

581. O. Fischer und J. Trost: Ueber Oxydation von Aminbasen mit Natriumsuperoxyd.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 28. December.)

Girard hat zuerst die eigenthümliche Bildung eines Nitrokörpers durch Oxydation der entsprechenden Aminbase mitgetheilt — die Ueberführung der Pikraminsäure mittels Salpetersäure in Piktinsäure. In neuerer Zeit ist es Prudhomme, sowie Bamberger und F. Meimberg gelungen, Anilin durch Chlorkalk resp. übermangansaures Kali in Nitrobenzol überzuführen.

Bei Gelegenheit des Studiums der Oxydationsproducte von Orthodiaminen, welche den Einen von uns seit längerer Zeit beschäftigen, wurde die Beobachtung gemacht, daß *o*-Phenylendiamin unter gewissen Umständen durch Natriumsuperoxyd nicht in das bekannte Diamidophenazin verwandelt wird, sondern in einen gelben Körper, der sich als Orthonitranilin entpuppte.

Das Natriumsuperoxyd wurde von der Fabrik Koenigswarter & Ebell in Linden bezogen. Es sei dabei bemerkt, dass die erstbezogene Büchse ein Superoxyd enthielt, dem kleine Partikelchen Natrium beigemischt waren. Eine Probe davon auf Wasser geworfen, löste sich unter schwacher Feuerscheinung zischend in kaltem Wasser. Einmal wurde dabei das Gefäß durch Explosion zertrümmert. Eine zweite Sendung war frei von metallischem Natrium. Auf die kräftig oxydirende Wirkung dieses Präparates auf Phosphor, Glycerin, Kohlenpulver hat schon V. Meyer (Chem.-Ztg. 1893, No. 18) aufmerksam gemacht.

Die oxydirende Wirkung des Superoxyds in Lösung ist verschieden, je nachdem in saurer oder alkalischer Lösung operirt wird. In saurer Lösung giebt die Oxydation von Basen der aromatischen Reihe leicht complicirte Producte, welche schwer zu scheiden und meist amorphe, dunkle, schwerlösliche Niederschläge sind.

Kocht man z. B. eine wässrige Anilinlösung am Rückflusskühler mit einer etwa 10 procentigen Natriumsuperoxydlösung, so erhält man Nitrobenzol. Wenn man aber in essigsaurer Lösung operirt, so erhält man einen dunkelbraunen Niederschlag, aus welchem mittels Wasserdampf etwas Azobenzol abgetrieben wurde, während der Rückstand an Chloroform das bekannte Dianilidochinonanil abgab. Im letzteren Falle verläuft also der Process in derselben Weise, wie mit Wasserstoffsperoxyd¹⁾.

Operirt man endlich in salzsaurer Lösung, so entsteht zunächst ein dunkelgrünes, dann schwarz werdendes Oxydationsproduct (Anilinschwarz).

¹⁾ Schunck und Marchlewski, diese Berichte 25, 3574.

o-Amidophenol. Giebt man zu einer wässrigen Lösung von salzsaurem *o*-Amidophenol eine 10procentige Lösung des Superoxyds und erwärmt dann nach und nach auf ca. 80°, so findet lebhaftere Reaction statt, wodurch sich die Flüssigkeit zuerst gelb, dann roth färbt, und unter Gasentwicklung sich von selbst weiter erhitzt. Setzt man nach Beendigung der Reaction Salzsäure im Ueberschuss hinzu und extrahirt mit Aether, so resultiren nach dem Verdunsten des Aethers gelbe Nadeln, welche nach der Umkrystallisation aus Wasser bei 44° schmolzen und sich als Orthonitrophenol ergaben. Die Ausbeute beträgt etwa 8—10 pCt. vom angewandten *o*-Amidophenol.

Analyse: Ber. Proc.: N 10.07.

Gef. » » 10.14.

Wird aber in salzsaure Lösung gearbeitet, so gelangt man zu einem Gemenge eines rothen und dunkel-schwarzbraunen Farbstoffs — also zu demselben Resultate, welches P. Seidel (diese Berichte 23, 182) bei der Einwirkung von Luft auf die heisse Lösung erhalten hatte. Wir isolirten das Triphendioxazin¹⁾ ähnlich wie Seidel durch Sublimation, wobei der schwarze Farbstoff verkohlt.

