

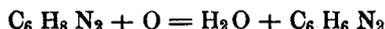
Die im Vorstehenden nur skizzirten Versuche sollen demnächst im Jahrbuch der Hamburgischen Wissenschaftlichen Anstalten eingehender beschrieben werden.

86. E. Bandrowski: Ueber die Oxydation des Paraphenylendiamins.

[Im Auszuge aus den Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften zu Krakau.]

(Eingegangen am 15. Februar.)

In meiner Abhandlung¹⁾ »über die Oxydation des Paraphenylendiamins und des Paramidophenols« habe ich gezeigt, dass Paraphenylendiamin überaus leicht, nämlich schon durch Luftsauerstoff in wässrig-ammoniakalischer Lösung nach der empirischen Gleichung:



oxydirt wird. Das Oxydationsproduct bildet gut ausgebildete, glasglänzende, dunkelgranatrothe Krystalle mit grünlichem Oberflächenschimmer, die bei 230—231° schmelzen und dabei sich zersetzen. Ihre Löslichkeit in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist eine ganz geringe.

Rascher verläuft die Oxydation des Paraphenylendiamins, wenn Sauerstoff durch eine wässrig-ammoniakalische Lösung des Diamins geleitet wird, wobei eine Anordnung getroffen werden kann, dass der Sauerstoffstrom eine Reihe von die Lösung enthaltenden Gefässen passirt. Das Oxydationsproduct setzt sich in kleinen broncefarbenen Krystallblättchen zu Boden. Zu Ende der Reaction, welche übrigens quantitativ verläuft, lässt sich ein deutlicher Isocyangeruch bemerken.

Die Analyse der Krystalle ergab:

Procente: C 63.94, 63.66, H 5.79, 6.09, N 25.45,

entsprechend der Formel $C_{18} H_{20} N_6 O$, welche

Procente: C 64.28, H 5.95, N 25

verlangt.

Der Vergleich der Formeln $C_6 H_8 N_2$ und $C_{18} H_{20} N_6 O$ ergibt das Verhältniss:

$C_{18} H_{20} N_6 O = 3 C_6 H_8 N_2 + H_2 O$ oder $C_{18} H_{20} N_6 O = C_{18} H_{18} N_6 + H_2 O$, d. h. 1. das nach der zweiten Methode erhaltene Product enthält Krystallwasser. Es verliert thatsächlich bei 100° an Gewicht (Ber.

¹⁾ Wiener Monatshefte 1889.

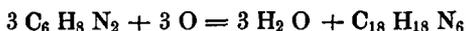
Procente: 5.36; gef. Procente 5.85) und besitzt getrocknet die der empirischen Formel $C_8 H_8 N_6$ entsprechende Zusammensetzung

Ber. Procente: C 67.94, H 5.44, N 26.41.

Gef. » » 67.36, » 5.59, » 26.5.

2. Das Moleculargewicht des Oxydationsproductes entspricht der Formel $C_{18} H_{18} N_6$.

Auch die physikalischen Eigenschaften (hoher Schmelzpunkt, dunkle Farbe, geringe Löslichkeit etc.) und das chemische Verhalten des Körpers deuten zur Genüge an, dass es wohl um mehr als nur um 2 Atome Wasserstoff vom Paraphenyldiamin sich unterscheidet, dass er demnach die Molecularformel $C_6 H_6 N_2$ nicht besitzen kann. Der Oxydationsvorgang muss somit in der Gleichung:



zum Ausdrucke gelangen.

Ehe ich zu diesem Theile meiner Arbeit übergehe, möge noch eine neue und recht bequeme Methode der Darstellung des Körpers $C_{18} H_{18} N_6$ eingehend beschrieben werden. In derselben kommt Kaliumferricyanid in ammoniakalischer Lösung als oxydirendes Agens zur Anwendung. Die ersten Partien dieser Lösung verursachen in der ammoniakalischen Diaminlösung eine höchst charakteristische purpurrothe Färbung, welche langsam verschwindet und zur Bildung von dunkelbraunrothen oder broncefarbenen Krystallen Anlass giebt. Spätere Partien wirken schneller, namentlich nach dem Aufmischen der Lösung. Den quantitativen Verlauf der Reaction ergiebt folgender Versuch:

