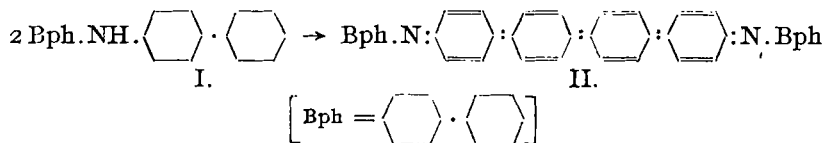


284. Wolf Bülow: Zur Oxydation des Dibiphenylamins.

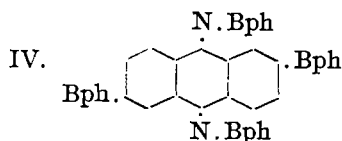
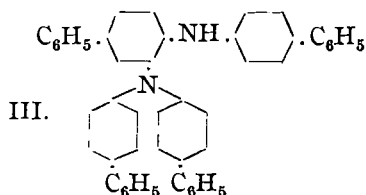
[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 5. Juli 1924.)

Die lange schwebende Frage nach der Natur des blauen Farbstoffes, der bei der Oxydation des Dibiphenylamins in saurem Medium auftritt, ist bereits vor mehreren Jahren endgültig gelöst worden¹⁾. Es liegt in ihm das chinoides Salz des *N, N'*-Diphenyl-benzidins vor, das seinerseits aus der oxydativen Verknüpfung zweier Diphenylamin-Moleküle in *para*-Stellung entsteht. Es schien nun von Interesse, das Verhalten des Dibiphenylamins (I) bei der sauren Oxydation zu untersuchen und insbesondere festzustellen, ob die beim Diphenylamin beobachtete Molekülverknüpfung auch bei dem mit zwei weiteren Benzolringen behafteten Diphenylamin auftreten und ob sich die chinoides Bindungsverschiebung gemäß (II) auch durch vier miteinander *p*-verkettete Benzolkerne verpflanzen werde.



Die im experimentellen Teil beschriebenen Versuche, die auf Anregung von Hrn. Prof. Wieland ausgeführt worden sind, machen es wahrscheinlich, daß die bei der Oxydation des Dibiphenylamins auftretenden Erscheinungen analog denen beim Diphenylamin sind, daß wir es sowohl hier als auch dort mit chinoiden Salzen der entsprechenden Benzidin-Derivate zu tun haben; ein endgültiger Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung könnte jedoch bloß auf synthetischem Wege erbracht werden. Gleich dem Diphenylamin liefert das Dibiphenylamin, wie Wieland und Süßer²⁾ gezeigt haben, bei der Oxydation in neutraler Lösung (in Aceton mit Kaliumpermanganat) fast quantitativ das entsprechende tetrasubstituierte Hydrazin. Oxydiert man hingegen in Eisessig und Schwefelsäure mit Bichromat, so erhält man einen intensiv dunkelgrünen Körper; bei der nachfolgenden Reduktion mit Zinkstaub wird das Reaktionsgemisch wieder entfärbt, und man bekommt neben größeren Mengen unveränderten Ausgangsmaterials zwei Körper, nämlich das Biphenoperazin (IV) und ein beständiges Isomeres des Tetrabiphenylhydrazins. Diese zweite Verbindung hat sich als identisch erwiesen mit einem Stoff, den Wieland und Süßer³⁾ bei der Spaltung des Tetrabiphenylhydrazins mit ätherischer Salzsäure erhalten haben, und den sie als *o*-Biphenyl-amino-tribiphenylamin (III), also als Produkt der Semidin-Umlagerung des Hydrazins, auffassen. Nun hat aber Kehrmann gezeigt⁴⁾, daß bei der



