

531. E. Schunck und L. Marchlewski: Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Anilin.

(Eingegangen am 5. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Mit der Reaction zwischen Anilin und Wasserstoffsperoxyd beschäftigte sich bereits Leeds im Jahre 1881¹⁾. Er fand neben einem »lackartigen« Körper Azobenzol, welches aus dem Reactionsproducte durch Sublimation gewonnen und durch den Schmelzpunkt identificirt war.

Nachdem der Eine von uns (Sch.) die Beobachtung machte²⁾, dass Anilin mitunter grüne Blätter braun färbte und diese Erscheinung nur auf die Wirkung des in den Zellen enthaltenen activen Sauerstoffs zurückzuführen war, wurde die Reaction zwischen Anilin und Wasserstoffsperoxyd einem erneuten Studium unterworfen. Schunck und Brebner³⁾ constatirten zunächst, dass die bei obiger Reaction entstehende Substanz durchaus nicht als »lackartig« zu bezeichnen wäre, dass sie vielmehr einen schön krystallisirenden, braunrothen Körper vom Schmelzpunkt 203—204° darstellt. Die Elementaranalyse ergab die Zusammensetzung $C_{24}H_{19}N_3O$. Es wurde deshalb schon von Schunck und Brebner die Vermuthung aufgestellt, dass der entstandene Körper identisch ist mit dem von Zincke und Hagen⁴⁾ entdeckten Dianilidbenzochinonanilid, eine Vermuthung, welche noch dadurch bestärkt wurde, dass ein nach den Angaben der genannten Forscher dargestellter Körper sich in keiner Weise von dem aus Anilin und Wasserstoffsperoxyd dargestellten unterschied.

Es lag uns nun daran, die Theorie dieser eigenthümlichen Bildung des Dianilidbenzochinonanilids ausfindig zu machen, sowie noch weitere Anhaltspunkte für die Identificirung des unsrigen mit dem Zincke-Hagen'schen Körper zu gewinnen.

Vergleicht man die Formel des Dianilidbenzochinonanilids mit der des Anilins, so ergibt sich, dass neben der Bildung des ersteren noch ein anderer Vorgang eintreten musste, abgesehen von der Bildung des Azobenzols. Da das Verhältniss der Anzahl der Stickstoffatome zu der Anzahl der Kohlenstoffatome 1:8 ist, während dasselbe Verhältniss im Anilin 1:6 ist, so konnte angenommen werden, dass die Condensation des Anilins zu Dianilidbenzochinonanilid unter Aufnahme von Kohlenstoffatomen oder unter Austritt von Stickstoffatomen erfolgte. Erstere Annahme war theoretisch unwahrscheinlich und

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1384.

²⁾ Annals of Botany, Vol. III, No. IX, February 1889.

³⁾ Ibid. Vol. VI, No. XXII, July 1892.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 787.

leukten wir unsere Aufmerksamkeit vor allem auf die bei der Reaction möglicherweise austretenden Stickstoffatome. Schematisch kann die Bildung des Dianilidobenzochinonanilids aus Anilin und Wasserstoffsperoxyd durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:



und wir suchten daher nach Ammoniak.

Es wurde wie folgt verfahren: Anilin¹⁾ wurde mit Wasserstoffsperoxyd in verdünnter essigsaurer Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Den gebildeten, dunkelbraun gefärbten Niederschlag filtrirte man sodann ab und concentrirte das Filtrat; letzteres wurde in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen mit Natronlange versetzt und längere Zeit gekocht. Das etwa vorhandene Ammoniak wurde durch Salzsäure, welche sich in einem, mit dem Rückflusskühler verbundenen Peligot-Rohr befand, absorhirt, während das noch in kleinen Mengen in der Flüssigkeit vorhandene Anilin im Kühler sammt dem verdampfenden Wasser condensirt wurde. Nun dampfte man die salzsaure Lösung ein und sublimirte den Rückstand einige Mal über kleiner Flamme. Das schneeweisse, äusserlich den Eindruck von Chlorammonium machende, nicht zerfliessliche Sublimat wurde analysirt bezw. Chlor darin bestimmt; der gefundene Werth stimmte mit dem für Chlorammonium erwarteten überein. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Anilin auch Ammoniak gebildet wird.

