

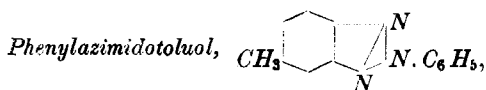
Ganz schwach gelbliche, fast farblose Blättchen vom Schmp. 142.5° (Bad 135°).

0.2097 g Sbst.: 0.5318 g CO₂, 0.0898 g H₂O. — 0.1026 g Sbst.: 17.6 ccm N (17°, 721.5 mm).

C₁₃H₁₁N₃O. Ber. C 69.33, H 4.88, N 18.66.

Gef. » 69.15, » 4.76, » 18.88.

Löslichkeit: Benzol, Chloroform, Eisessig schon kalt leicht. — Aether kalt sehr schwer, warm schwer. — Petroläther kalt fast garnicht, warm sehr schwer. — Aceton kalt ziemlich leicht, warm sehr leicht. — Alkohol kalt ziemlich schwer, heiss sehr leicht. — Ligroin kalt schwer, heiss leicht. — In concentrirter Salzsäure löslich und mit Wasser wieder fällbar.



scheidet sich in einer Menge von 4.4 g (Schmp. 95°) aus, wenn man 5 g des Vorigen mit einer siedenden Lösung von 30 g Zinnchlorür in 120 ccm concentrirter Salzsäure reducirt und dann mit Wasser verdünnt.

Weisse, glänzende, bei 98.5° schmelzende, feine Prismen (aus Alkohol). Aceton, Aether, Benzol, Eisessig lösen schon kalt sehr leicht, Ligroin kalt mässig leicht, kochend leicht, Alkohol kalt ziemlich schwierig, heiss sehr leicht.

0.1038 g Sbst.: 18.80 ccm N (16°, 728 mm).

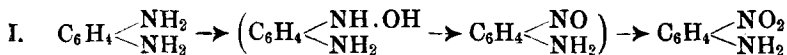
C₁₃H₁₁N₃. Ber. N 20.09. Gef. N 20.21.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnikums.

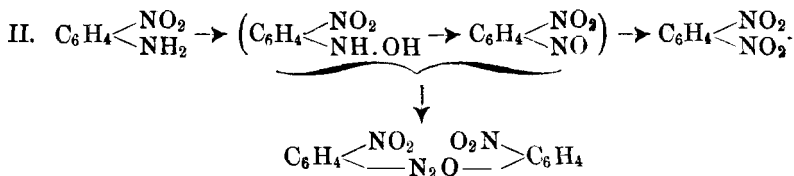
645. Eug. Bamberger und Rud. Hübner: Oxydation des Paraphenylendiamins.

(Eingegangen am 5. November 1903.)

Am Beispiel des *p*-Phenylendiamins kann man sich besonders gut überzeugen, um wieviel grösser die Oxydationsfähigkeit der Hydroxylamino- als diejenige der Amino-Gruppe ist. Unterwirft man das genannte Diamin der Einwirkung des Caro'schen Reagens unter Verwendung eines nicht allzu grossen Ueberschusses an activem Sauerstoff, so entsteht — gleichviel ob eine wässrige oder ätherische Lösung oxydirt wird — unter allen Umständen als Hauptproduct der Reaction Paranitranilin, ohne Zweifel im Sinne der Zeichen:



sich bildend; ein verhältnissmässig geringer Theil wird weiter oxydirt¹⁾, und zwar in wässriger Lösung zu *p*, *p'*-Dinitroazoxybenzol und *p*-Dinitrobenzol, in ätherischer Lösung nur zu Letzterem:



Das in der Oxydationsreihe I als Vorstufe des *p*-Nitranilins angenommene *p*-Nitrosoanilin kann bei Benutzung ätherischer Phenylendiaminlösung aus leicht begreiflichen Gründen scharf nachgewiesen und sogar in reinem Zustand isolirt werden.

Aus der eminenten Oxydationsfähigkeit der Hydroxylaminogruppe erklärt sich das Fehlen des Chinons unter den Producten der Phenylendiaminoxydation²⁾.

Oxydation wässriger *p*-Phenylendiaminlösung.

310 ccm eiskalter, scharf neutralisirter Sulfomonopersäurelösung (= 2.23 g activer Sauerstoff) tropften in ziemlich raschem Tempo zu einer auf 4° abgekühlten, andauernd in lebhafter Bewegung erhaltenen Lösung von 10 g Phenylendiamin in 550 ccm Wasser; das Oxydationsmittel bewirkte erst Grünfärbung und bald darauf Abscheidung bronzeglänzender, gelber Blättchen.

