

0.1407 g Sbst.: 0.2338 g CO<sub>2</sub>, 0.0307 g H<sub>2</sub>O. — 0.1002 g Sbst.: 0.1359 g AgCl.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>. Ber. C 45.51, H 1.91, Cl 33.62.

Gef. » 45.32, » 2.44, » 33.54.

Das Acetat ist sodalöslich. Beim Erhitzen mit Natronlauge wird es zur ursprünglichen Verbindung verseift.

Spaltung der Säure. Die Säure wird mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure so hoch erhitzt, bis eine deutliche Gasentwicklung einsetzt, und diese Temperatur dann etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde beibehalten. Dann gießt man in Wasser und treibt die entstandene Phthalsäure mit Wasserdampf über.

Aus der zurückbleibenden Flüssigkeit kann man das 2.3.4.5-Tetrachlor-phenol<sup>1)</sup> durch Ausäthern gewinnen. Aus ganz wenig Eisessig läßt es sich umkrystallisieren und wird dann in langen, glänzenden Nadeln erhalten, die bei 70° schmelzen (Zincke und Wahlbaum 67°, Zincke und Schaum 65.5°).

0.1103 g Sbst.: 0.2734 g AgCl. — 0.0996 g Sbst.: 0.2460 g AgCl.

C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OCl<sub>4</sub>. Ber. Cl 61.17. Gef. Cl 61.29, 61.07.

Den Schmelzpunkt des Benzoats fanden wir bei 116° (Zincke und Wahlbaum 113—115°, Zincke und Schaum 114.5°).

Aus 5 g Säure erhielten wir 1.25 g Phthalsäure und 1.3 g Tetrachlor-phenol.

## 5. Stefan Goldschmidt: Zur Kenntnis der Oxydation des Anilins. (I. Mittel. über Amin-Oxydation.)

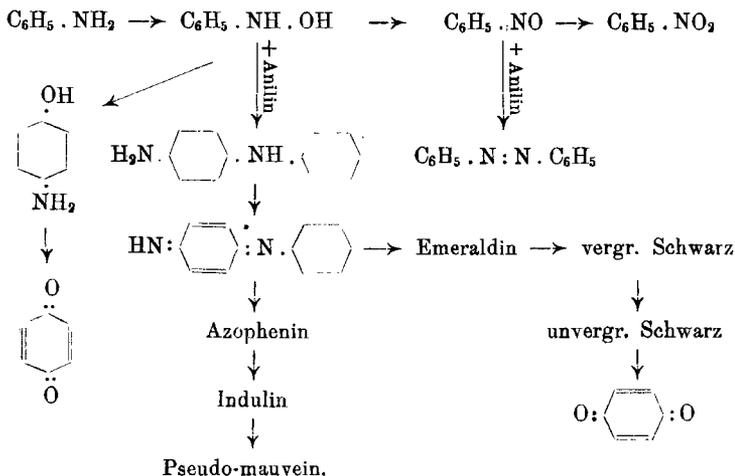
[Aus den Chem. Instituten Greifswald und Würzburg.]

(Eingegangen am 17. November 1919.)

Unter den zahlreichen Oxydationsprodukten des Anilins kann man im wesentlichen drei Reihen festhalten, die monomolekularen, wie Phenyl-hydroxylamin, Nitro-benzol; die dimolekularen, wie Azobenzol, Azoxybenzol, Phenyl-chinondiimid, und die polymolekularen, wie Emeraldin und andere, die sicherlich durch weitere Verkettung und Sekundärreaktionen entstanden sind. Der genetische Zusammenhang, der zwischen diesen vielseitigen Reaktionsprodukten besteht, ist der leitende Gedanke der schönen Bambergerschen Untersuchun-

<sup>1)</sup> Zincke und Wahlbaum, A. 261, 246 [1891]; Zincke und Schaum, B. 27, 549 [1894].

gen<sup>1)</sup> über die Oxydation des Anilins, und findet seinen Ausdruck in dem von Bamberger<sup>2)</sup> aufgestellten Schema, dem als Ergebnis der Willstätterschen<sup>3)</sup> Arbeiten der Übergang von Phenyl-chinondiimid zum Anilinschwarz beigefügt sei:



Nach diesem Oxydationsschema wäre also das Phenyl-hydroxylamin oder ein ihm isomeres Anilin-oxyd das primäre Oxydationsprodukt des Anilins, von dem sich durch Verkettung und weitere Oxydation die anderen Produkte ableiten ließen. Bewiesen ist dies für die Oxydationsreihe Anilin  $\rightarrow$  Nitro-benzol, weil Bamberger hier unter Bedingungen gelinder Oxydation<sup>4)</sup> das Phenyl-hydroxylamin wirklich als erstes faßbares Oxydationsprodukt isolieren konnte. Anders liegen die Verhältnisse in der Reihe des Phenyl-chinondiimids und der polymolekularen Produkte. Wie Willstätter<sup>5)</sup> schon betonte, geht aus den Bambergerschen Untersuchungen zwar hervor, daß das Phenyl-chinondiimid und Chinon aus Phenyl-hydroxylamin entstehen können, nicht aber, daß unter den Bedingungen der Anilin-Oxydation Phenyl-hydroxylamin wirklich Zwischenprodukt ist, da es unter den gegebenen Verhältnissen viel zu reaktionsträge ist, um als Ursache der mannigfachen Verkettungen angesprochen zu werden.

<sup>1)</sup> Bamberger, B. 31, 1500, 1522 [1898]; 32, 342, 346 [1899]; A. 311, 78; B. 33, 3600, 3642, 3461 [1900]; 35, 703, 3886 [1902] usw.

<sup>2)</sup> B. 31, 1527 [1898].

<sup>3)</sup> Willstätter, B. 40, 2665 [1907]; 42, 2147, 4118 [1909]. Caro, Verh. Deutsch. Naturforsch. u. Ärzte 68, II 119 [1896].

<sup>4)</sup> B. 32, 1675 [1899].

<sup>5)</sup> B. 43, 2149 [1910].