Es sei noch bemerkt, dass wir keine Oxalsäure nachweisen konnten, was auch zu erwarten war, denn wenn dieselbe auch gebildet wäre, so könnte sie bei Anwesenheit von Wasserstoffsperoxyd nicht bestehen bleiben, sondern müsste zu Kohlensäure verbrannt werden²⁾.

Der, wie oben angegeben, erhaltene Niederschlag wurde in einem Kolben in Wasser suspendirt und mit Wasserdampf behandelt. Es entwich Azobenzol, welches sich durch den Schmelzpunkt sowie auch durch die charakteristische Krystallform erkennen liess. Das im Kolben zurückbleibende Product wurde aus Chloroform umkrystallisirt; der Schmelzpunkt der so erhaltenen Krystalle ergab sich zu 202 bis 203° C. (uncorr.), also zu einer Zahl, welche mit der von Zincke und Hagen für das Dianilidobenzochinonanilid gefundenen übereinstimmt. Ein Theil dieses Körpers wurde nun mit Schwefelsäure und Aethylalkohol behandelt in der Hoffnung, zu einem Aethyläther des Anilidooxybenzochinonanilids zu gelangen. Das Gemisch der genannten Ingredienzien (1 Theil Substanz, 5 Theile concentrirte Schwefel-

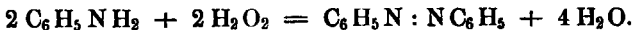
¹⁾ Verwendet wurde das chemisch reine Anilin des Handels, welches zuvor einmal überdestillirt war.

²⁾ Vergl. Wurster, Centralblatt für Physiologie 1887, 33.

säure und 100 Theile Alkohol) wurde zu dem Ende eine Stunde lang auf 70° erhitzt, die Lösung in viel Wasser gegossen, sodann nach längerem Stehen filtrirt und schliesslich mit Ammoniak ausgefällt. Der ziegelrothe Niederschlag wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Thierkohle gekocht, wiederum mit Ammoniak gefällt und aus verdünntem Methylalkohol krystallisirt¹⁾. Der Schmelzpunkt der erhaltenen rubinrothen Krystalle ergab sich zu 136° C. (uncorrigirt), während Zincke und Hagen für Anilidoäthoxybenzochinonanilid 134° C. und Fischer und Hepp 137° C. fanden. Eine Stickstoffbestimmung ergab den Werth 8.62 pCt., während sich für C₂₀H₁₈O₂N₂ 8.80 pCt. Stickstoff berechnet. Mithin liegt thatsächlich der erwartete Körper vor und der Identitätsbeweis des aus Anilin und Wasserstoffsperoxyd entstehenden Körpers mit dem Dianilidobenzochinonanilid ist geliefert.

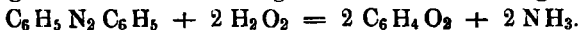
Dieses Ergebniss erlaubt nun die Reaction zwischen Anilin und Wasserstoffsperoxyd in essigsaurer Lösung in einzelne Stadien zu zergliedern.

Da, wie Leeds bemerkte, die Menge des gebildeten Azobenzols eine Function der Temperatur ist, so ist wohl anzunehmen, dass das primäre Reactionsproduct eben Azobenzol ist. Die Reaction würde demnach wie folgt verlaufen:



Das gebildete Azobenzol bleibt jedoch bei höherer Temperatur nur zum kleinen Theil als solches bestehen, indem es nun durch Vermittlung von weiteren Mengen Wasserstoffsperoxyd mit Anilin zu reagiren beginnt. Diese Vermittelung besteht am wahrscheinlichsten in der Bildung von Chinon aus Azobenzol. Wir versuchten übrigens durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Azobenzol zu Chinon zu gelangen, der Versuch war jedoch nicht befriedigend ausgefallen, denn wir konnten auch nach längerem Kochen von Azobenzol mit Wasserstoffsperoxyd in saurer Lösung, Chinon nicht mit Sicherheit nachweisen. Es wäre demnach anzunehmen, dass Azobenzol im Entstehungszustande weit reactionsfähiger ist und mit Wasserstoffsperoxyd im Stande ist, Chinon zu liefern.

