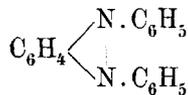


Über das Diphenylparazophenylen.

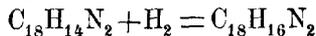
Von Dr. Ernst v. Bandrowski.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1887.)

In meiner vorigen Mittheilung¹ habe ich zuletzt der Wahrscheinlichkeit Ausdruck gegeben, dass das Oxydationsproduct des Diphenylamins in alkalischer Lösung ein Diphenylparazophenylen von der Formel



darstellt. Mit solcher Auffassung wären wohl die Thatsachen erklärbar, dass der Körper durch Wasserstoff in *statu nascenti* gemäss der Gleichung



in ein Leukoprodukt umgewandelt wird, welches allem Anscheine nach indentisch ist mit dem Diphenylparaphenylendiamin Calm's,² und dass beide, d. i. sowohl das Diphenylazophenylen, wie auch sein Leukoprodukt bei der Oxydation Chinon liefern.

Meine diesjährigen Versuche hatten nun zum Zwecke, die Constitution des Körpers $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$ endgiltig zu lösen und erlaube ich mir hiemit Folgendes darüber zu berichten.

Es war vorerst geboten, den directen Vergleich des Diphenylparaphenylendiamins Calm's mit dem Leukokörper $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2$ zu führen. Zu diesem Zwecke wurde das Diamin nach der dritten Vorschrift³ Calm's bereitet, und zwar wurden je 5 Grm. Hydrochinon mit etwa 17 Grm. Anilin, 20 Grm. Calciumchlorid und

¹ Monatshefte für Chemie. Jahrg. 1886. Juni-Heft.

² Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Bd. 16, S. 2806.

³ Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Bd. 16, S. 2805.

5 Grm. Zinkchlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 200—210° während 18 Stunden erhitzt, der Röhreninhalt sodann mit verdünnter Salzsäure und nachher mit Natronlauge erwärmt, wobei sowohl die Grünfärbung der Säure, wie auch starker Pseudocyanürgeruch der kalischen Lösung beobachtet werden konnten. Die in Natronlauge nicht gelöste, sodann gut getrocknete feste Masse wurde mit Benzol rückfliessend gekocht, die Lösung abfiltrirt, das beim Erkalten Ausgeschiedene mit Weingeist gewaschen und auf die von Calm angegebene Weise (d. i. Lösen in Benzol und Fällen durch Ligroin) in reinem Zustande zu erhalten gesucht. Indessen resultirte trotz mehrmaliger Fällung ein stark gefärbtes, obwohl blätterig krystallisirtes Product; eine einmalige Destillation reichte jedoch hin, um das völlig erstarrte Destillat nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin als analysenreines Diphenylparaphenylendiamin zu gewinnen.

0·1822 Grm. Substanz gaben 0·5555 Grm. CO₂ und 0·1016 Grm.

H₂O.

	<u>Gefunden</u>	<u>C₁₈H₁₆N₂ verlangt</u>
C . . .	83·14	83·07
H . . .	6·20	6·15

Das Diphenylparaphenylendiamin C₆H₄(NH·C₆H₅)₂ bildet blätterige, silberglänzende, farblose Krystalle; löst sich leicht in warmem Benzol, Toluol, Eisessig, auch Äther und Chloroform, weniger leicht in Alkohol, sehr wenig in Ligroin und so gut wie nicht in verdünnten Säuren. Es gibt auch alle die charakteristischen Reactionen, die Calm angeführt.¹ Seine Angaben dürften jedoch durch folgende neue ergänzt werden:

- a) Trotz öfterem Umkrystallisiren konnte ich nie den von Calm angegebenen Schmelzpunkt (152°) erreichen. Mein Product fing (an einem gut ausprobirten Geissler'schen Thermometer) stets bei 132° zu schmelzen an; bei 135° war es völlig liquid; bei hoher Temperatur destillirte es unter theilweiser Zersetzung, nicht aber unverändert, wie dies Calm behauptet.
- b) Mein Product färbte sich in neutraler — namentlich jedoch in alkalischer Lösung — gelb, zuletzt roth; auch im festen

¹ Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Bd. 16, S. 2807.

Zustände — wenn es vorher fein verrieben worden — färbte es sich an der Luft langsam gelb.

- c) Seine alkoholische Lösung wurde durch Salz, Schwefel, Essigsäure etc. sogleich oder nach einiger Zeit intensiv blaugrün.