Es wurde Kaliumferricyanlösung, die im Liter 36.5 g $K_3 Fe(CN)_6$ enthielt, in Partien von je 225, 450, 300 und 400 ccm zu einer ammoniakalischen Lösung von 15 g des Paraphenyldiaminchlorhydrats hinzugefügt, das jedesmal ausgeschiedene Product bis zum Verschwinden jeder Spur von $K_4 Fe(CN)_6$ ausgewaschen, getrocknet und analysirt. Die Ergebnisse sind:

I. Partie (nach 225 ccm $K_3 Fe(CN)_6$). Lufttrocken: $H_2 O$ 4.7 pCt. Getrocknet bei $120^\circ C$ 67.4, H 5.83.

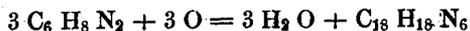
II. Partie (nach 450 ccm $K_3 Fe(CN)_6$). Lufttrocken: C 63.7, H 6.09, $H_2 O$ 5.7 pCt. Getrocknet bei $120^\circ C$ 67.67, H 5.76.

III. Partie (nach 300 ccm $K_3 Fe(CN)_6$). Lufttrocken: $H_2 O$ 5.7 pCt. Getrocknet bei $120^\circ C$ 67.32, H 5.36.

IV. Partie (nach 400 ccm $K_3 Fe(CN)_6$). Lufttrocken: $H_2 O$ 5.7 pCt., Getrocknet bei $120^\circ C$ 67.14, H 5.64 pCt.

Somit bildete das Product in jeder Partie ganz einheitliche Krystalle von der Formel $C_{18} H_{20} N_6 O$, nur in der letzten waren sie etwas dunkler braun gefärbt, was wahrscheinlich eine minimale Verunreinigung (die Analyse ergab etwas weniger Kohlenstoff) anzeigt.

Auf 15 g Paraphenyldiaminchlorhydrat (8.9 g Diamin) wurden somit 1375 ccm von der Oxydationslösung, d. i. 50.18 g Kaliumferricyanid statt 54.6, welche von der Gleichung:



verlangt werden, angewendet. Obigen Ziffern entspricht auch die Ausbeute an dem Producte $\text{C}_{18} \text{H}_{18} \text{N}_6$.

Das Leukoproduct $\text{C}_{18} \text{H}_{20} \text{N}_6$ und das Paraphenyldiamin als Reductionsproducte des Körpers $\text{C}_{18} \text{H}_{18} \text{N}_6$.

Der Körper $\text{C}_{18} \text{H}_{18} \text{N}_6$ wird leicht sowohl in sauren (mittels Zinnchlorür, Zinn oder Zink und Salzsäure), als auch in alkalischen (mittels Schwefelammonium) Lösungen reducirt. In concentrirter salzsaurer Lösung scheidet sich das Leukoproduct als in Salzsäure unlösliches Chlorid in Form nadeliger oder wolliger Kryställchen ab, deren Analyse trotzdem zu keinen brauchbaren Zahlen führte, da der Körper an der Luft überaus leicht oxydirt und zersetzt wird.

Behufs Gewinnung des freien Leukoproductes wird die gut verriebene Substanz $\text{C}_{18} \text{H}_{18} \text{N}_6$ mit viel Wasser und etwas Schwefelammonium gekocht (wobei dieselbe in Lösung übergeht), und da der Leukokörper sich überaus leicht an der Luft oxydirt, so ist es zweckmässig, die Lösung in kleine Kölbchen zu filtriren, dieselben voll zu machen und mit gelbem Schwefelammonium zu überschichten. Der Leukokörper setzt sich in kleinen, weissen Kryställchen zu Boden. Dieselben werden schnell filtrirt, mit Wasser gut gewaschen und in einem Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom bei 100° getrocknet. Trotzdem ist eine oberflächliche Oxydation des Körpers nicht zu vermeiden.

Das Präparat war jedesmal bläulich oder violett gefärbt. Es sinterte schon bei 160° , schmolz gegen 230° unter Zersetzung. In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich, leicht in heissem, unlöslich in Weingeist, Aether, Benzol, Chloroform u. dergl. Es ist ein ausgesprochen basischer Körper, löst sich leicht in Säuren und bildet Salze. Das Chlorid und Sulfat zeichnen sich durch geringe Löslichkeit in conc. Säuren aus. Im freien Zustande werden sie an der Luft leicht verändert.