Bei diesem Stadium der Reaction wird wahrscheinlich auch die Abspaltung des Ammoniaks erfolgen, nach der Gleichung:



Das gebildete Chinon reagirt mit dem überschüssigen Anilin in der bekannten Weise, indem Dianilidobenzochinonanilid und Hydrochinon entstehen, welches letztere aber durch Wasserstoffsperoxyd wieder zu Chinon oxydirt wird. Es muss übrigens bemerkt werden,

¹⁾ Siehe Darstellung von Anilidoäthoxychinonanilid aus Azophenin nach Fischer und Hepp, diese Berichte XXI, 677.

dass die Bildung von Dianilidobenzochinonanilid nur bei Gegenwart von schwachen Säuren verläuft, wie Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäure etc. Bei Anwesenheit von starken Säuren, wie Salzsäure, findet etwas ganz anderes statt. Ein Gemisch von Anilin, Wasserstoffsperoxyd und Salzsäure, färbt sich anfänglich schön blau, sodann blaugrün, dann missfarbig und ein Körper wird im festen Zustande abgeschieden. Höchst wahrscheinlich gehört derselbe in die Gruppe der Induline; mit dem Studium desselben sowie auch mit der Reaction von Homologen des Anilins auf Wasserstoffsperoxyd sind wir beschäftigt.

Zum Schluss wird es vielleicht nicht uninteressant sein, wenn wir eine Zusammenstellung der beim Behandeln von Anilin mit oxydirenden Agentien erhaltenen Resultate unternehmen.

Anilin mit Mangansperoxyd und Schwefelsäure liefert nach Hofmann¹⁾ neben Ammoniak nur wenig Chinon. Mit Chromsäuregemisch vorzugsweise Chinon. Kaliumpermanganat oxydirt Anilin in alkalischer Lösung zu Azobenzol, Ammoniak und Oxalsäure²⁾. Wasserstoffsperoxyd in Anwesenheit von schwachen Säuren zu Ammoniak und Dianilidobenzochinonanilid, in Anwesenheit von starken Säuren entsteht wahrscheinlich ein Indulinkörper; Kaliumpermanganat in saurer Lösung giebt Anilinschwarz und letzteres geht bei energischer Oxydation in Chinon über.

Von den aufgezählten oxydirenden Stoffen zeigen am meisten Aehnlichkeit Wasserstoffsperoxyd und Kaliumpermanganat. Höchst wahrscheinlich bildet sich auch bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Anilin in salzsaurer Lösung zunächst ein Chinonabkömmling, haben doch die Versuche von Fischer und Hepp³⁾ gezeigt, dass Chinonanilide bei der Indulinbildung als intermediäre Producte auftreten. Während also bei der Behandlung von Anilin mit Wasserstoffsperoxyd und Essigsäure die Reaction auf der Bildung des Chinonanilids stehen bleibt, schreitet sie bei der Anwesenheit von starken Säuren weiter. Dasselbe hat man bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat in saurer Lösung auf Anilin; auch hier wird vielleicht erst ein Chinonanilid gebildet, nur tragen die hier waltenden Verhältnisse dazu bei, dass ersteres im Entstehungszustand weiteren Umwandlungen unterliegt.

Kersal, Manchester.

¹⁾ Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1863, 415.

²⁾ Hoogewerf, *Dorp, diese Berichte* X, 1936; II, 1202.

³⁾ *Ann. d. Chem.* 262, 237.