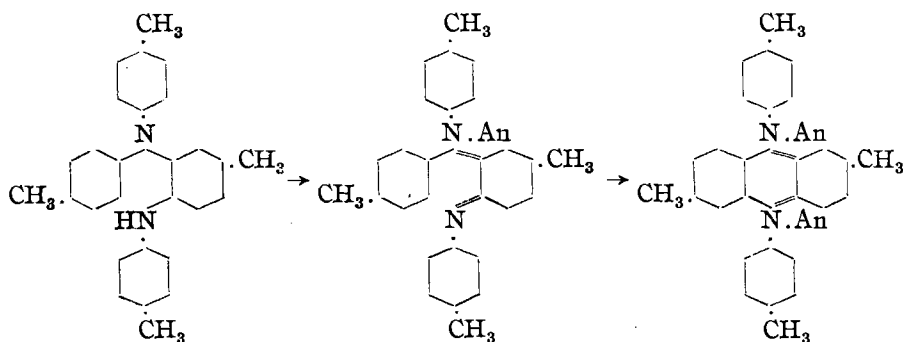
¹⁾ Kehrmann u. Micewicz, B. **45**, 2641 [1912]; Wieland, B. **46**, 3296 [1913], 52, 886 [1919].

²⁾ A. **381**, 217 [1911].

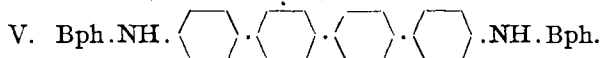
³⁾ l. c.

⁴⁾ B. **45**, 2641 [1912].

Oxydation des *p*-Ditolyamins in saurem Medium das entsprechende Perazin entsteht, und er nimmt wohl mit Recht an, daß der Weg seiner Bildung über das Semidin als Vorprodukt führt:



Diesem Reaktionsverlauf entspricht in meinem Fall die Bildung des entsprechenden Biphenoperazins, das naturgemäß als *o*-Chinonimoniumsalz auftritt (IV). Das andere Reaktionsprodukt aber, das aus der Reduktion seines tiefgrünen Farbsalzes entsteht, kann dann nur das erwartete Quadriphenylderivat von der Formel V sein, da eine hinreichende Menge von



Oxydationsmittel zur Verfügung stand, um das Semidin ins Perazin zu verwandeln. Ein eigener Versuch, die isolierte Verbindung zum Perazin weiter zu oxydieren, hat denn auch nicht zu diesem Ergebnis geführt.

An sich wäre der Reaktionsverlauf am einfachsten so zu erklären, daß sich zuerst Tetrabiphenyl-hydrazin bildet, das dann gleichzeitig die Semidin- und die Benzidin-Umlagerung erleidet. Das Semidin wird zum Perazin (bzw. zu dessen chinoiden Farbsalz), das Benzidin zu seinem Diimoniumsalz (II) oxydiert. Es hat sich jedoch beim Versuch, dies experimentell zu begründen, Tetrabiphenyl-hydrazin unter den genauen Bedingungen der hier untersuchten Reaktion in keines der beiden erwarteten Produkte umwandeln lassen, vielmehr ist bei der nachherigen Reduktion in theoretischer Menge Dibiphenylamin erhalten worden, ein Zeichen, daß das Hydrazin von der Oxydationswirkung nicht ergriffen worden ist. Es sei darauf hingewiesen, daß Tetrabiphenyl-hydrazin bei der Reaktionstemperatur, die hier in Betracht kam (ca. 20°), so gut wie gar nicht in die Radikale des 2-wertigen Stickstoff dissoziiert ist. Ich finde deshalb die einzige Erklärung für den Mechanismus der Reaktion darin, daß ich primär die Bildung der Radikale annehme, die sich dann, unter dem Einfluß der vorhandenen Säure, nicht zum Tetrabiphenyl-hydrazin, sondern in der oben besprochenen Weise gleichzeitig zum Benzidin und Semidin polymerisieren.

Gelegentlich der vorstehenden Untersuchungen wurde auch das bisher unbekannte Tribiphenylamin nach der allgemein anwendbaren Methode von Ullmann dargestellt und näher untersucht; es stellt einen schön krystallisierenden Körper dar, dessen farblose Benzollösung starke Fluorescenz zeigt. Nach den Untersuchungen von Wieland⁵⁾ geben die Triarylamine, infolge des ungesättigten Charakters des 3-wertigen Stickstoffs, mehr oder weniger

⁵⁾ B. 40, 4260 [1907], 43, 699 [1910].

beständige, tiefgefärbte Additionsprodukte mit Halogen, Phosphor-pentachlorid, Antimonpentachlorid usw. Zumal die Halogen-Additionsprodukte sind außerordentlich unbeständig und gehen unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in die kernsubstituierten Amine über.

