpunkt der ersten Krystallisation, der Hauptmasse, lag bei $107\frac{1}{2}-109\frac{1}{2}^{\circ}$.

Orthotoluidin giebt in der für das Anilin beschriebenen Weise oxydirt, entsprechende Resultate. Verbraucht wurden 8 bis 9.8 Gr. KMnO_4 auf 1 Gr. Toluidin.

I.	8.589 Gr.	gaben	0.6743 Gr.	NH_3
II.	2.462	-	0.2003	-
III.	4.655	-	0.3512	-

so dass in

I.	49.3 pCt.
II.	51.1 -
III.	47.4 -

des im Toluidin enthaltenen Stickstoffs als Ammoniak erhalten sind.

Durch die Analyse des Platindoppelsalzes wurde wie beim Anilin nachgewiesen, dass die bei der Destillation der alkalischen Lösung übergehende Base reines Ammoniak ist.

Auch aus dem Orthotoluidin bildet sich, entsprechend der Bildung von Azobenzol aus Anilin, ein in der alkalischen Flüssigkeit fast unlöslicher, mit den Wasserdämpfen leicht flüchtiger Körper, der, wie die bei der Analyse erhaltenen Zahlen lehrten, die Zusammensetzung eines Azotoluols besitzt.

Wir erhielten aus

I.	2.462 Gr.	Orthotoluidin	0.798 Gr.	Orthoazotoluol
II.	4.665	-	1.261	-

oder in

I.	33 pCt.
II.	27.6 -

der Menge Azotoluol, welche sich theoretisch aus Toluidin bilden kann.

Das von uns erhaltene Orthoazotoluol ist eine schön rothe, aus Aether in wohlausgebildeten Prismen krystallisirende Verbindung, welche bei 55° schmilzt. Mit den Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig. In Wasser so gut wie unlöslich, löst sie sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Von Natronlauge wird sie auch beim Kochen nicht angegriffen. Dagegen löst

sie sich in conc. Schwefelsäure, aus welcher sie durch Wasser anscheinend unverändert wieder gefällt werden kann.

Wir haben diese Verbindung nicht weiter untersucht, müssen jedoch bemerken, dass über diesen Körper sich in der Literatur abweichende Angaben vorfinden, insofern Barsylowsky¹⁾ angiebt, dass das Orthoazotoluol bei 137° schmilzt²⁾. Dagegen hat das von ihm dargestellte Metaazotoluol in Schmelzpunkt und Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit unserer Orthoverbindung.

Die Oxalsäurebestimmungen ergaben bei zwei verschiedenen Oxydationen

I. 25.6 pCt.

II. 23.6 -

der Menge Oxalsäure, welche theoretisch aus Orthotoluidin erhalten werden kann, unter der Voraussetzung, dass die Methylgruppe nicht zur Oxalsäurebildung verwandt wird und folglich aus einem Molekül der Base drei Moleküle Säure entstehen können.

Paratoluidin.

Das zu diesen Versuchen benutzte Paratoluidin war theils von Marquart in Bonn bezogen und durch Krystallisation gereinigt, theils entstammte es der Fabrik von Trommsdorff in Erfurt. Beide gaben mit Chlorkalk und Aether nur eine äusserst schwache Reaction auf Orthotoluidin.

Die Ammoniakbestimmungen gaben bei diesem Körper von den bei Anilin und Orthotoluidin erhaltenen einigermassen abweichende Resultate, insofern nur ungefähr 40 pCt. des im Amin enthaltenen N als NH_3 auftritt. Im ganzen findet die Oxydation, obwohl im Anfang ziemlich schnell, doch langsamer statt als beim Orthotoluidin. Es wurden verbraucht 7.7—9 Gr. KMnO_4 per Gramm Toluidin.

Von den vielen ausgeführten Bestimmungen theilen wir hier nur die beiden mit, welche die höchsten und niedrigsten Zahlen gegeben haben.

I. 4.2 Gr. Paratoluidin gaben 0.2822 Gr. NH_3 .

II. 3.018 - - - 0.1858 - -

so dass in

I. 42.3 pCt.

II. 38.7 -

des im verbrauchten Toluidin enthaltenen N als NH_3 erhalten sind.

Wir haben uns viel Mühe gegeben, den Grund dieser abnormen Erscheinung kennen zu lernen, ohne dass uns dieses bis jetzt in befriedigender Weise gelungen wäre. Wir glaubten anfangs, dass durch

¹⁾ Diese Berichte X, 2097.

²⁾ In der von ihm citirten Abhandlung von Petriew haben wir über Orthoazotoluol keine Angaben finden können.

Verunreinigungen die Ausbeute an NH_3 heruntergedrückt würde; aber von uns selbst durch wiederholte Destillation, durch Umwandlung in die Oxalsäureverbindung und nachheriges Umkrystallisiren der ab-
geschiedenen Base aus Alkohol gereinigtes Paratoluidin gab dieselben Resultate.

4.515 Gr. Paratoluidin gaben 0.2896 Gr. NH_3 , entsprechend 40.4 pCt. NH_3 .

Durch die Analysn des Platindoppelsalzes wurde wiederum nachgewiesen, dass dem Ammoniak keine anderen Amine beigemischt sind.