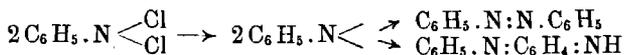
Aber trotzdem steht nach den Untersuchungen Caros<sup>1)</sup>, die durch Willstätter eine Bestätigung fanden, und nach denen von Raschig<sup>2)</sup> fest, daß sowohl bei der alkalischen Permanganat-Oxydation des Anilins als auch bei der Chlorkalk-Reaktion Phenyl-chinondiimid und Azobenzol neben undefinierbaren Schmierien die ersten faßbaren Reaktionsprodukte darstellen.

Damit ergibt sich von neuem die Fragestellung, welcher Art das primäre, wenn auch nur intermediär auftretende Einwirkungsprodukt des Oxydationsmittels auf das Anilin ist, aus dem dann durch Polymerisation oder andersartige Verkettung Phenyl-chinondiimid und Azobenzol entstehen müßten. Da Phenyl-hydroxylamin hierbei nicht in Frage kommt, könnte man, insofern man die erste Einwirkung des Oxydationsmittels in einer Sauerstoff-Addition erblickt, nur noch an ein Anilin-oxyd denken, das sich mit Anilin zu Hydrazobenzol und Amino-diphenylamin kondensieren würde. Hiergegen spricht die geringe Reaktionsfähigkeit solcher Amin-oxyde, z. B. des Dimethylanilin-oxyds; dann würde sich sicherlich ein erheblicher Teil des Amin-oxyds zum Phenyl-hydroxylamin umlagern. Aber gerade unter Bedingungen, die Phenyl-hydroxylamin und dessen weitere Oxydationsprodukte liefern, entstehen niemals Azobenzol und Phenyl-chinondiimid. Man ist also dazu gezwungen, den primären Eingriff in einer Dehydrierung des Anilins zu suchen; die dabei auftretenden intermediären Produkte müßten dann in Form des  $C_6H_5.NH\dots$  oder wahrscheinlicher in Form des  $C_6H_5.N:::$  zu finden sein. Die sich hierbei ergebenden Möglichkeiten wären folgende: Das Radikal  $C_6H_5.NH\dots$  könnte sich polymerisieren zu Hydrazobenzol und *p*-Amino-diphenylamin, die sofort der Oxydation zur chinoiden Stufe anheimfallen würden. Das primär entstehende Radikal  $C_6H_5.N:::$  würde sich an ein Molekül unverändertes Anilin anlagern und dabei wieder Hydrazobenzol und Amino-diphenylamin liefern, die sich in eben angegebener Weise weiter verändern würden. Als letzte Möglichkeit ergibt sich die direkte Polymerisation des Radikals  $C_6H_5.N:::$  zum Azobenzol und Phenyl-chinondiimid, gegebenenfalls auch zum Emeraldin, das, wie die beiden ersten, ein Polymeres des Radikals  $C_6H_5.N:::$  darstellt. Wenn auch die Wahrscheinlichkeit, ein derartiges Radikal zu packen, äußerst gering ist, so ergeben sich doch gerade für diese Annahme recht erhebliche experimentelle Stützen. Diese sind zu finden in dem Umsatz der aromatischen Chlor-amine mit Kupferpulver und in der Oxydation der Anilin-Homologen, die stets zum Gemisch von Chinonimid und Azoverbindung führt.

<sup>1)</sup> Verh. Deutsch. Naturforsch. u. Ärzte 68, II 119 [1896].

<sup>2)</sup> Z. a. Ch. 20, 2065.

Der Umsatz der aromatischen Chlor-amine führt, wie ich<sup>1)</sup> zeigen konnte, mit Kupferpulver, Jodkalium usw. stets zu den beiden Reaktionsprodukten Azobenzol und Phenyl-chinondiimid. Die Deutung dieser Reaktion läßt wohl nur die eine Möglichkeit zu, daß primär das Radikal  $C_6H_5.N$ : entsteht, das sich dann zu den genannten Körpern polymerisiert. Ich habe dies durch das Reaktionsschema:



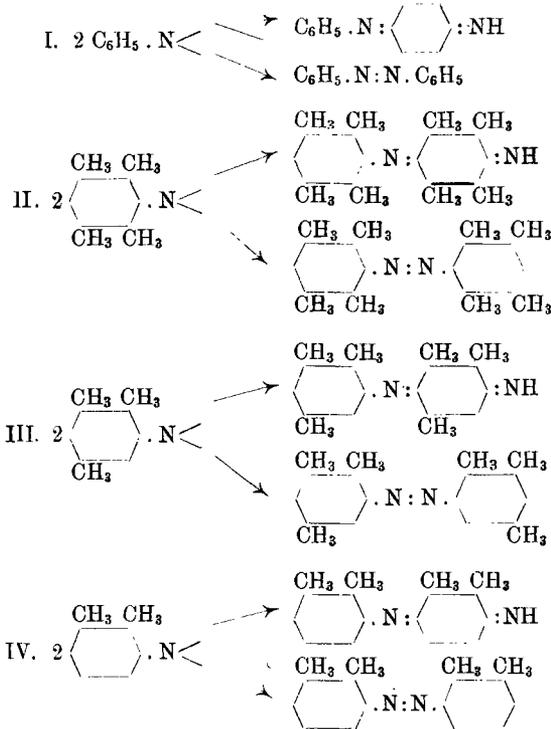
ausgedrückt. Die Möglichkeit, daß das primär entstehende Radikal  $C_6H_5.N$ : sich an unverändertes Phenyl-dichlor-amin anlagert, besitzt einen sehr geringen Grad von Wahrscheinlichkeit; sie hätte zur Bildung von Phenyl-chinon-chlorimid führen müssen, wofür keinerlei Anzeichen vorliegen. Dagegen ergibt sich als notwendige Folgerung, daß eine Verkettung zweier Anilinreste unter C:N-Bindung stattfinden kann, ohne daß das primär, durch Oxydation oder durch andersartige Reaktion entstandene Produkt<sup>2)</sup> an einer anderen Stelle als am Stickstoff verändert ist.