Nun sind — wie schon in meiner Mittheilung vom Vorjahre bemerkt worden — eben diese drei Punkte, in denen das Diamin Calm's von dem Reductionskörper $C_{18}H_{16}N_2$ differirt. Da ich jedoch den Schmelzpunkt des Leukoproductes $C_{18}H_{16}N_2$ früher als bei $127-129^\circ$ liegend angegeben, so habe ich meine vorjährigen Versuche wiederholt. Zu diesem Zwecke wurden etwa 5 Grm. des Oxydationsproductes $C_{18}H_{14}N_2$ in alkoholischer Lösung mit Amoniak und Zinkstaub bis zur Entfärbung gekocht, sonach ins Wasser filtrirt, das ausgeschiedene Product getrocknet und zuletzt aus Ligroin einigemal umkrystallisirt.¹ Es waren immer die schönen blätterigen, silberglänzenden Krystalle, welche bei $132-135^\circ$ schmolzen und auch sonst in allen physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem nach Calm's Vorschrift dargestellten Diphenylparaphenylendiamin völlig übereinstimmten. Die Identität der auf zweierlei Weise darstellbaren Verbindungen $C_{18}H_{16}N_2$ unterliegt somit keinem Zweifel.

Um nun diese Thatsache auch synthetischerseits zu beleuchten, wodurch gegebenen Falles die Möglichkeit, eine ganze Reihe neuer Körper der Azophenylene — zu erhalten — in Betracht gezogen werden könnte, wurde versucht, das auf zweierlei Wegen darstellbare Diphenylparaphenylendiamin in das Oxydationsproduct des Diphenylamins $C_{18}H_{14}N_2$ zu verwandeln. Dies gelang auch thatsächlich, und zwar:

a) durch eine zweckmässige Oxydation des Diphenylparaphenylendiamins, und

b) durch Zersetzung seines Dinitrosoderivates in alkoholischer Lösung.

¹ Den Schmelzpunkt des aus Diphenylamin erhaltenen Diphenylparazophenylens (ich verfügte über 50 Grm. dieses Präparates) fand ich bei 170° , so dass dasselbe von dem aus Calm's Diamin erhaltenen Producte nur durch seine braungelbe Farbe gegen die braunrothe des letzteren differirt. Aber auch dieser Unterschied wird sich — glaube ich — bei einem in etwas grösserem Massstabe angestellten synthetischen Versuche ausgleichen lassen.

Ad a) Die Oxydation des Diphenylparaphenylendiamins kann auf zweifache Weise ausgeführt werden. Entweder leitet man einen langsamen Sauerstoffstrom durch eine kochende alkoholische und vorher mit Ätzkali versetzte Lösung des Diamins oder man setzt zu der kochenden alkoholischen Lösung von Zeit zu Zeit Wasserstoffsperoxyd. In beiden Fällen wird die anfangs farblose Flüssigkeit gelb, gelbroth, zuletzt dunkelroth. Sobald die Färbung nicht zunimmt, wird abgekühlt und etwas Wasser hinzugethan. Es scheiden sich tiefroth gefärbte Kryställchen, die nach einmaligem Umkrystallisiren analysirt wurden: 0·1904 Grm. Substanz (aus dem Diamin Calm's bereitet) gaben 0·5833 Grm. CO₂ und 0·097 Grm. H₂O.

<u>Gefunden</u>	<u>C₁₈H₁₄N₂ verlangt</u>
C... 83·55	C... 83·72
H... 5·66	H... 5·42

Es waren kleine spiessige Krystalle von mehr braunrother Farbe; sie schmolzen bei etwa 167—170°; mit allen unorganischen Säuren gaben dieselben die charakteristische purpur- bis violett-rothe Färbung, die jedoch nicht lange anhielt und einer grünlichgelben wich; verhielten sich demnach in chemischer Beziehung ganz wie das Diphenylazophenyl C₁₈H₁₄N₂.¹

Es ist somit erwiesen, dass das Diphenylparaphenylendiamin gemäss der Gleichung:



zu Diphenylparazophenylen oxydirt wird.

Noch muss hinzugefügt werden, dass die Reaction ganz glatt ohne nennenswerthe Nebenproducte verläuft; beispielsweise wurden aus 1 Grm. Diamin etwa 0·6 Grm. des schon umkrystallisirten Azophenylens erhalten. Da die Ausbeute an Diamin nach der Methode Calm's eine recht gute zu nennen ist, so bildet die Oxydation desselben eine bequeme und ergiebige Darstellungsweise des Diphenylparazophenylens, namentlich gegenüber der von mir ursprünglich angewandten, d. i. Oxydation des Diphenylamins in alkoholischer Lösung mittelst Kaliumpermanganat.

¹ Monatshefte für Chemie, Jahrg. 1886, Juni-Heft.

Ad b) Wie schon Calm angegeben¹ färbt sich eine alkoholische Lösung des Dinitrosodiphenylparaphenylendiamins beim Erwärmen zuletzt intensiv roth. Ich habe den Vorgang der hier stattfindenden Zersetzung näher untersucht. Zu dem Zwecke wurde 1 Grm. des Nitrosokörpers mit etwa 30 Grm. Weingeist am Rückflusskühler durch circa eine Stunde im Wasserbade zum Kochen erhitzt. Im Kühlrohre sammeln sich langsam braune Dämpfe an, die nichts Anderes als Stickstoffdioxyd NO_2 sind. Die Lösung setzt beim Erkalten braunrothe, spiessige Krystalle, die nach einmaligem Umkrystallisiren analysirt wurden.