Auch das von mir dargestellte und untersuchte Tribiphenylamin verhält sich analog und liefert die erwarteten Additionsverbindungen; von denselben wurde nur das Additionsprodukt mit Antimonpentachlorid näher untersucht; dasselbe stellt einen sehr beständigen, stahlblauen Körper vor, der aus je einem Molekül der Komponenten besteht. Das nicht näher untersuchte Brom-Additionsprodukt ist ein dunkelgrüner Körper, der sehr unbeständig ist, und, selbst im Exsiccator aufgehoben, schon in wenigen Stunden unter Bromwasserstoff-Entwicklung seine Farbe einbüßt und ins kernsubstituierte Amin übergeht.

Beschreibung der Versuche.

Oxydation des Dibiphenylamins (in saurer Lösung).

3.2 g Dibiphenylamin⁶⁾ wurden in 100 ccm Eisessig und 2 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und die Lösung unter Eiskühlung mit ca. 2 Mol. Natriumbichromat, gelöst in wenig Wasser, langsam versetzt. Das dunkelgrüne Reaktionsgemisch wurde sodann (nach 3–5 Min.) mit einem Überschuß von Zinkstaub so lange geschüttelt, bis die Farbe wieder verschwunden und die Lösung blaßgelb geworden war. Sodann wurde abgetrennt, der Zinkstaub mit Wasser, dann Alkohol gewaschen und getrocknet. Aus der Eisessig-Lösung ließ sich durch Füllen mit Wasser nur unverändertes Dibiphenylamin gewinnen. Der Zinkstaub wurde zunächst mit kaltem, dann mit warmem Pyridin extrahiert. Die kalte Pyridin-Lösung scheidet beim langsamen Versetzen mit Alkohol einen gelblichen Körper ab, der nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation und darauffolgender zweimaliger Umkrystallisation aus siedendem Xylol in Form von farblosen, verfilzten Nadeln erhalten wurde und den Schmp. 276⁰ (unkorr.) besaß. Sowohl seinen Eigenschaften als auch dem Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt nach erwies sich dieser Körper als identisch mit der von Wieland und Süßer bei der Salzsäure-Spaltung des Tetrabiphenyl-hydrazins erhaltenen Verbindung von der Bruttoformel $C_{48}H_{36}N_2$. Der Körper ist in den meisten organischen Lösungsmitteln gar nicht oder nur spurenweise löslich, jedoch leicht löslich in Pyridin, schwer löslich in kaltem Xylol; in konz. Schwefelsäure löst er sich mit blauer Farbe, die bei Zugabe von wenig Natriumnitrit sofort in dunkelgrün umschlägt.

Für die Benzidin-Natur der obigen Verbindung spricht unter anderem das Verhalten bei der Oxydation; man erhält bei der Einwirkung von Natriumbichromat (wie auch z. B. von Eisenchlorid) auf die Eisessig-Schwefelsäure-Lösung wieder den bereits oben beobachteten dunkelgrünen Körper, der bei der nachherigen Reduktion mit Zinkstaub quantitativ ins Ausgangsmaterial zurückverwandelt wird; es ließ sich bei wiederholten Versuchen keine Spur des Biphenoperazins nachweisen.

Versuche, die Verbindung mit Natriumnitrit in Eisessig zu nitrosieren, verliefen negativ. Während das Diphenyl-benzidin, unter den gleichen Bedingungen, sich glatt ins Dinitrosoderivat verwandeln läßt⁷⁾, wird das obige Produkt nicht nitrosiert, sondern oxydiert. Auch Versuche, die Acetylverbindung darzustellen, blieben erfolglos; durch mehrstündiges Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat wurde der Körper nicht angegriffen. Das Diphenyl-benzidin liefert unter den gleichen Versuchsbedingungen glatt ein Monoacetylderivat.

⁶⁾ Wieland u. Süßer, A. 381, 217 [1911].

⁷⁾ Kehrman u. Mieczewicz, B. 45, 2650 [1912].

2 g Diphenyl-benzidin wurden in 15 ccm Essigsäure-anhydrid gelöst, 2 g wasserfreies Natriumacetat hinzugegeben und 5 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Dann wurde das Reaktionsgemisch unter Kühlung mit Wasser versetzt, der sich ausscheidende weiße Niederschlag abgenutscht, getrocknet und 2-mal aus viel siedendem Xylol umkrystallisiert. Schmp. 267°.