Wenn die angedeuteten Überlegungen richtig sind, dann muß auch umgekehrt eine Oxydation der primären aromatischen Amine unter geeigneten Bedingungen stets zu den beiden Polymerisationskörpern Azoverbindung und Aryl-chinondiimid führen. Beim Anilin ist dies bereits aus den erwähnten Untersuchungen von Caro bekannt; auch die Oxydation mit Bleidioxid in ätherischer Lösung verläuft in gleichem Sinne, nur werden hier Reindarstellung und Isolierung der entstehenden Körper erschwert, weil die freien Wasserstoffatome Anlaß zu weiterer Verkettung und zur Entstehung abseits stehender Produkte bieten. Diese Schwierigkeiten mindern sich, wenn man an Stelle des Anilins kernsubstituierte Methyl-Homologe mit freier *para*-Stellung zur Anwendung bringt. Als Oxydationsmittel wurde dabei Bleisuperoxyd in 3-proz. ätherischer Essigsäure verwendet. Man kommt dann stets zu tief gelbrot bis braunrot gefärbten Lösungen, die neben einander Azoverbindung und Chinon-imid enthalten. Ihre Mengen variieren je nach Art des angewandten Amins. Die Tren-

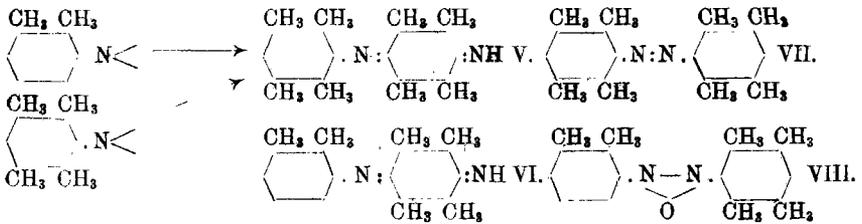
<sup>1)</sup> Goldschmidt, B. 46, 2734 [1913].

<sup>2)</sup> Auch in vielen andern Fällen ist die Zwischenbildung solcher Radikale sehr wahrscheinlich, ohne daß die einfachen Polymeren als Reaktionsprodukte auftreten. So siehe über die Bildung von *o*-Nitroso-benzol aus *o*-Nitro-phenyldiazoimid, Zincke, A. 307, 28; über den Zerfall des 1-Anthraquinon-azids, Gattermann, B. 49, 2117 [1916]; über die Bildung von Benzophenon-phenylimid aus Triphenylmethyl-dichloramin, Wieland, B. 42, 3020 [1909]; 46, 2153 [1913]. Möglicherweise entstehen auch bei der Elektroreduktion von Nitrobenzol solche Radikale, s. Emmert, B. 40, 912 [1907].

nung gelingt durch Reduktion der chinoiden Stufe mit Zinkstaub und Fällung des Amins als Oxalat. Der Hydrazokörper bleibt in Lösung. Man kommt so vom Anilin zum Phenyl-chinondiimid und Azobenzol (I.), vom Amino-durol zum Duryl-durochinondiimid und Azoduro (II.), vom Cumidin zum Cumyl-cumochinondiimid und Azocymol (III.), vom Xylidin zum Xylyl-xylochinondiimid und Azoxylyl (IV.):



Eine sehr erhebliche Stütze für die Annahme solcher Radikale als Zwischenprodukte der Amino-Oxydation würde sich ergeben, wenn durch Oxydation eines Gemisches zweier Amine auch gemischte Chinon-imide und Azokörper entstünden. In der Tat, oxydiert man molekulare Mengen von 1.2.3-Xylidin und Amino-durol zusammen, so erhält man nach mühsamer Trennung Duryl-durochinondiimid (V.), Xylyl-durochinondiimid (VI.), Azoduro (VII.) und die gemischte Azoxyverbindung aus Xylidin und Amino-durol (VIII.):



Aus der Tatsache, daß kein Azoxylol und Xylyl-xylochinondiimid zu isolieren war, läßt sich folgern, daß die Oxydationsgeschwindigkeit des Amino-durols größer ist als die des Xylidins, eine Erscheinung, die auch mit anderen Erfahrungen übereinstimmt. Ein dem Chinon II isomeres Duryl-xylochinondiimid war nicht aufzufinden.

Als gemeinsame Eigenschaft aller hier erwähnten Chinon-imide der methyl-substituierten Amine tritt ihre außerordentlich leichte Hydrolysierbarkeit durch Säuren hervor; sie zerfallen dabei in das Ausgangsamin und das entsprechende Chinon, so liefert das Duryldurochinondiimid Amino-durol und Durochinon. Damit gelingt es, zugleich auch in einwandfreier Weise den Konstitutionsbeweis aller Chinon-diimide, besonders auch des gemischten Xylyldurochinondiimids, zu führen. Sie treten damit in auffallenden Gegensatz zum Phenylchinondiimid, bei dem an Stelle der Hydrolyse die Polymerisation zum Emeraldin die bevorzugte Reaktion bildet. Nunmehr wird es auch verständlich, warum Willstätter<sup>1)</sup> bei seinem Versuch, aus dem Amino-durol durch Oxydation in saurer Lösung ein völlig methyl-substituiertes Emeraldin zu synthetisieren, nur Durochinon erhielt. Das primär entstehende Duryldurochinondiimid zerfiel unter Hydrolyse sofort in Durochinon und Amino-durol. Sicherlich werden sich bei weiteren Untersuchungen substituierter Chinon-imide Übergänge finden lassen zwischen völliger Hydrolyse und Polymerisationsfähigkeit zum Emeraldin; das 1.3.2-Xylidin gibt, wie sich durch einen Oxydationsversuch im Reagensglas leicht feststellen läßt, noch einen Körper, dessen durch Säuren entstandener Farbumschlag nach grün auch beim Kochen nicht verschwindet. Bei dem weiter unten beschriebenen Cumylphenochinondiimid<sup>2)</sup> wird die Lösung auf Säurezusatz zunächst rot, dann blau; die blaue Farbe verschwindet nicht beim Kochen.

Die angeführten experimentellen Daten gestatten mit ziemlicher Sicherheit den Schluß, das die primäre Phase der Oxydation des

<sup>1)</sup> B. 42, 4161 [1909].

<sup>2)</sup> s. die auf S. 44 folgende Abhandlung.

