

Erhitzt man die Benzoylverbindung mit der vierfachen Menge concentrirter Salzsäure 5 Stunden auf 150°, so findet eine vollständige Abspaltung des Benzoylrestes statt. Man filtrirt von der Benzoësäure, dampft die etwas dunkel gefärbte Flüssigkeit ein und erhält so das Chlorhydrat des 7-Chlorheptylamins als dunkel gefärbten Syrup, der nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Mit Platinchlorid liefert die wässrige Lösung des Salzes ein gelbes Platinsalz, welches nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 203° schmilzt.

0.1231 g Sbst.: 0.1086 g CO₂, 0.0546 g H₂O. — 0.1170 g Sbst.: 0.0327 g Pt.

[Cl.(CH₂)₇.NH₂.HCl]₂Pt.Cl₄. Ber. C 23.51, H 4.96, Pt 27.54.

Gef. » 23.72, » 4.80, » 27.93.

Aus dem salzsauren Salz setzt gut gekühlte Kalilauge das freie 7-Chlorheptylamin als basisch riechendes Oel in Freiheit, welches beim Erwärmen mit Wasser ähnlich wie die niederen gechlorten Homologen intramolekular verändert wird. Ueber diese Veränderung soll nach Beschaffung grösserer Mengen Material berichtet werden.

417. Richard Willstätter und Adolf Pfannenstiel: Ueber die Oxydation des *o*-Phenylendiamins.

(VII. Mittheilung über Chinoide.)

[Aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. Juni 1905.)

Bei der Oxydation der aromatischen Orthodiamine, die eingehend untersucht worden ist, haben sich bisher keine Anzeichen für die Bildung von Chinoniminen ergeben. Aus dem *o*-Phenylendiamin hat zuerst Peter Griess¹⁾ mit Eisenchlorid das bekannte Oxydationsproduct von der Zusammensetzung C₁₂H₁₀N₄ erhalten, das durch die Arbeiten von O. Fischer und E. Hepp²⁾ als Diaminophenazin aufgeklärt worden ist. Nach F. Ullmann und F. Mauthner³⁾ begleitet diese Verbindung ein Nebenproduct, das Aminooxyphenazin.

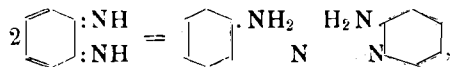
Silberoxyd und namentlich Bleisuperoxyd wirkt auf die ätherische Lösung von *o*-Phenylendiamin lebhaft ein; arbeitet man unter Ausschluss von Feuchtigkeit und unter Kühlung, so entsteht ein äusserst

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 3, 142 [1860].

²⁾ Diese Berichte 22, 355 [1889] und 23, 841 [1890]; vergl. auch O. Fischer u. O. Heiler, diese Berichte 26, 378 [1893]; O. Fischer und O. Jonas, diese Berichte 27, 2782 [1894]; O. Fischer, diese Berichte 37, 552 [1904].

³⁾ Diese Berichte 35, 4302 [1902]; 36, 4026 [1903].

veränderliches primäres Oxydationsproduct in der Lösung, deren Farbe — in der Durchsicht hellgelb, im auffallenden Licht rothgelb — an die Lösungen von reinem *o*-Chinon erinnert. Diese Lösung färbt auch in grosser Verdünnung die Haut intensiv schwarz. Beim Einengen im Wasserbade oder im Vacuum erleidet sie rasch Verwandlungen, indem sie tiefdunkelrothe Farbe annimmt, ebenso momentan beim Durchschütteln mit Wasser. Wie die *p*-Chinonimine, ist das Oxydationsproduct des *o*-Phenylendiamins¹⁾ unbeständiger als das entsprechende Chinon. Wenn es daher auch nicht gelungen ist, dieses primäre Derivat des Diamins zu isoliren, so konnten wir doch feststellen, dass die hellgelbe Lösung das *o*-Chinondiimin enthält, indem wir die Producte der freiwilligen Umwandlung untersuchten. Beim Erwärmen der ätherischen Lösung oder beim Durchschütteln mit Salzsäure bilden sich, je nach den Bedingungen in wechselndem Verhältniss, in der Hauptsache zwei Verbindungen, die in der Lösung des primären Oxydationsproductes gänzlich fehlen und erst nach dem Umschlagen der Farbe in tiefes Roth aufzutreten beginnen. Es entsteht einmal das wohlbekannte Diaminophenazin, dann, und zwar besonders reichlich beim Erwärmen der ätherischen Lösung, das noch nicht beschriebene *o*-Azoanilin. Diese Verbindung wird einfach durch Polymerisation des Imins gebildet, nach der Gleichung:



während Diamidophenazin einer weiteren Oxydation des mit dem Azokörper isomeren Dihydroderivates seine Entstehung verdankt. Zur Trennung dieser beiden Umwandlungsproducte hat die noch nicht beobachtete Eigenschaft des Phenazins verholten, sich aus ätherischer Lösung durch Wasser vollständig ausschütteln zu lassen.