Die Analyse ergab:

Procente: C 67.40, 66.8, 66.04, H 6.40, 6.36, 6.37, N 26.35, woraus die Formel $\text{C}_{18} \text{H}_{20} \text{N}_6$, welche

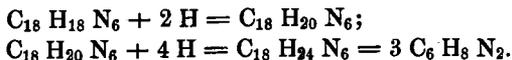
Procente: C 67.08, H 6.37, N 26.35,

verlangt, abgeleitet wird.

Es wurde zuletzt versucht, die Reduction des Körpers $\text{C}_{18} \text{H}_{18} \text{N}_6$ mittels Zinkstaub bei höherer Temperatur zu bewirken. Zu diesem Ende wurden etwa 5 g des Körpers $\text{C}_{18} \text{H}_{18} \text{N}_6$ mit etwa 60 g Zinkstaub innig gemengt und in einer Röhre erhitzt. Es entweichen da-

bei verschiedene gasartige Producte, worunter Ammoniak, und sublimirte ein schön krystallisirter Körper, der als Paraphenylendiamin erkannt wurde.

Aus diesen Thatsachen erhellt es, dass die Reduction des Körpers $C_{18}H_{18}N_6$ in 2 Stadien verläuft, die in folgenden zwei Gleichungen zum Ausdrucke gelangen:



Daraus kann gefolgert werden, dass in dem Körper $C_{18}H_{18}N_6$ drei Paraphenylendiaminreste enthalten sind. Diese Folgerung erfährt eine weitere Stütze in der Thatsache, dass bei der Oxydation des Körpers $C_{18}H_{18}N_6$ mittels Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Chinon gebildet wird.

Das Acetylderivat, $C_{18}H_{14}N_6(C_2H_3O)_4$,

Der Körper $C_{18}H_{18}N_6$ wurde im Wasserbade mit Essigsäureanhydrid erwärmt und nach etwa 2 Stunden Wasser im grossen Ueberschusse zugesetzt.

Am Boden des Körpers setzt sich ein kirschrother Niederschlag ab; die über demselben befindliche Flüssigkeit ist kaffeebraun und enthält in Lösung einen Körper, der durch Ammoniak als brauner, amorpher Niederschlag gefällt wird. Derselbe wurde nicht weiter untersucht.

Die kirschrothe Substanz wurde abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und aus Nitrobenzol umkrystallisirt.

Die Analyse ergab:

Procente: C 63.8, 63.8, 64.2, 63.9, H 6.15, 5.7, 5.7, 5.6,
N 18.0, 17.8, 17.4, 17.5,

woraus die Formel $C_{13}H_{13}N_3O_2$, welche

Procente: C 64.19, H 5.35, N 17.28

verlangt, abgeleitet wird.

Obige Formel muss jedoch in Anbetracht der Zusammensetzung des Körpers $C_{18}H_{18}N_6$ verdoppelt werden, sodass dem Acetylderivat die Formel $C_{26}H_{26}N_6O_4$, d. i. $C_{18}H_{14}N_6(C_2H_3O)_4$ zugeschrieben werden muss.

Es wurde weiter versucht, die Acetylierung in zugeschmolzenen Röhren bei höherer Temperatur zu bewirken, doch war der Erfolg insofern derselbe, als wiederum dasselbe Acetylderivat, $C_{26}H_{26}N_6O_4$, obgleich in geringerer Menge erhalten wurde.

Somit befinden sich im Molekül des Körpers $C_{18}H_{18}N_6$ vier Wasserstoffatome, welche durch Acetylgruppen vertreten werden können und höchst wahrscheinlich von 4 Amidgruppen abstammen. Die zwei anderen Stickstoffatome wären im Molekül tertiär gebunden.