Anilins und seiner Homologen das Radikal  $C_6H_5.N$ : darstellt, das dann der Polymerisation zu Azobenzol und Phenyl-chinondiimid anheimfällt. Noch nicht gelöst ist dagegen die Frage, ob die intermediäre Bildung des Radikals auch der Entstehung der polymolekularen Oxydationsprodukte gerecht wird. Man muß hier unterscheiden zwischen solchen, die schon durch ihre Brutto-Zusammensetzung einen reinen Oxydationsvorgang unwahrscheinlich machen und deshalb ausscheiden, und denen, die Polymolekulare des Radikals  $C_6H_5.N$ : sind. Zu den ersten gehören: das Dianilino-chinon bei der Oxydation mit Eisenchlorid in verdünnt-mineralsaurer Lösung<sup>1)</sup>, das Dianilino-chinon-monoimid<sup>2)</sup> von Caro und sein Isomeres<sup>3)</sup>, das bei der Oxydation mit Bromat in essigsaurer Lösung entsteht, sowie das Azophenin (Dianilino-chinon dianil). In die zweite Gruppe zählt das Dianilino-chinonimid-anil<sup>4)</sup>,  $(C_6H_5.N)_4$ , von Börnstein. Ein hydrolytisches Produkt davon ist wohl das Dianilino-chinon-anil,  $C_{24}H_{19}ON_3$ <sup>5)</sup>, wiewohl diese Beziehung experimentell noch nicht verwirklicht ist. Weitaus das wichtigste der hierher gehörigen Produkte ist aber das Emeraldin<sup>6)</sup>, dessen Entstehung nach der üblichen Vorstellung die Zwischenbildung von Phenyl-chinondiimid zur Voraussetzung hat. Trotzdem auch die Entstehung des Dianilino-chinonimid-anils von Börnstein durch *o*-Kondensation mit Anilin aus Phenyl-chinondiimid<sup>7)</sup> denkbar ist, sprechen die enorme Abhängigkeit, denen die Oxydationsprodukte durch Variation von Wasserstoff-ionen-Konzentration und Konzentration der Lösung (vielleicht sind auch katalytische Einflüsse maßgebend) unterworfen sind, dafür, daß gerade diese Einflüsse eine verschiedenartige Polymerisation des Radikals  $C_6H_5.N$ :, ohne Zwischenbildung des dimolekularen Phenyl-chinondiimids, bewirken können. Vor allem wird dann auch verständlich, warum Azobenzol nicht stets unter den Oxydationsprodukten zu finden ist. Beim Toluidin führt die Oxydation mit Bleidioxid in essigsaurer Lösung sofort zum trimolekularen  $CH_3.C_6H_4(NH_2)(:N.C_6H_5)_2$ <sup>8)</sup>, während die Zersetzung des *N*-Dichlor-*p*-toluidins mit Kupfer fast nur Azotoluol und Spuren einer sich in Säuren violett lösenden Substanz

1) Willstätter und Majima, B. 43, 2588 [1910].

2) Caro, Z. Ang. 1898, 845.      3) Majima, B. 44, 229 [1911].

4) Börnstein, B. 34, 1268 [1901]; Majima und Aoki, B. 44, 3080 [1911].

5) Schunck und Marchlewsky, B. 25, 3574 [1892].

6) Willstätter, B. 40, 2665 [1907]; 42, 2147 [1909].

7) Die experimentelle Prüfung, sowie die genetische Beziehung der Oxydationsprodukte der ersten Gruppe aufzuklären, bleibt einer weiteren Arbeit vorbehalten.      8) B. 26, 2772 [1893]; 34, 1274 [1901].

liefert. Die angedeuteten Beziehungen durch Umsatz der Chloramine in Lösungen verschiedener Wasserstoff-ionen-Konzentration zu verwirklichen, scheidet an ihrer enormen Empfindlichkeit und Umlagerungsfähigkeit unter den notwendigen Bedingungen.

Bei den vorhergehenden Ausführungen blieb die Frage zunächst offen, wie man bei Annahme eines Radikals  $C_6H_5.N$ : die Reihe Phenyl-hydroxylamin  $\rightarrow$  Nitro-benzol in den Oxydationsmechanismus des Anilins einzugliedern hat. Auffallend ist, daß gewisse Oxydationsmittel, die Phenyl-hydroxylamin, sowie dessen Kondensations- und Oxydationsprodukte liefern, unter diesen Bedingungen nie zum Phenyl-chinondiimid oder auch Emeraldin führen. So ergibt die Oxydation des Anilins mit Caroscher Säure Nitroso-benzol, unter gewissen Bedingungen Phenyl-hydroxylamin<sup>1)</sup>, die Oxydation mit Wasserstoff-superoxyd bei Gegenwart von Magnesiumhydroxyd<sup>2)</sup> Nitro-benzol, Azobenzol, Azoxybenzol. Während die Oxydation des Anilins in saurer Lösung mit Persulfat zum Emeraldin, in neutraler zum Dianilino-chinon-monoimid und Azobenzol<sup>3)</sup> führt, entsteht Nitro-benzol nebenher nur durch die das Persulfat verunreinigende Carosche Säure<sup>4)</sup>. Diese Beobachtungen legen den Gedanken nahe, daß bei der Entstehung des Phenyl-hydroxylamins schon die primäre Reaktion eine andere ist. Wir schließen uns hier wohl am zweckmäßigsten der alten Bambergerschen Auffassung<sup>4)</sup> an, daß der erste Vorgang ähnlich der Entstehung des Dimethylanilin-oxyds<sup>5)</sup> eine Sauerstoff-Addition darstellt, und daß das entstandene Anilin-oxyd sich dann zum Phenyl-hydroxylamin stabilisiert. Hierfür spricht auch, daß bei der Bildung der Reihe Anilin  $\rightarrow$  Phenyl-hydroxylamin  $\rightarrow$  Nitro-benzol Oxydationsmittel bevorzugt sind, die leicht atomaren Sauerstoff abgeben. Wir können nunmehr der Oxydation des Anilins durch das Schema auf S. 36 gerecht werden.

