

611. Victor Kadiera: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Dipheylamin.

[Mittheilung a. d. Techn.-chem. Institut der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.]
(Eingegangen am 18. October 1905; mitgeth. i. d. Sitzung v. Hrn. F. Ullmann.)

In dem D. R.-P. Nr. 106511¹⁾ beschreibt die Firma Dahl & Co. in Barmen Producte, die durch Einwirkung von gewöhnlicher oder schwach rauchender Schwefelsäure auf Diphenylamin erhalten worden sind, und zwar soll nach den Angaben genannten Patentes eine schwefelfreie und eine schwefelhaltige Substanz entstehen. Desgleichen, aus Diphenylamin die Diphenylaminmonosulfosäure darzustellen, reichliche Rückstände, welche aus unangegriffenem Diphenylamin und anderen indifferenten Körpern bestanden.

Auf Veranlassung des Hrn. Dr. Fritz Ullmann unternahm ich es, das Dahl'sche Patent nachzuarbeiten und die Constitution der entstehenden Diphenylaminderivate zu bestimmen.

Aus meinen Versuchen geht hervor, dass bei der Behandlung von Diphenylamin mit Schwefelsäure unter geeigneten Bedingungen sich schweflige Säure entwickelt, und die hierbei entstehenden Reactionsproducte gemäss den Angaben von Dahl hauptsächlich aus 2 Substanzen bestehen, die sich mittels Toluol trennen lassen. Der in Toluol leicht lösliche Antheil erwies sich bei der näheren Untersuchung als Diphenylbenzidin. Der unlösliche Antheil ist ein schwefelhaltiges Derivat des Diphenylbenzidins und zwar Diphenylbenzidinsulfon. Die Schwefelsäure hat also oxydirend auf Diphenylamin gewirkt, genau wie dies seinerzeit Michler²⁾ bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Dimethylanilin nachgewiesen hat.



Um die Constitution des schwefelfreien Products nachzuweisen, habe ich dasselbe synthetisch dargestellt. Ich ging vom Benzidin aus und condensirte dasselbe mittels *o*-Chlorbenzoesäure unter Verwendung von Kupfer als Katalysator³⁾. Die so gewonnene Diphenylbenzidindicarbonsäure (Formel II) spaltet beim Erhitzen Kohlensäure ab und liefert hierbei Diphenylbenzidin (Formel III), das in allen seinen

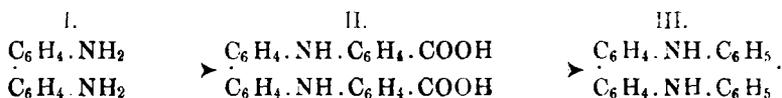
¹⁾ Friedländer, Fortschr. d. Theerf. 5, 434.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 43, 1028 [1899].

³⁾ Diese Berichte 12, 1171 [1879]; 17, 115 [1884].

⁴⁾ Vergl. F. Ullmann, diese Berichte 36, 2383 [1903].

Eigenschaften mit der aus Diphenylamin erhaltenen Substanz völlig identisch ist.



Der als Nebenproduct auftretende schwefelhaltige Körper zeigt genau dieselben Reactionen wie das Diphenylbenzidin. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen vorzüglich auf Diphenylbenzidin-sulfon. Dasselbe dürfte durch weitere Einwirkung von Schwefelsäure auf Diphenylbenzidin entstanden sein, genau wie aus Benzidin durch Behandlung mit Schwefelsäure unter geeigneten Bedingungen Benzidin-sulfon entsteht¹⁾.

Experimenteller Theil.