Die Oxydation primärer Amine zu Azokörpern ist schon des Oefteren untersucht worden. Interesse bietet aber die Bildung des Azoanilins in der Lösung von oxydirtem Phenylendiamin insofern, als sie das primäre Vorhandensein von *o*-Chinondiimin beweist.

O. Hinsberg²⁾ hat in der Reaction der Benzolsulfinsäure mit Chinoïden ein ausgezeichnetes Verfahren gefunden, um die Bildung chinoider Verbindungen auch dann nachzuweisen, wenn die Isolirung oder unmittelbare Untersuchung durch ihre Unbeständigkeit erschwert

¹⁾ Ebenso das analog entstehende primäre Oxydationsproduct von *o*-Aminophenol.

²⁾ Diese Berichte 27, 3259 [1894]; 28, 1315 [1895]; O. Hinsberg und A. Himmelschein, diese Berichte 29, 2019 und 2023 [1896]; O. Hinsberg, diese Berichte 30, 2803 [1897]; 36, 107 [1903].

wird. Als eine Methode, um direct die aromatischen Substanzen auf ihre Oxydirbarkeit zu Chinoïden zu prüfen, auch wenn diese noch so unbeständig sind, haben wir die Behandlung ihrer Lösungen in indifferenten Solventien mit Silberoxyd oder Bleisuperoxyd beschrieben¹⁾. Diese Methode hat bisher bei allen untersuchten Beispielen der Ketonformel der Chinone Recht gegeben, da sie nur in den Fällen ein negatives Resultat geliefert hat, in denen Chinone sich ausschliesslich unter Zugrundelegung der Superoxydformel oder bei Annahme diagonalen Bindungen im hydrirten Benzolring erwarten liessen. So hat das Oxydationsverfahren beim Resorcin und beim 1,4-Dioxychinon versagt²⁾.

o-Azoanilin (*o,o'*-Diaminoazobenzol), $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$.

2.5–3 g *o*-Phenylendiamin wurden in kleinen Portionen in eine stark abgekühlte Suspension von 30 g Bleisuperoxyd in 400 ccm wasserfreien Aethers unter lebhaftem Schütteln eingetragen. Nach 15–30 Minuten war die Oxydation beendet und die hellgelbe Flüssigkeit wurde von dem Superoxydschlamm abfiltrirt.

Das gelöste Imin wird durch verdünnte Salzsäure augenblicklich umgewandelt; es verändert sich ferner schon beim Durchschütteln mit Wasser, indem die ätherische Lösung tiefroth wird und die Haut nur noch schwach färbt. Die Polymerisation des Imins findet namentlich auch beim Kochen der Lösung statt, die sich dabei vorübergehend dunkelroth färbt und sich dann langsam aufhellt. In allen diesen Fällen entsteht in der Hauptsache ein Gemisch von Azoanilin und Diamidophenazin. Um diese Verbindungen rein zu erhalten, war es nöthig, die (namentlich bei der Behandlung mit Wasser, in kleinerer Menge beim Kochen der Lösung anhaftende) Beimischung des roth gefärbten Umwandlungsproductes des Imins, das noch unaufgeklärt ist, mit Hilfe von verdünnter Salzsäure zu zerstören. Das Diaminophenazin trennten wir, soweit es dann beim Alkalischemachen wieder in den Aether ging, durch etwa sechsmaliges Ausschütteln der ätherischen Lösung mit viel Wasser ab; den in Aether zurückbleibenden Azofarbstoff wandelten wir zur Reinigung mit concentrirter Schwefelsäure in das Sulfat um, und isolirten ihn wieder aus dem Salze. Die Ausbeute an beiden Umwandlungsproducten schwankte innerhalb weiter Grenzen je nach den Bedingungen, unter denen die Polymerisation des Imines stattfand. Der Azofarbstoff entstand am reichlichsten

¹⁾ Diese Berichte 37, 4605 und 4744 [1904]; 38, 2244 [1905]; R. Willstätter und L. Kalb, diese Berichte 38, 1232 [1905].

²⁾ Während Dioxychinon ganz beständig ist, konnten wir Oxyhydrochinon leicht zu einem Chinon oxydiren, worüber später berichtet werden soll.

bei stundenlangem Erwärmen der Iminlösung (Ausbeute 0.6—1.6 g aus 2.5 g Phenylendiamin neben 0.4 g Diaminophenazin) im geringsten Betrage bei der Einwirkung von Wasser auf das Imin (0.25 g Azoanilin, 0.3 g Diaminophenazin aus 2.5 g).

o-Azoanilin lässt sich aus heissem Weingeist oder Benzol umkrystallisiren und bildet stark metallisch glänzende, kupfrigrothe Blättchen vom Schmp. 134^o.

0.1269 g Sbst.: 0.3150 g CO₂, 0.0675 g H₂O. — 0.1428 g Sbst.: 34.0 ccm N (15.5^o, 722 mm).

C₁₂H₁₂N₄. Ber. C 67.85, H 5.70, N 26.45.

Gef. » 67.70, » 5.95, » 26.39.