### Versuche.

#### Oxydation von Anilin mit Bleisuperoxyd.

14 g Anilin, 2 l Äther, 200 g geglähtes Natriumsulfat, 200 g Bleisuperoxyd werden 24 Stdn. geschüttelt, dann wird filtriert und mit Äther nachgewaschen; die Flüssigkeit versetzt man nun mit alkoholischem Ammoniak und Zinkstaub und schüttelt einige Zeit, bis Entfärbung eingetreten ist. Nach dem Filtrieren destilliert man den

<sup>1)</sup> Bamberger, B. 32, 1675 [1899].

<sup>2)</sup> B. 25, Ref. 947 [1892]; Bl. [3] 7, 621.

<sup>3)</sup> Caro, Z. Ang. 1898, 845.

<sup>4)</sup> B. 32, 342 [1899].

<sup>5)</sup> B. 32, 346 [1899].



Äther ab und behandelt den Rückstand mit Wasserdampf, wobei neben unverändertem Anilin Azobenzol und geringe Mengen Isonitril übergehen. Das Destillat wird mit Salzsäure versetzt, bis das Anilin in Lösung gegangen und das Azobenzol zu Krystallen erstarrt ist. Der im Kolben verbleibende Rückstand wird nach Abgießen der überstehenden Flüssigkeit in wenig Alkohol gelöst und in heiße, verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Hierbei erfolgt Ausscheidung eines in Nadelchen krystallisierenden, schwer löslichen Sulfats, das alle Eigenschaften des *p*-Amino-diphenylamins, wie beschrieben <sup>1)</sup>, aufweist. Die mit Natronlauge abgeschiedene Base ist aber noch nicht rein, sie erstarrt nur teilweise zu Krystallen und ist auch durch Vakuum-Destillation nicht vollkommen zu reinigen.

#### Oxydation des Amino-durols.

3 g Amino-durol <sup>2)</sup>, 220 ccm Äther, 9 ccm Eisessig und 30 g Bleidioxyd werden mehrere Stunden geschüttelt; dann filtriert man und schüttelt das Filtrat bis zur Entfernung mit Zinkstaub durch. Nachdem von Zinkstaub abfiltriert ist, schüttelt man die Ätherlösung zur Entfernung der Essigsäure mit Sodalösung durch. Die ätherische Lösung wird nach dem Abtrennen und Trocknen solange mit heißer, konzentrierter, alkoholischer Oxalsäurelösung versetzt, bis keine Fällung mehr eintritt. Man läßt einige Stunden im Eisschrank stehen, saugt das ausgefallene Oxalat ab, das man zur völligen Entfernung der Essigsäure nochmals mit Äther verreibt und schließlich im Exsiccator trocknet. Ausbeute 2.4 g. Das Oxalat wird möglichst fein verrieben, mit Wasser gut durchgefeuchtet, in einer Stickstoff-Atmosphäre verdünntes Ammoniak zugegeben und bis zur Lösung im Scheidetrichter mit Äther durchgeschüttelt. Die Ätherlösung wird abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und im Exsiccator langsam verdunstet. Die Krystalle werden mit wenig Sprit verrieben, abgesaugt und mit Pentan gewaschen. Zur Reinigung krystallisiert man aus siedendem Alkohol um.

Das Amino-didurylamin löst sich in der Kälte schwer in Alkohol, ist fast unlöslich in Pentan, sehr schwer löslich in Petroläther und krystallisiert in konzentrisch vereinigten Nadelchen. Es schmilzt nach mehrmaliger Reinigung bei 157°, nachdem schon bei 149—150° Sintern eingetreten ist.

Mikroanalyse nach Pregl: 4.164 mg Sbst.: 12.355 mg CO<sub>2</sub>, 3.745 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 81.02, H 9.53.  
Gef. > 80.90, > 9.77.

<sup>1)</sup> E. Bamberger, A. 311, 78

<sup>2)</sup> B. 42, 4161 [1909].

## Duryl-durochinondiimid.

0.4 g Amino-didurylamin werden in 400 ccm Petroläther (Sdp. 30—50°) gelöst und mit der 10-fachen Menge Bleidioxyd 1—2 Stdn. geschüttelt. Nach dem Filtrieren wird der größte Teil des Petroläthers abdestilliert, der Rest in einer Krystallisierschale der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die ausgeschiedenen rotbraunen Krystalle werden in siedendem Alkohol gelöst und filtriert. Das Filtrat engt man im Exsiccator etwas ein. Dabei erhält man zu Drusen vereinigte Nadeln, die bis zur völligen Reinigung 1—2-mal aus Ligroin umkrystallisiert werden. Schmp. 155—156°.

Mikroanalyse nach Pregl: 4.070 mg Sbst.: 12.220 mg CO<sub>2</sub>; 3.280 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 81.59, H 8.91.

Gef. » 81.89, » 9.01.

Der Körper macht als typisches Chinon aus Jodwasserstoff Jod frei. Man löst ihn in siedendem Alkohol, trägt in angesäuerte Jodkaliumlösung ein, die mit Stärkekleister versetzt ist, und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat zurück:

I. 0.0407 g Sbst. verbr. 2,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat. Ber. 2.76 ccm.

II. 0.0634 » » » 4.2 » » » 4.31 » .

Das Chinon löst sich in Ligroin schwer in der Kälte, leicht in der Hitze, mäßig schwer in siedendem Alkohol; mit Säuren geht die gelbrote Farbe in Äther in ein schmutziges Violettblau über, das auf Zusatz von Amino-didurylamin rotviolett wird. Überschüssige Säure bringt die Farben bald zum Verschwinden. Man kann dann Amino-durol und Durochinon vom Schmp. 110° als Spaltstücke nachweisen.