20 g Diphenylamin wurden mit 20 g concentrirter Schwefelsäure und 60 g rauchender Schwefelsäure (20 pCt. Schwefelsäureanhydrid) versetzt und während 12—15 Stunden auf 80° unter öfterem Umschütteln erhitzt. Die dunkelolivgrüne, schwer flüssige Masse wurde auf Eis gegossen, mit Wasser aufgeköcht und abgesaugt. Hierbei blieb das Reactionsproduct in Form einer schwach gelb gefärbten, bröckligen Masse zurück. Dieselbe wurde mit ammoniakhaltigem Wasser in der Wärme behandelt, um entstandene Diphenylaminsulfosäuren zu entfernen, abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, um noch etwas unverändertes Diphenylamin zu beseitigen und bei 110° getrocknet. Der Trockenrückstand (15 g) wurde mit viel Toluol längere Zeit gekocht, wodurch das Diphenylbenzidin in Lösung ging, während das Sulfon ungelöst zurückblieb. Die etwas gelb gefärbte, stark blau fluorescirende Toluollösung wurde stark eingeengt. Beim Erkalten schied sich das Diphenylbenzidin in weissen Blättchen aus (7.5 g). Es schmilzt bei 242° (corr.), ist in siedendem Toluol und Essigsäure leicht, in Alkohol, Aceton und Benzol schwer löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper in der Kälte farblos, bei starkem Erhitzen geht die farblose Lösung durch intensives Blau in schmutziges Rothviolett über. Beim Erkalten kommt die blaue Farbe wieder. Auf Zusatz von einem Körnchen Salpeter zur schwefelsauren Lösung tritt sofort intensive Blaufärbung ein. Die hellgelbe, essigsaure Lösung wird auf Zusatz von Kaliumbichromat sogleich tiefblau, auf Zusatz von Ferrichlorid grünlichgelb gefärbt.

¹⁾ Diese Berichte 22, 2467 [1889].

0.1227 g Sbst.: 0.3840 g CO₂, 0.0673 g H₂O. — 0.1700 g Sbst.: 12.1 ccm N (19°, 768 mm).

C₂₄H₂₀N₂. Ber. C 85.71, H 5.95, N 8.33.

Gef. » 85.35, » 6.09, » 8.29.

Um die Bedingungen zu finden, unter welchen die besten Ausbeuten an Diphenylbenzidin erhalten werden, liess ich die Schwefelsäure bei Temperaturen von 70°, 80°, 90° und 110° unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen auf Diphenylamin einwirken. Die Resultate gestalteten sich folgendermaassen:

Diphenylamin	20 g	ergaben bei	70°	Trockenrückstand	16 g,	Diphenylbenzidin	7 g.
»	20 »	»	80°	»	15 »	»	7.5 »
»	20 »	»	90°	»	16 »	»	5 »
»	20 »	»	110°	»	18 »	»	2.5 »

Wie man sieht, wird bei 80° die beste Ausbeute an Diphenylbenzidin erzielt (37.5 pCt. vom Ausgangsmaterial).

Diphenyl-benzidin-dicarbonssäure,

C₆H₄.NH.C₆H₄.COOH

C₆H₄.NH.C₆H₄.COOH

2 Mol. *o*-Chlorbenzoesäure (5 g), 1 Mol. Benzidin (3 g) und 2 Mol. Kaliumcarbonat (4.5 g) wurden in 20 ccm Amylalkohol gelöst, zum Sieden erwärmt und mit 0.1 g Naturkupfer C am Rückflusskühler 2 Stunden lang im Kochen erhalten. Erst auf Zusatz des Kupfers trat die Reaction deutlich ein, die Flüssigkeit färbte sich zunächst braun, schliesslich grün unter Ausscheidung von Kaliumchlorid.

Hiernach wurden mit Wasserdampf die flüchtigen Bestandtheile entfernt, die Flüssigkeit filtrirt und aus dem Filtrat die freie Säure mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Diese wurde bei 110° getrocknet (6 g) und aus viel siedendem Alkohol umkrystallisirt. Hierbei erhielt ich die Säure (5 g) als ein feines, gelbgrünes Pulver. Dasselbe schmilzt unter Zersetzung bei 278° (corr.), löst sich leicht in Essigsäure und Pyridin, schwer in siedendem Alkohol und Aceton; in Aether und Benzol ist die Säure unlöslich.