Ausserdem bildet sich Paraazotoluol, eine in der Oxydationsflüssigkeit unlösliche Verbindung, welche vermittelst überhitzten Wasserdampfs oder durch Extraction mit Aether aus dem MnO_2 isolirt werden kann. Beide Methoden führen jedoch schwierig zum Ziel; die erste ist jedenfalls noch die bessere; auch bekommt man so die Verbindung reiner.

I. 8.646 Gr. Paratoluidin gaben 2.661 Gr. Azotoluol

II. 3.0812 - - - 0.8382 - -

so dass in

I. 31.4 pCt.

II. 30 -

der theoretisch aus Toluidin erhaltbaren Menge Azotoluol gebildet sind.

Das Paraazotoluol besitzt die von Petriew ¹⁾ für dasselbe angegebenen Eigenschaften und wurde ausserdem durch die Analyse als solches erkannt.

An Oxalsäure wurde erhalten 24.1 pCt. der Menge, welche aus Toluidin entstehenden kann, wenn man, wie bei Orthotoluidin, annimmt, dass aus einem Molekül Base sich drei Moleküle Oxalsäure bilden können.

In unserer ersten Notiz wurde angegeben, dass Nitrate und Nitrite in nicht unerheblicher Menge auftreten; wir fanden später, dass durch vorsichtige Oxydation deren Bildung fast gänzlich umgangen werden kann, so dass kaum 1—2 pCt. des N als Salpeter- und salpetrige Säure erhalten sind.

Kohlensäure scheint in grösserer Menge aufzutreten als wir anfangs vermutheten; wir werden über die Quantität später berichten.

Ausser den erwähnten Körpern entsteht aus den hier besprochenen Aminen bei der Oxydation mit KMnO_4 in geringer Menge eine schwarze, stickstoffhaltige Substanz, welche dem MnO_2 beigemischt ist und ihm am Besten durch Eisessig entzogen wird. Wir haben sie noch nicht weiter untersucht; ebensowenig eine stickstoffhaltige Säure, welche gleichfalls in nur geringer Menge auftritt, und die nach Ent-

¹⁾ Diese Berichte VI, 556.

fernung der Oxalsäure durch essigsaures Blei aus der Oxydationsflüssigkeit niedergeschlagen werden kann.

Die erhaltenen Oxydationsprodukte wurden, sofern dieses nicht schon geschehen war, auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen KMnO_4 in alkalischer Lösung untersucht.

Pean de St. Gilles¹⁾ und Berthelot²⁾ geben an, dass in stark alkalischer Lösung die Oxalsäure durch übermangansaures Kali sehr langsam oxydirt wird. Wir haben einen Versuch in der Weise angestellt, dass 2.2437 Gr. Oxalsäure in 500 Cc. 5 procent. Kalilauge gelegt und unter Zufügung von 5 Cc. 4 pCt. Kaliumpermanganatlösung 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurden. Die Flüssigkeit war dann noch violetroth gefärbt, und wurde, nachdem noch 5 Cc. derselben Oxydationsflüssigkeit, um einen grösseren Ueberschuss desselben zu erzielen, hinzugefügt waren, noch 5 Stunden lang erhitzt. Darauf wurde sie mit ameisensaurem Natron entfärbt, und in einem abgemessenen Theil die Oxalsäure durch Fällung mit essigsaurem Kalk bestimmt. Auf die ganze Flüssigkeitsmenge berechnet, wurden 2.2489 Gr. Oxalsäure zurückerhalten, so dass alle angewandte Säure zurück-erhalten wurde.

Um die Widerstandsfähigkeit des Paraazotoluols gegen KMnO_4 zu untersuchen, wurden 1.7006 Gr. dieser Substanz mit einem Liter 5 procent. Kalilauge und 10 Cc. 4 procent. KMnO_4 -Lösung 20 Stunden bis nahe zum Siedepunkte erhitzt. Die Flüssigkeit war dann noch tiefgrün gefärbt. Zurückerhalten wurden 1.6974 Gr. Parazotoluol, welches denselben Schmelzpunkt wie vor dem Versuch zeigte.

Orthoazotoluol zeigte gegen KMnO_4 dieselbe Widerstandsfähigkeit wie die Paraverbindung. In einem Versuch, der wie der eben angeführte angestellt wurde, wurden nach 15stündigem Kochen von 0.245 Gr. Orthoazotoluol 0.2423 Gr. zurückerhalten.

Wie man aus den mitgetheilten Zahlen sieht, nimmt die Oxydation der drei von uns angewandten Basen durch KMnO_4 unter den von uns eingehaltenen Bedingungen einen so regelmässigen Verlauf, dass das Verhältniss der erhaltenen Produkte innerhalb sehr enger Grenzen dasselbe bleibt. Es sind Versuche im Gange, um zu erforschen, ob auch bei anderen Körpern ein so regelmässiger Verlauf der Reaction stattfindet; vielleicht gelingt es, aus der Art und der Menge der Oxydationsprodukte Schlüsse zu ziehen auf die Zusammensetzung der oxydirten Verbindungen.

Rotterdam / Amsterdam, Mai 1878.

1) Ann. Chim. et Phys. III. 55, 387.

2) Ann. der Chemie Suppl. [6] VI, 184.