Das Acetylderivat, $C_{18}H_{14}N_6(C_2H_3O)_4$, bildet lange, fadenartige, hochziegelrothe Krystalle, die bei 294° schmelzen. Sie lösen sich nicht in Wasser, sehr wenig in Weingeist, Aether, Benzol u. dergl., ziemlich leicht in warmem Eisessig oder Nitrobenzol, aus welchem letzterem sie gut umkrystallisirt werden können. Beim Erwärmen mit einer grossen Menge von 75procentigem Weingeist geht der Körper langsam in Lösung und setzt sich kurz darauf in Form prächtiger, quadratischer Krystalle ab, die dunkelroth gefärbt sind und einen grünen, metallischen Glanz zeigen. Die Analyse der Krystalle ergab:

Lufttrocken: Procente: C 59.3, H 5.7, H_2O 7.3,
Getrocknet bei 100° » » 63.8, » 5.3.

Die Zahlen beweisen, dass die Krystalle die Formel $C_{16}H_{26}N_6O_4 + 2H_2O$ besitzen.

Reduction des Acetylderivates.

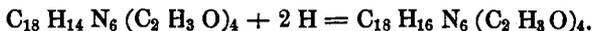
I. Reduction mittels Phenylhydrazinchlorhydrat.

Das Acetylderivat wurde in gleichen Theilen mit Phenylhydrazinchlorhydrat und etwa 300 Th. Weingeist am Rückflusskühler erwärmt. Der Körper löst sich, bei weiterem Erwärmen entfärbt sich die Lösung, wobei Stickstoff stürmisch entweicht. Die entfärbte, blass oder grünlich gelbe Lösung wurde filtrirt und sodann bis zu $\frac{2}{3}$ abdestillirt, wonach das Reductionsproduct in weissen Kryställchen abgeschieden wurde. Ihre Analyse ergab:

Procente: C 55.17, 55.25, H 5.46, 5.70, Cl 12.13, 12.53, N 14.79,
woraus die Formel $C_{26}H_{30}N_6O_4Cl_2$, welche

Procente: C 55.6, H 5.35, Cl 12.6, N 14.97
verlangt, abgeleitet werden kann.

Der Körper verliert schon beim Behandeln mit kaltem Wasser Chlorwasserstoff und hinterlässt die freie Base $C_{26}H_{28}N_6O_4$. Das Reactionsproduct ist demnach ein Chlorid von der Formel $C_{26}H_{28}N_6O_4 \cdot 2HCl$ und vollzog sich die Reaction nach der Gleichung:



Die freie Base, $C_{18}H_{16}N_6(C_2H_3O)_4$, konnte auch durch Erwärmen des Acetylderivates in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin oder Schwefelammonium gewonnen werden. Jedesmal wird das Acetylderivat gelöst und scheidet sich in Bälde in kleinen wolligen Kryställchen ab. Dieselben sind unlöslich in Wasser, sehr wenig in Weingeist und anderen üblichen Lösungsmitteln und röthen sich an der Luft. Die Analyse der mit Schwefelammonium erhaltenen Substanz ergab:

Ber. Procente: C 63.93, H 5.74.
Gef. « » 63.67, » 6.08.

Obige Thatsachen beweisen, dass 1. die Reduction des Acetylderivates unter Aufwand derselben Anzahl Wasserstoffatome verläuft,

wie die Reduction der Muttersubstanz $C_{18}H_{18}N_6$. 2. Das Reductionsproduct des Acetylderivates bildet eine schwache zweisäurige Base, deren Salze (Chlorid) schon durch Wasser zerlegt werden, eine Eigenschaft, die bei vielen secundären Basen angetroffen wird und welche darauf hinweist, dass im Molekül des Leukoacetylderivates zwei Imidgruppen vorhanden sind.

Dieselben konnten aus einer Azogruppe :N.N: entstanden sein analog, wie ich dies bei den von mir untersuchten Paraphenylenen, welche durchweg eine solche Sprengung der Parazogruppe erfahren, nachgewiesen habe.

Diese Annahme findet eine weitere Stütze in der oben wahrscheinlich gemachten Annahme, dass im Molekül $C_{18}H_{18}N_6$ vier Amidgruppen neben zwei tertiären Stickstoffgruppen vorhanden sind und

II. in der Reduction des Acetylderivates mittels Zink in essigsaurer Lösung.

Das Acetylderivat wird mit Zink und überschüssiger 75proc. Essigsäure bis zur vollständigen Lösung und Entfärbung am Rückflusskühler erwärmt und sodann die Lösung in viel Wasser filtrirt. Nach kurzer Zeit fallen kleine Kryställchen zu Boden, die, unter dem Mikroskope gesehen, als quadratische oder romboïdale Blättchen mit abgezähnten oder abgerundeten Rändern erscheinen. Dieselben sind unlöslich in Wasser, sehr wenig in Weingeist, leicht in Essigsäure. Sie schmelzen weit über 300° und besitzen basische Eigenschaften. Die Analyse ergab:

Procente: C 68.35, 68.68, H 5.86, 5.61, N 18.59, 18.37,

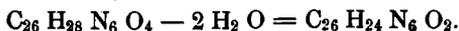
woraus die Formel $C_{26}H_{24}N_6O_2$, welche

Procente: C 69.02, H 5.53, N 18.58

verlangt, berechnet wurde.

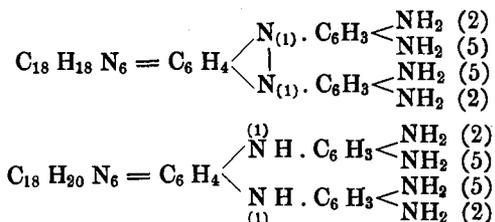
Die Bildung des Körpers erfolgt quantitativ, da bis 87.5 pCt. statt 93.2 pCt. vom Acetylderivat erhalten wurden.

Vergleicht man die Formel des Acetylderivates, $C_{26}H_{26}N_6O_4$, mit der seines in Rede stehenden Reductionsproductes, $C_{26}H_{24}N_6O_2$, so sieht man, dass bei der Einwirkung von Zink in essigsaurer Lösung das Acetylderivat nicht nur reducirt, sondern auch anhydrisirt worden ist, demnach die Reaction in zwei Phasen verläuft:

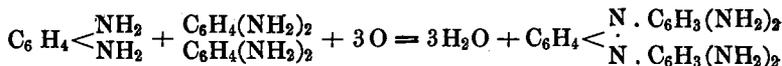


Diese Anschauung findet auch ihre thatsächliche Begründung darin, dass das Leukoacetylderivat, $C_{26}H_{28}N_6O_4$, beim Erwärmen mit Zink und Essigsäure in den Anhydrokörper, $C_{26}H_{24}N_6O_2$, übergeführt werden konnte.

An dieser Anhydrisirung mussten unumgänglich zwei Acetylreste theilgenommen haben, und da dies bei den Acetaniliden nur dann zu geschehen pflegt, wenn neben der Acetanilidgruppe eine Amid- oder Imidgruppe sich in Orthostellung befindet, so würde auch in dem Leukoacetylderivat, $C_{26}H_{28}N_6O_4$, eine ebensolche Configuration anzunehmen sein, d. i. zwei Imidgruppen in Orthostellung zu zwei Acetamidgruppen. Nun ist eine solche Configuration gerade eine unerlässliche Consequenz der früher ausgesprochenen Annahme, wonach das Oxydationsproduct des Paraphenylendiamins, $C_{18}H_{18}N_6$, neben vier Amidgruppen eine Parazophenylengruppe, $:N:N:$, welche bei der Reduction zwei Imidgruppen liefert, besitzt, sodass die Anhydrisirung des Leukoacetylderivates, $C_{26}H_{28}N_6O_4$, als Beweis dieser Annahme betrachtet werden könnte. Es wären somit:



Wie ein Blick auf obige Formeln beweist, wäre das Oxydationsproduct des Paraphenylendiamins ein Tetraamidodiphenylparazophenyl, sein Reductionsproduct ein Tetraamidodiphenylparaphenylendiamin. Die Oxydation des Paraphenylendiamins vollzöge sich nach dieser Annahme gemäss der Gleichung:



Mit dieser Annahme befindet sich die Thatsache in völliger Uebereinstimmung, dass der Körper $C_{18}H_{18}N_6$ — wie alle Parazophenylene — durch Säuren zerlegt wird, obwohl — wie meine vorläufigen Versuche andeuten — der Zersetzungsprocess viel complicirter zu sein scheint, wie dies z. B. mit der Barsilovsky'schen Base, die nach den Versuchen von Green ebenfalls zu dieser Klasse von Körpern gehört — der Fall ist.

Weiteren Versuchen möge die Aufklärung dieses Verhaltens vorbehalten bleiben.

Krakau, 10. Februar 1894.

1) Diese Berichte 26, 2772.