## Oxydation des 1-Amino-2.3.5-cumols.

1.2.3.5-Cumidin: Pseudocumidin wird acetyliert und nach der Vorschrift von Noyes<sup>1)</sup> nitriert; das Nitro acet-pseudocumidin wird mit einem großen Überschuß von methylalkoholischem Kali 3—4 Tage am Rückflußkühler gekocht. Das Ende der Verseifung erkennt man daran, daß eine in Wasser eingetragene Probe in Äther sich glatt löst (Schwerlöslichkeit des Nitro-acet-pseudocumidins in Äther). Man trägt in Wasser ein, filtriert und trocknet. 25 g Nitro-pseudocumidin werden in einer Mischung von 125 ccm absolutem Alkohol und 30 ccm Schwefelsäure gelöst, die Mischung schnell auf 0° abgekühlt und Äthylnitrit aus 25 g Natriumnitrit eingeleitet. Die Mischung wird, da die Reaktion von selbst eintritt, vorsichtig zum Sieden erhitzt, einige Zeit gekocht und dann mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat

<sup>1)</sup> Am. 20, 800.

erstarrt im Eisschrank. Zur Verwandlung in das Amin wird die Nitroverbindung mit Zinkstaub und Eisessig reduziert, alkalisch gemacht und die Flüssigkeit der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Ausbeute aus 100 g Pseudocumidin 25 g 1.2.3.5-Cumidin<sup>1)</sup>.

#### Amino-dicumylamin.

3 g Cumidin werden in 400 ccm Äther gelöst; nach Zugabe von 10 ccm Eisessig und 30 g Bleidioxid wird dann 2—3 Stunden geschüttelt. Die gelbrote Lösung wird nach der Filtration vom Bleidioxid mit 100 g Zinkstaub bis zur Entfärbung durchgeschüttelt und dann wie bei Amino-durol mit Oxalsäure gefällt (Lösung 1). Das Oxalat erhält man nach eintägigem Stehen als gelbliches Pulver in einer Ausbeute von 1.2 g. Nach dem Trocknen im Exsiccator wird es fein verrieben, mit Wasser durchgeschüttelt, wie oben getrennt und eingedunstet. Der krystalline Rückstand wird in siedendem Ligroin gelöst und in der Hitze mit Petroläther versetzt. Von den ausgeschiedenen Flocken filtriert man nach dem Erkalten ab und dunstet ein. Der sich allmählich abscheidende Krystallbrei wird mit wenig Ligroin verrieben, abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Der zur Analyse zweimal aus wenig Alkohol umkrystallisierte Körper schmilzt bei 138—139°; seine Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich denen des Amino-didurylamins.

Mikroanalyse nach Pregl: 4.185 mg Sbst.: 12.315 mg CO<sub>2</sub>, 3.835 g H<sub>2</sub>O

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 80.57, H 9.30.  
Gef. • 80.25, • 10.30.

#### Azocumidin.

Das ätherische Filtrat (I) des Oxalats wird mit Natronlauge und dann zur Entfernung von Oxal- und Essigsäure mit Wasser durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat schüttelt man 1/2 Stde. mit Bleidioxid, filtriert und destilliert den Äther auf dem Wasserbade ab. Die von Schmierem durchsetzten Krystalle werden mit etwas warmem Alkohol verrieben, bis die Schmierem in Lösung gehen. Dann saugt man ab und krystallisiert das 2.3.5.2'.3'.5'-Hexamethyl-azobenzol aus siedendem Alkohol um. Ausbeute 1.2 g aus 10 g Cumidin. Zur Analyse wird zweimal aus Alkohol, einmal aus Ligroin krystallisiert. Schmp. 152—153°, sinternd bei 140°.

Mikroanalyse: 4.417 mg Sbst.: 13.180 mg CO<sub>2</sub>, 3.230 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 81.37, H 8.32.  
Gef. • 81.20, • 8.43.

<sup>1)</sup> B 18, 630 [1885]

## Cumyl-cumochinondiimid.

Man löst 0.6 g Amin in 240 ccm Petroläther und schüttelt mit 6 g Bleidioxyd eine Stunde. Nach dem Filtrieren destilliert man den größten Teil des Lösungsmittels ab; den Rest läßt man freiwillig verdunsten, wobei das Chinon in derben, prismatischen Krystallen herauskommt. Zur Reinigung löst man in siedendem Ligroin. Schmp. 103°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind etwas größer als die des entsprechenden Duryl-durochinondiimids. Die ätherische Lösung wird auf Zusatz von wenig ätherischer Salzsäure kornblumenblau; überschüssige Säure, besonders in wäßriger Lösung, bedingt Spaltung und Hydrolyse in Cumidin und Cumochinon.

Mikroanalyse: 4.144 mg Sbst.: 12.375 mg CO<sub>2</sub>, 3.230 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 81.37, H 8.32.

Gef. » 81.44, » 8.71.

Die Chinon-Bestimmung mit angesäuertem Jodkalium und Zurücktitration mit Thiosulfat ergab: 0.082 g Sbst. verbr. 6.25 ccm  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat, ber. 6.16.

Oxydation des 1.2.3-Xylidins<sup>1)</sup>.

5 g 1-Amino-2.3-dimethylbenzol werden in oben beschriebener Weise in Ätherlösung oxydiert und mit Oxalsäure gefällt. Das Oxalat 2.4 g wird durch Verreiben mit Ammoniak wie oben zerlegt. Die ätherische Lösung läßt man langsam an der Luft verdunsten, wobei sie zu einem von Schmierem durchsetzten Krystallbrei erstarrt. Die gesamte Masse wird in viel Ligroin (Sdp. 70°) heiß gelöst und dann erkalten gelassen. Von der sich ausscheidenden schmierigen Masse wird dekantiert bezw. abfiltriert. Der Rückstand wird nochmals mit Ligroin ausgekocht und ebenso behandelt. Die vereinigten Filtrate läßt man unter Zusatz von ganz wenig Alkohol an der Luft verdunsten. Man erhält so derbe Krystalle, in Schmierem eingebettet. Die Krystalle werden mit wenig kaltem Alkohol verrieben, in dem sie zwar auch löslich sind, aber viel langsamer als die Schmierem, die beim Zerreiben rasch in Lösung gehen. Man saugt schnell ab, wäscht mit Alkohol-Ligroin 1 : 5, dann mit Ligroin nach; das Filtrat wird an der Luft langsam eingedunstet und der gleichen Behandlung unterworfen. Man erhält so nach 2—3-maligem Krystallisieren aus wenig Ligroin, dem ein Tropfen Alkohol zugesetzt wird, derbe,

<sup>1)</sup> Um ganz reines 1-Amino-2.3-dimethylbenzol zu erhalten, muß das nach den üblichen Darstellungsmethoden gewonnene oder das käufliche Präparat über die Formylverbindung durch Kochen mit Ameisensäure gereinigt werden. Krystallisation aus sehr wenig Äthylalkohol. Schmelzpunkt der reinen Formylverbindung 101.5—102°.

schwach bräunlich gefärbte Krystalle vom Schmp. 74—75°, die in Alkohol schon in der Kälte spielend löslich sind. In Petroläther, Ligroin sind sie in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich; aus konzentrierten, heißen Lösungen scheiden sie sich beim Abkühlen zuerst ölig aus.