Nachdem das Caro'sche Reagens innerhalb 20 Minuten hinzugesetzt war, wurde die Lösung noch weitere fünf Minuten stark geschüttelt und dann von den Krystallen (A) abgesaugt; die Mutterlauge schied innerhalb 16-stündigen Stehens eine Substanz B ab, wurde nach dieser Zeit abermals filtrirt, um schliesslich erst im sauren, dann im ätzalkalischen Zustand erschöpfender Ausschüttelung mit Aether unterworfen zu werden. Extracte S bezw. A'.

A — 11.20 g dunkle, glänzende Krystalle ohne scharfen Schmelzpunkt — löste sich bis auf 6.4 g schmutzig grau gefärbten *p*-Phenylendiaminsulfats in siedendem Benzol auf. Aus der Lösung liessen sich

¹⁾ S. unsere Mitth. im gleichen Heft (S. 3803) über die drei Nitronitrosobenzole. Dass Dinitroazoxybenzol und Dinitrobenzol aus Hydroxylaminoanilin ohne Vermittelung des Nitroanilins entstehen, ist möglich, aber unwahrscheinlich.

²⁾ Bei Anwendung neutraler Sulfomonopersäurelösung; wird das Phenylendiamin in ätherischer Lösung oxydirt, so bilden sich minimale Mengen Chinon.

durch hinreichendes Eindampfen insgesamt 4.26 g dunkelbrauner seideglänzender Nadeln von fast reinem

Paranitranilin

isoliren; ihr zunächst bei 144—147° liegender Schmelzpunkt¹⁾ stellte sich nach einmaliger Krystallisation aus siedendem Benzol oder Wasser (Thierkohle) scharf und bleibend auf 147° ein. Ausbeute an Analysenmaterial 3.97 g. Identificirung durch directen Vergleich mit einem Sammlungspräparat, durch Herstellung des Acetylderivates vom Schmp. 210° und durch folgende Analyse:

$C_6H_6N_2O_2$. Ber. C 52.15, H 4.34, N 20.29.
Gef. » 51.87, » 4.54, » 20.45.

B im Gewicht von 1.48 g bestand zur Hauptsache aus

p,p'-Dinitroazoxybenzol, $NO_2.C_6H_4.N_2O.C_6H_4.NO_2$.

Es krystallisirte aus der eisessigsäuren, durch Erhitzen mit wenig Chromtrioxyd²⁾ gereinigten Lösung beim Verdünnen mit etwas Wasser in schwefelgelben, constant bei 191.5° schmelzenden, mit einem Controllpräparat²⁾ durchweg übereinstimmenden Nadeln und zeigte in Acetonlösung auf Zusatz von Natronlauge und Ammoniumsulfid die charakteristische Blaufärbung. Rein isolirt 1.36 g.

0.0706 g Sbst.: 12.8 ccm N (22°, 718 mm).

$C_{12}H_8N_4O_5$. Ber. N 19.44. Gef. N 19.54.

Der Rückstand des Extracts S — ein braunrothes, von Krystallen durchsetztes, 0.85 g wiegendes Oel — wurde der Dampfdestillation unterworfen. Das Unflüchtige ergab, ausser 0.4 g reinem Paranitranilin, keine definirbaren Stoffe³⁾, dem grünlich gelben Destillat dagegen liessen sich 0.15 g schwach strohgelber, bei 168—170° schmelzender Nadeln theils durch Filtration, theils durch Ausäthern abgewinnen. Sie sind nichts Anderes als

Paradinitrobenzol,

denn sie schmelzen, aus Wasser umkrystallisirt, constant bei 173.5—174°, wie ein Sammlungspräparat und wie eine Mischung beider und verwandeln sich unter der Einwirkung von Zinkstaub und Salzsäure in Paraphenyldiamin.

Aether A' hinterliess 0.75 g eines schwarzen Pulvers, das nach der Reinigung seiner alkoholischen Lösung mit Thierkohle 0.6 g unverändertes Paraphenyldiamin vom Schmp. 140° lieferte.

¹⁾ Alle Schmelzpunkte beziehen sich auf abgekürzte Thermometer.

²⁾ Vergl. Werner und Stiasny, diese Berichte 32, 3272 [1899]

³⁾ Vergl. die Dissertation von Hübner, Zürich 1902, S. 39.

Oxydation ätherischer *p*-Phenylendiaminlösung.

27 g feingepulvertes Phenylendiamin wurden mit 8 L Aether von 0° so lange in Berührung gelassen, dass nur geringe Mengen ungelöst blieben; dann wurden 640 ccm neutralisirter Sulfomonopersäurelösung (= 4.96 g activem Sauerstoff) in einem Guss hinzugefügt und eine Minute 20 Sekunden lang kräftig durchgeschüttelt. Während die Temperatur auf 6° stieg, krystallisirte fast augenblicklich ein dunkelgrüner Körper aus. Die Hauptmenge der ätherischen Schicht wurde abgossen (A), der Rest der Flüssigkeit rasch abgesaugt (Rückstand R) und erschöpfend ausgeäthert, was etwa einen Tag in Anspruch nahm, da die Schichten sich nur langsam trennten (Extract B).