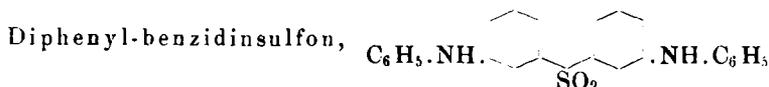
0.1230 g Sbst.: 0.3318 g CO₂, 0.0541 g H₂O. — 0.1940 g Sbst.: 11.5 ccm N (24°, 759 mm).

C₂₆H₁₀N₂O₄. Ber. C 73.59, H 4.71, N 6.60.

Gef. » 73.56, » 4.88, » 6.67.

Erhitzt man die so dargestellte Säure über ihren Schmelzpunkt auf 285°, so entwickelt sich Kohlensäure und die Masse färbt sich dunkel. Der schwarze Rückstand wurde aus Toluol umkrystallisirt. Hierbei erhielt ich eine Substanz, welche im Schmelzpunkt und allen ihren Eigenschaften völlig identisch war mit dem aus Diphenylamin durch Einwirkung von Schwefelsäure erhaltenen Diphenylbenzidin.

Beim Vermischen beider Substanzen tritt keine Schmelzpunktsdepression ein.



Der nach dem Behandeln mit Toluol zurückbleibende Rückstand lässt sich aus Amylalkohol umkrystallisiren. Auf diese Weise erhielt ich ein gelbbraunes Pulver, das bis 300° nicht schmilzt, in Amylalkohol und Anilin mit schwachblauer Fluorescenz löslich ist, in Alkohol, Aether, Benzol und anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln jedoch so gut wie unlöslich ist. In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit schwachgrüner Farbe, welche bei starkem Erhitzen durch ein intensives Blau in ein schmutziges Graublau übergeht, das auch beim Erkalten bestehen bleibt. Gegen Kaliumbichromat, sowie Salpeter und Ferrichlorid zeigt die schwefelsaure, beziehungsweise essigsäure Lösung das gleiche Verhalten wie das Diphenylbenzidin.

0.1084 g Sbst.: 0.2870 g CO₂, 0.0454 g H₂O. — 0.1988 g Sbst.: 12 ccm N (25°, 760 mm). — 0.3440 g Sbst.: 0.2025 g BaSO₄.

C₂₄H₁₈N₂O₂S. Ber. C 72.36, H 4.52, N 7.03, S 8.04.

Gef. » 72.20, » 5.02, » 6.81, » 8.10.

612. E. H. Riesenfeld:

Die Zersetzung der Chromsäure durch Wasserstoffsperoxyd.

(Nach Versuchen der HHrn. Kutsch und Ohl.)

[Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium (philosophische Abtheilung)
Freiburg i. Br.]

(Eingeg. am 18. Oct. 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. H. Grossmann.)

Fügt man zu einer sauren Chromsäurelösung wenige Tropfen Wasserstoffsperoxyd, so wird die Chromsäure direct zu Chromoxydsalz reducirt. Es ist hierbei keine Spur einer Blaufärbung zu beobachten, die rothgelbe Färbung der Lösung wird nur, während lebhafte Sauerstoffentwicklung erfolgt, vorübergehend dunkler.

Anders verläuft die Reaction, wenn man umgekehrt wenige Tropfen einer Chromsäurelösung zu einer sauren Lösung von Wasserstoffsperoxyd hinzugeibt. Dabei entsteht zunächst eine intensive Blaufärbung, die dann unter Sauerstoffentwicklung in die grüne Farbe der Chromoxyde übergeht. Dass die bei beiden Reactionen frei werdenden Sauerstoffmengen nicht gleich sind, hatte schon Berthelot¹⁾ beob-

¹⁾ Compt. rend. 108, 25 [1889].