Mikroanalyse: 8.84 mg Sbst.: 24.62 mg CO<sub>2</sub>, 6.64 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 80.30, H 8.30.

Gef. > 80.54, > 8.91.

#### Azoxylol.

Das ätherische Filtrat des Oxalats wird wie beim Amino-cumol weiterbehandelt; die beim Abdunsten des Äthers sich reichlich ausscheidenden Krystalle werden mit Methylalkohol verrieben und abgesaugt. Zur Reinigung wird nochmals aus Methylalkohol umkrystallisiert. Derbe, braunrote Nadeln vom Schmp. 111°<sup>1)</sup>. Ausbeute 1.5 g aus 10 g Xylidin. Die Mutterlaugen ergeben noch eine weitere kleine Ausbeute.

0.1149 g Sbst.: 11.6 ccm N (19°, 745 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 11.80. Gef. N 11.57.

#### Xylyl-xylochinondiimid.

0.2 g Amin werden in 150 ccm absolutem Äther gelöst und nach Zusatz von 3 g Bleidioxyd eine Stunde geschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers verbleibt eine glasige Masse, die in wenig Petroläther gelöst und in einem Erlenmeyer-Kölbchen der langsamen, freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Sie erstarrt dabei allmählich zu braunen, rosettenförmigen Drusen, die man durch ganz rasches Waschen mit wenig Petroläther reinigen kann. Die Krystalle werden zwischen gehärtetem Filtrierpapier abgepreßt; sie haben eine braunrote Farbe, beim Verreiben wird diese gelbrot. Sie schmelzen bei 67.5—68.5° und sind in allen gebräuchlichen Solvenzien spielend löslich. Das Imid löst sich in Alkohol, Äther mit gelber Farbe; konzentrierte Lösungen sind rötlich-gelb; der rote Ton solcher Lösungen nimmt zu vom Imid des Xylidins bis zu dem des Amino-durols, dessen Lösungen gelbrot sind. Die Lösungen werden auf Zusatz von ätherischer Salzsäure rotviolett; überschüssige Salzsäure bewirkt, wie bei den Homologen, Hydrolyse.

#### Oxydation von Amino-durol und 1.2.3-Xylidin.

Ein Gemisch molekularer Mengen Xylidin (4.5 g) und Amino-durol (5.5 g) wird in 400 ccm Äther gelöst und nach Zufügen von

<sup>1)</sup> Nölting und Stricker, B. 21, 3188 [1888].

70 g Bleidioxyd und 25 ccm Eisessig mehrere Stunden geschüttelt. Die gelbrote Lösung wird in der beschriebenen Weise weiterbehandelt und mit Oxalsäure gefällt. Das mit Ammoniak zersetzte Oxalat wird in Äther aufgenommen und der Äther verdampft. Die restierenden braunen Schmierer werden mit Alkohol verrieben, der Alkohol wird der langsamen Verdunstung überlassen. Die sich beim längeren Stehen abscheidenden, mit vielen Schmierer durchsetzten Krystalle 0.25 g (Sbst. 1) werden mit Alkohol verrieben und abgesaugt. Die Mutterlaugen werden verdampft und mit Ligroin ausgekocht. Nach dem Erkalten gießt man von den Schmierer ab, bringt die Ligroinlösung auf ein kleines Volumen und kocht mit Petroläther aus. Die erkaltete Lösung wird von den Schmierer dekantiert und ergibt beim Abdunsten von Schmierer durchsetzte Krystalle, die nach der Krystallisation aus Alkohol den Schmp. 157° aufweisen (Sbst. 2). Die Mutterlaugen ergeben bei weiterer analoger Behandlung noch eine zweite Krystallisation zum Schmp. 136° (Sbst. 3). Sbst. 1 und 3, die nach wiederholter Krystallisation aus Alkohol den Schmp. 154° zeigen, sind miteinander identisch, aber verschieden von Sbst. 2.

Die vereinigten Rückstände wurden im Vakuum bei 1—2 mm Druck destilliert. Bei 100—120° geht ein teilweise erstarrendes Öl über, das nicht näher untersucht wurde (Amino-durol?). Bei 200—220° geht ein zu einer harzigen Masse erstarrendes Öl über, das sich in Äther löst. Beim Abdampfen des Äthers erstarrt der größte Teil zu Krystallen, die mit Methylalkohol verrieben werden. Sie haben nach dem Absaugen den Schmp. 116° (Sbst. 4) und sind ein Gemisch von Sbst. 2 und 3. Zur Trennung werden sie in oben beschriebener Weise in die Chinon-imide verwandelt. Die Ätherlösung der Imide wird im Vakuum eingedunstet, der Rückstand in wenig Methylalkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich reines Duryl-durochinondiimid aus. Die Mutterlauge wird verdunstet; dann werden die ausgeschiedenen Krystalle mit Petroläther digeriert, hierbei bleiben weitere geringe Mengen nicht ganz reinen Duryl-durochinondiimids ungelöst. Die Mutterlaugen werden eingedunstet, in Methylalkohol aufgenommen und bis zur Entfärbung mit farblosm Ammoniumsulfid versetzt. Beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser und Stehen erhält man einen krystallinen Körper, der mehrmals aus ganz wenig Alkohol umkrystallisiert wird und dann den Schmp. 153—154° aufweist. Er ist identisch mit Sbst. 1 und 3. Zur Trennung der beiden resultierenden Amine wird man am zweckmäßigsten bei wiederholter Verarbeitung das zuletzt geschilderte Trennungsverfahren von Anfang an durchführen. Das Duryl-durochinondiimid wird charakterisiert durch Schmp. (157°) und Überführung in das zugehörige Amin.