A hinterliess nach Entfernung des Lösungsmittels 7.9 g ein wenig öliges, fast schwarzes Krystallbündel, welche sich bei dreimaligem Verreiben mit je 8 ccm doppeltnormaler Natronlauge bis auf 6.4 g dunkelbrauner Brocken auflösten; aus Letzteren konnten 3.65 g *Paranitranilin* isolirt werden, der Rest war schwarzes Harz. Die alkalische Lösung schied beim Ansäuern 0.9 g olivgrüner, fast schwarzer Krystalle ab, in Benzol bis auf 0.19 g braunes Pulver löslich. Aus der entsprechend eingeengten Benzollösung krystallisirten 0.6 g dunkelblaue Nadeln von reinem

p-Nitrosoanilin, $NO.C_6H_4.NH_2$.

Bei 175° (Bad 155°) constant schmelzend und mit einem aus *p*-Nitrosophenol und Salmiak dargestellten Vergleichspräparat¹⁾ identisch.

0.0726 g Sbst.: 15 ccm N (15°, 726 mm).

$C_6H_5N_2O$. Ber. N 22.96. Gef. N 23.23.

Mit Anilin und salzsaurem Anilin entstand Azophenin (rothe, in Alkohol sehr schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 236°). Das essigsaure Filtrat des Nitrosoanilins enthielt ausser ganz wenig²⁾ des Letzteren annähernd 0.2 g Paranitranilin.

R bildete ein fast schwarzes Pulver im Gewicht von 30.9 g, von welchen 28.25 g bei der Extraction mit kochendem Benzol zurückblieben und als Phenylendiaminsulfat erkannt wurden. Im Benzol fanden sich — durch heisses Wasser trennbar — 0.9 g Paranitranilin und 0.6 g Harz.

Der Rückstand von B, aus 4.1 g schwarzbrauner, öliges Krystalle bestehend, setzte den Reinigungsversuchen besonderen Widerstand entgegen.

¹⁾ O. Fischer und E. Hepp, diese Berichte 20, 2475 [1887].

Er wurde der Dampfdestillation unterworfen, wobei, neben 2.1 g harziger Materie, 0.78 g mit Wasser extrahirbares Paranitranilin zurückblieben. Im Destillat, bezw. im Kühlrohr waren ganz wenig hell citronengelbe, fast farblose Nadeln von *p*-Dinitrobenzol abgeschieden; der im Condenswasser gelöste, auch nur geringe Rest dieses Stoffs wurde mit Aether gesammelt und durch wiederholte Krystallisation, Sublimation und Dampfdestillation vollends gereinigt. Auch *Chinon* befand sich im Condensat, aber in zu geringer Menge, um isolirt werden zu können; es verrieth sich nur durch seinen Geruch.

Der zuletzt beschriebene Versuch, bei dem die Hauptmenge des Diamins unverändert blieb, zeigt, wie ausserordentlich rasch die einzelnen Oxydationsphasen durchlaufen werden.

Zürich. Analyt.-chem. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

646. Eug. Bamberger und Rich. Seligman: Notiz über
Oxydation von Aethylendiamin.

(Eingegangen am 5. November 1903.)

Da es uns nicht möglich ist, die Untersuchung des in der Ueberschrift bezeichneten Gegenstandes gemeinsam zu Ende zu führen, theilen wir die bisher erhaltenen Ergebnisse trotz ihrer Unfertigkeit mit.

Eine mit 5 g Aethylendiaminhydrat und 216 ccm neutraler Sulfo-
monopersäurelösung (= 2 g activem Sauerstoff) beschickte Champagner-
flasche wurde in ein Bad von 40° gegeben, rasch mittels Dampf auf
etwa 95° erhitzt und 8 Minuten lang auf dieser Temperatur erhalten.
Der schnell abgekühlte und 15 Stunden im Eisschrank aufbewahrte
Flascheninhalt gab bei 3¹/₂-stündiger Extraction im Hagemann'schen
Apparat an Aether 0.5 g weisser Krystalle ab, welche sich als nahezu
reines *Glyoxim* erwiesen. Zwei Mal aus Wasser umgelöst, schmolzen
sie constant bei 178.5° (corr.); mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt,
lieferten sie Hydroxylamin.

0.0792 g Sbst.: 22.7 ccm N (16°, 721 mm).

C₂H₄N₂O₂. Ber. N 31.81. Gef. N 31.63.

Directer Vergleich mit einem Controllpräparat ergab durchgängige
Uebereinstimmung.