Phenylendiamine. Die 3 Phenylendiamine verhalten sich gegen Natriumsuperoxydlösung bei alkalischen Oxydationen vollkommen analog. Es wurden die concentrirten Lösungen dieser Basen resp. ihrer Salze in Wasser mit 10procentiger Superoxydlösung im Ueberschuss erwärmt. Beim Ortho- und Paraphenylendiamin schieden sich die Nitrokörper theilweise beim Erkalten aus, während das Meta-derivat in Lösung blieb. Die Nitraniline wurden mittels Aether extrahirt und in bekannter Weise gereinigt.

Das so gewonnene Orthonitranilin schmolz bei 71.5°.

Analyse: Ber. Proc.: N 20.3.

Gef. » » 20.1.

Das Metanitranilin schmolz bei 113—114, das Paranitranilin bei 147°. Die Ausbeute ist in allen Fällen ziemlich gering (7—10 pCt. des angewandten Diamins). Bei vorsichtiger Oxydation des *o*-Phenylendiamins in schwach salzsaure Lösung entsteht salzsaures Diamidophenazin, während in concentrirter Lösung ein amorpher dunkelbrauner Niederschlag entstand. Meta- und Paraphenylendiamin werden in salzsaure Lösung in kurzer Zeit weitgehend oxydirt. Beachtenswerth ist, dass es niemals gelang, aus *p*-Phenylendiamin in irgendwie glatter Ausbeute Chinon zu erhalten.

o-p-Toluyldiamin (Schmp. 99°). Dieses Diamin verhält sich von den Phenylendiaminen in sofern etwas verschieden, als es hierbei gelingt, beide Amidogruppen der Reihe nach durch die Nitrogruppe zu ersetzen.

¹⁾ Siehe auch O. Fischer und E. Hepp, diese Berichte 23, 2783.

Lässt man Natriumsuperoxyd auf *o-p*-Toluyldiamin in wässriger Lösung bei mässiger Temperatur einwirken, so entsteht *p*-Nitro-*o*-toluidin vom Schmp. 107^o, es wird also die in der Para-Stellung (zum Methyl) befindliche Amidogruppe oxydirt.

Analyse: Ber. Proc.: N 18.42.

Gef. » » 18.55.

Giebt man aber zur heissen Lösung des *o-p*-Toluyldiamins Natriumsuperoxydlösung und erhitzt sogleich weiter zum Sieden, so wird nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen die gelbe Lösung tiefroth gefärbt und man erhält durch Ausäthern monokline Prismen von Schmp. 70.5^o. Die Annahme, dass hierbei *o-p*-Dinitrotoluol gebildet wird, wurde durch die Analyse bestätigt.

Analyse: Ber. Proc.: C 46.1, H 3.29, N 15.40.

Gef. » » 45.6, » 3.30, » 15.42.

582. Otto Fischer und Heinrich Schütte: Ueber einige Synthesen der Acridinreihe und über 2.7-Phenylamidonaphtol.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 28. December.)

1. Synthese des Acridins aus *o*-Amidodiphenylmethan.

Vor längerer Zeit¹⁾ haben O. Fischer und Körner eine Synthese des Diamidophenylacridins (Chrysanilins) veröffentlicht, wonach dieser Farbstoff durch Oxydation des Orthodiparatriamidotriphenylmethans gebildet wird. Später wurden im hiesigen Laboratorium in analoger Weise aus *o*-Amido- β -phenylnaphtylamin α - β -Naphtophenazin, sowie aus Orthoamidodiphenylamin das einfachste Phenazin gewonnen²⁾.

Es war nach diesen Synthesen vorauszusehen, dass man aus Orthoamidodiphenylmethan durch Oxydation zum Acridin gelangen werde. Königs und Nef³⁾ erwähnen bereits, dass sie bei der Darstellung des *o*-Nitrodiphenylmethans⁴⁾ als Nebenproduct kleine Mengen von Acridin erhalten haben. Es ist leicht möglich, dass bei diesem Process durch die reducirende Wirkung des Aluminiumchlorids kleine Mengen von Amidodiphenylmethan gebildet werden, welche dann durch den oxydirenden Einfluss des Nitrokörpers in Acridin verwandelt werden. Wir können diese Beobachtung von Königs und Nef be-

¹⁾ Diese Berichte 17, 206.

²⁾ Diese Berichte 26, 188 u. 383.

³⁾ Diese Berichte 19, 2431.

⁴⁾ Geigy u. Königs, diese Berichte 18, 2402.