43.90 mg Sbst.: 3.04 ccm N (22°, 714 mm).

Monoacetyl- $C_{26}H_{23}ON_2$. Ber. N 7.41. Gef. N 7.52.

Biphenoperazin (IV).

Beim langsamen Versetzen des beim vorhergehenden Versuch erwähnten zweiten Pyridin-Auszuges mit Alkohol fällt ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus, dessen Menge von Versuch zu Versuch stark variiert. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Xylol (die Xylol-Lösung zeigt schöne grüne Fluorescenz) bekommt man den Körper rein in Form von dunkelgelben Nadeln, die bei 345° noch nicht geschmolzen sind. Der Körper ist in fast allen organischen Lösungsmitteln schwer- oder unlöslich; in konz. Schwefelsäure löst er sich langsam mit blauer Farbe, die mit wenig Natriumnitrit in violett umschlägt. Die Lösung in Eisessig färbt sich beim Kochen rotviolett.

Da, trotz abweichender Schmelzpunktsangabe, eine Identität des Körpers mit dem von Wieland und Süßer beschriebenen Biphenoperazin vermutet wurde, habe ich das letztere nach den Angaben von Wieland und Süßer über das Tetrabiphenylhydrazin (die Ausbeute an letzterem konnte ich auf fast 90% d. Th. erhöhen) und das durch Spaltung desselben mit Salzsäure entstehende Dichlor-phenazin dargestellt. Das durch Enthalogeneren mit Natrium gewonnene Biphenoperazin erwies sich tatsächlich als identisch mit dem von mir erhaltenen Körper; der von Wieland und Süßer angegebene tiefere Schmelzpunkt (325—330°) muß auf geringe Verunreinigungen zurückgeführt werden, die den Schmelzpunkt sehr stark beeinflussen.

Tribiphenylamin.

Bei einem Versuch, das Dibiphenylamin nach der bereits oben zitierten Vorschrift von Wieland und Süßer, jedoch ohne vorherige Acetylierung des *p*-Amino-biphenyls, darzustellen, resultierte ein Gemisch, bestehend aus dem Di- und dem noch unbekanntem Tribiphenylamin; die beiden Verbindungen ließen sich durch heißes Aceton trennen, in welchem Lösungsmittel des Tribiphenylamin schwerer löslich ist. Durch Umkrystallisieren aus Benzol erhielt ich das tertiäre Amin als rein weißen, krystallinischen Körper vom Schmp. 261—262°. Konz. Schwefelsäure löst das Tribiphenylamin mit intensiv grüner Farbe, die auf Zusatz von Natriumnitrit verschwindet. Die farblose Lösung in Benzol zeigt starke Fluorescenz.

0.5095 g Sbst.: 14.19 ccm N (16°, 740 mm). — $C_{36}H_{27}N$ (473.2). Ber. N 3.0. Gef. N 3.2.

Additionsprodukt mit Antimonpentachlorid: 0.2 g Tribiphenylamin wurden in 3 ccm Chloroform-Benzol (3:1) gelöst, auf ca. —15° abgekühlt und mit 0.2 g Antimonpentachlorid, gelöst in 2 ccm des Lösungsgemisches, versetzt. Es trat zunächst eine dunkelgrüne Färbung, sodann ein recht beträchtlicher schmutzgrüner Niederschlag auf. Von letzterem wurde rasch abfiltriert und die klare grüne Lösung langsam, unter Reiben der Gefäßwand, mit Benzol versetzt. Hierbei scheidet sich die erwartete Additionsverbindung in schönen, großen Krystallen (4-seitige Prismen), die einen prächtigen, stahlblauen, metallischen Oberflächenglanz zeigen, ab. Beim Zerreiben der Krystalle erhält man ein dunkelgrünes Pulver. Wie die Analysenzahlen zeigen, besteht das Additionsprodukt aus je 1 Mol. der Komponenten. In trockenem Zustande ist die Verbindung durchaus beständig und läßt sich lange Zeit unverändert aufbewahren. In Chloroform löst sie sich mit dunkelgrüner Farbe. Schmp. 130—131° (unt. Zers.).

0.0454 g Sbst.: 0.0412 g AgCl. — $C_{36}H_{27}N$, $SbCl_5$ (770.7). Ber. Cl 23. Gef. Cl 22.4.