Molekulargewichtsbest. a) nach der Siedepunktmethode in Acetonlösung, b) nach der Gefrierpunktmethode in Nitrobenzollösung.

a) 12.91 g Aceton. 0.2145 g Sbst.: c 0.118^o; 0.4553 g Sbst.: c 0.268^o.

b) 11.19 g Nitrobenzol. 0.1785 g Sbst.: c 0.54^o.

C₁₂H₁₂N₄. Ber. M 212. Gef. M a) 235, 220; b) 207.

Die Substanz ist in siedendem Alkohol leicht, in kaltem ziemlich leicht löslich, ebenso in Benzol, sehr leicht in Aether und Aceton, in Wasser auch in der Wärme sehr schwer; die Lösungen sind in Verdünnung gelb, concentrirt gelbroth gefärbt. Die Farbe des Pulvers ist bellziegelroth, die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist orangegelb mit grünlichem Stich. Mit Säuren zeigt das *o*-Azoanilin keinen charakteristischen Farbumschlag, wie ihn R. Nietzki¹⁾ bei der *p*-Verbindung beschreibt (einsäuriges Chlorhydrat grün, zweisäuriges roth); die *o*-Verbindung löst sich in wenig verdünnter Salzsäure mit Chrysoïdinfarbe, in überschüssiger Säure mit gelber Farbe.

Auf fannirte Baumwolle zieht der Azokörper nur schlecht auf mit braungelber Farbe, viel schwächer als Chrysoïdin; in der Flotte dissociirt das Dichlorhydrat theilweise. Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird das Azoanilin schon in der Kälte glatt zu *o*-Phenylendiamin reducirt.

Ein charakteristisches Salz ist das saure Sulfat: lange, gelbe Prismen, in kaltem Wasser sehr schwer, heiss leicht löslich; die Lösung ist gelb und wird durch überschüssige Säure noch aufgehellt.

0.1576 g Sbst.: 0.1754 g BaSO₄.

C₁₂H₁₂N₄2H₂SO₄. Ber. S 15.70. Gef. S 15.32.

o-Azoacetanilid, C₁₂H₁₀N₄(C₂H₃O)₂.

o-Azoanilin liefert bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid das Diacetylderivat, das in langen, orangegelben, seideglänzenden Prismen vom Schmp. 271^o krystallisirt. Es ist in Alkohol selbst in

¹⁾ Diese Berichte 17, 343 [1884].

der Hitze schwer, in der Kälte fast garnicht löslich, in Wasser unlöslich.

0.1422 g Sbst.: 0.3383 g CO₂, 0.0697 g H₂O. — 0.1133 g Sbst.: 19.6 ccm N (15.5°, 719 mm).

C₁₆H₁₆O₂N₄. Ber. C 64.81, H 5.44, N 18.95.
Gef. » 64.88, » 5.48, » 19.10.

Verbindung von *o*-Phenylendiamin mit Silbernitrat.

Für die Erklärung der Reactionsfähigkeit, welche Phenylendiamine gegenüber Silberoxyd zeigen, bietet die Addition von Silbernitrat an das *o*-Diamin Interesse. Vermischt man abgekühlte wässrige Lösungen der beiden, so scheidet sich die Verbindung C₆H₄(NH₂)₂ + AgNO₃ in langen, farblosen, glänzenden Nadeln aus, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

0.5140 g Sbst.: 0.2662 g AgCl (nach Carius).

C₆H₈N₂.AgNO₃. Ber. Ag 38.81. Gef. Ag 38.99.

Das Additionsproduct ist nur in trockenem Zustande ziemlich beständig; erwärmt man es mit Wasser, so tritt sofort Abscheidung von metallischem Silber ein, und das dunkelrothe Filtrat lässt das Nitrat des Diaminophenazins in rothen Blättchen auskrystallisiren, die in Wasser leichter löslich sind als das bekannte Chlorid.

Berichtigung. In unserer vorigen Mitteilung Seite 2248, Zeile 12 u. f. ist irrthümlich eine Stickstoffbestimmung (N. 6.82) für das Ditoluolsulfondimethylphenylendiamin angeführt, die zu streichen ist. Sie gehört mitsamt der Berechnung (N. 6.73) nicht zu den Analysen dieser Substanz, sondern bezieht sich auf die nicht methylyrte Verbindung.

418. Carl Friedheim: Ueber sogenannte feste Lösungen indifferenten Gase in Uranoxyden.

(Eingegangen am 26. Juni 1905.)

Die wichtige Frage, welcher Art die Bindung des Heliums in den Uranmineralien ist, hat eine interessante Arbeit der HHrn. V. Kohlschütter und K. Vogdt hervorgerufen¹⁾, in welcher gezeigt wird, dass auf künstlichem Wege eine Uranverbindung herstellbar ist, welche nach Ansicht der HHrn. Verfasser »geradezu als Modell« für die heliumführenden natürlichen Verbindungen angesehen werden könne.

¹⁾ Diese Berichte 38, 1419 [1905].