## Chinon-imide und Konstitutionsnachweis.

Xylyl-durochinondiimid: Das Xylylamino-durylamin (Sbst. 5) wird in Ätherlösung mit Bleidioxid oxydiert. Beim Verdunsten der Ätherlösung scheidet sich das Chinon in Krystallrosetten ab, die in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind, sie haben den Schmp. 83—84°, nachdem bei 79° Sintern eingetreten ist. Die Substanz wird in Alkohol gelöst, die gelbrote Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt; die zuerst violette Farbe verschwindet rasch, die Lösung wird gelb. Nach dem Verdünnen mit Wasser krystallisieren beim Stehen die spießigen Nadeln des Durochinons zum Schmp. 110—111°<sup>1)</sup>. Die Mutterlauge wird alkalisch gemacht und mit Äther aufgenommen. Da die restierende Menge desamins zur analytischen Identifizierung zu gering gewesen wäre, wurde die Ätherlösung mit Bleidioxid und Eisessig geschüttelt; wurde jetzt nach dem Filtrieren mit einer Spur ätherischer Salzsäure versetzt, so hatte die Lösung die leuchtend violette Farbe des Xylyl-xylochinondiimids (Vergleich!)

Mikroanalyse Dr. Gränacher, Zürich: Xylylamino-durylamin:

4.69 mg Sbst.: 13.80 mg CO<sub>2</sub>, 4.00 mg H<sub>2</sub>O. — 1.36 mg Sbst.: 4.01 mg CO<sub>2</sub>, 1.17 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 80.57, H 9.30.

Gef. » 80.32, 80.44, » 9.54, 9.62.

Duryl-durochinondiimid: Die analoge Spaltung des auch sonst durch Schmelzpunkt und Löslichkeit identifizierten Körpers ergab Zerlegung in Durochinon und Amino-durol.

## Azokörper.

Das Filtrat des Oxalats wird mit Salzsäure, dann mit Natronlauge und hierauf mit Wasser durchgeschüttelt. Sie liefert dann beim Verdampfen, nachdem sie zuvor mit Bleidioxid oxydiert ist, einen Krystallbrei. Dieser wird mit Äther verrieben und abgesaugt. Man erhält rotgelbe, tafelförmige Krystalle zum Schmp. 247°: Azodurol. Die Mutterlauge werden mit ätherischer Salzsäure versetzt, solange noch Ausscheidung erfolgt, dann wird mit Wasser durchgeschüttelt und der Äther abgetrennt. Er hinterläßt beim Eindunsten von Krystallen durchsetzte Schmierer, die mit Methylalkohol verrieben werden. Der resultierende gemischte Azoxykörper wird aus Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 80—81°.

Azoxkörper: 0.1491 g Sbst.: 0.4198 g CO<sub>2</sub>, 0.0928 g H<sub>2</sub>O. — 0.1043 g Sbst.: 9.1 ccm N (21°, 740 mm). — 19.97 mg Sbst.: 56.578 mg CO<sub>2</sub>, 13.952 mg H<sub>2</sub>O (Dr. H. Weil).

<sup>1)</sup> B. 42, 4161 [1909].

$C_{18}H_{22}N_2O$ . Ber. C 76.54, H 7.85, N 10.39.  
 Gef. » 76.79, 77.25. » 6.96, 7.81, » 10.00.  
 Azodurool: 3.11 mg Sbst.: 9.36 mg  $CO_2$ , 2.36 mg  $H_2O$ .  
 $C_{20}H_{26}N_2$ . Ber. C 81.59, H 8.8.  
 Gef. » 82.10, » 8.49.

Die Konstitution des Azoxykörpers auch durch Reduktion und Zerlegung in die beiden Amine nachzuweisen, ist nicht gelungen, da die Reduktion anscheinend stets unter Umlagerung in das entsprechende Benzidin verläuft und zu eingehender Untersuchung die Mengen zu gering waren.

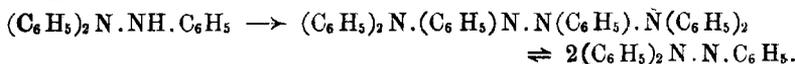
### 6. Stefan Goldschmidt:

#### Über zweiwertigen Stickstoff: Das Triphenyl-hydrazyl. (II. Mitteilung über Amin-Oxydation.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 17. November 1919.)

Überlegungen, auf die ich im Folgenden zurückkommen werde, führten mich zu der Frage, ob das Triphenyl-hydrazin,  $(C_6H_5)_2N.NH.C_6H_5$ , das man am zweckmäßigsten nach Wieland aus Nitrosodiphenylamin und Phenylmagnesiumbromid darstellt<sup>1)</sup>, überhaupt noch oxydationsfähig ist und welcher Art die Oxydationsprodukte sein würden. Die Analogie der Diphenylamin-Oxydation, die Tetraphenylhydrazin liefert, läßt ein Derivat der noch unbekanntem Tetrazane, das Hexaphenyl-tetrazan erwarten, das natürlich farblos sein muß. Ein Auftreten einer Färbung wäre dann nur durch eine Dissoziation des Hexaphenyl-tetrazans in ein Derivat des zweiwertigen Stickstoffs erklärbar, dem der Name Triphenyl-hydrazyl<sup>2)</sup> beizulegen wäre:



In der Tat, oxydiert man eine ätherische Lösung von Triphenylhydrazin, so erzeugen die ersten Spuren einfallenden Bleidioxyds eine tiefblaue Färbung, die aber rasch grün wird. Auch diese grüne Farbe bleibt nur kurz bestehen und macht einer intensiv rotbraunen Färbung Platz, die sich dann nicht mehr verändert. Schon die außerordentliche Labilität des primären blauen Oxydationsproduktes weist darauf

<sup>1)</sup> B. 48, 1121 [1915].

<sup>2)</sup> Trotzdem die dem Methyl analoge Benennung bei den Hydrazinen als Hydrazyl nicht gebräuchlich ist, ist es zweckmäßig, im Interesse einer geeigneten Nomenklatur auch für Homologe diesen Namen einzuführen.