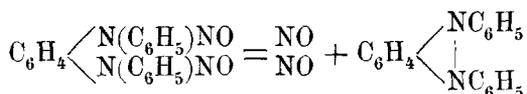
0.1868 Grm. Substanz gaben 0.5708 Grm. CO_2 und 0.0980 Grm.

H_2O .

Erhalten	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$ verlangt
C . . . 83.33	C . . . 83.72
H . . . 5.84	H . . . 5.42

Es waren wieder die braunrothen spiessigen Krystalle, welche bei $167\text{--}170^\circ$ schmolzen und sonst das Verhalten des Diphenylparazophenylens in jeder Beziehung bekundeten.

Das Dinitrosodiphenylparaphenylendiamin zersetzt sich demnach gemäss der Gleichung:



und wird dadurch wiederholt und unzweideutig die Constitution der Körper $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$ als Diphenylparazophenylen bewiesen.

In obiger Constitution findet auch das Verhalten des Diphenylparazophenylens gegen salpetrige Säure seinen Grund und Erläuterung.

In eine kalte alkoholische Lösung des Diphenylparazophenylens wurde Salpetrigsäureanhydrid (aus Stärkmehl und Salpetersäure bereitet) eingeleitet. Die Lösung färbte sich anfangs grün, zuletzt violett-schwarz; am Boden setzte sich ein schuppig krystallinischer Niederschlag ab. Derselbe wurde nach einiger Zeit abfiltrirt, mit kaltem Weingeist gewaschen an der Luft und über Schwefelsäure getrocknet, sodann analysirt.

- I. 0·187 Grm. Substanz gaben 0·4655 Grm. CO₂ und 0·0798 Grm. H₂O
 II. 0·141 Grm. Substanz gaben 0·3477 Grm. CO₂ und 0·0602 Grm. H₂O
 III. 0·1958 Grm. Substanz gaben 0·488 Grm. CO₂ und 0·0802 Grm. H₂O
 IV. 0·1751 Grm. Substanz gaben 0·4335 Grm. CO₂ und 0·0716 Grm. H₂O
 V. 0·1465 Grm. Substanz gaben 22·5 Cm. Stickstoff bei $B=755$ $t=18$.

Also erhalten					Im Mittel
I	II	III	IV	V	
C . . 67·85	67·25	67·97	67·52	—	67·65
H . . 4·74	4·73	4·55	4·54	—	4·64
N . . —	—	—	—	17·42	17·42

woraus die Formel C₁₈H₁₄N₄O₂, welche verlangt:

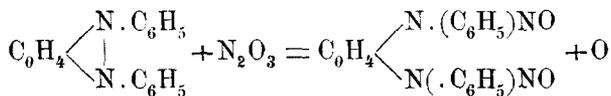
C 67·92

H 4·40

N 17·61

abgeleitet wurde.

Der Körper bildete fahgelbe, glänzende schuppige Krystalle, die bei 120° unter Bräunung zu schmelzen beginnen, mit Schwefel und Salpetersäure sich intensiv blutroth färbten, durch Zinkstaub in eisessigsaurer Lösung in das Diphenylparaphenyldiamin und beim Kochen mit Weingeist unter Abgabe von Stickstoffoxyd in das Diphenylparazophenylen übergangen. Der Körper war somit nichts Anderes als Dinitrosodiphenylparaphenyldiamin C₁₈H₁₄(NO)₂N₂ und wohl nach der Gleichung:



entstanden.

Aus dem alkoholischen violettschwarzen Filtrate wurde nach dem Einengen durch Wasser ein dunkelbrauner, amorpher Niederschlag gefällt, welcher wohl das Nebenproduct obiger Reaction darstellt.

Es ist möglich, dass das Dinitrosoderivat leichter durch Einwirkung des Stickstoffoxyds (NO) auf Parazophenylen entstehen könnte, was jedoch nicht untersucht wurde.

Jedenfalls bezeugt das Experiment *a)* von Neuem, dass in dem Diphenylparazophenylen weder Amid- noch Imidgruppen enthalten sind, dass demnach die zweitdenkbare und in Anbetracht der jetzt an der Tagesordnung stehenden Frage über die Constitution der Saffranine recht interessante Formel, nämlich:



dem Oxydationsproduct $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$ nicht zukommt; und *b)*, dass das Diphenylparazophenylen, welches, wie schon mehrfach erwähnt, sich Säuren gegenüber wie eine schwache Basis verhält, zu den tertiären Basen gehört. Es möge jedoch die nähere Aufklärung dieses Verhaltens meinen späteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Ich erlaube mir zuletzt meiner Versuche über die Einwirkung von Brom auf das Diphenylparazophenylen zu erwähnen.

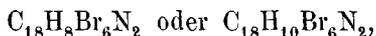
In einer Lösung von 1 Molekül des Parazophenylens in Chloroform wird eine ebensolche Lösung von sechs Molekülen Brom tropfenweise hinzugethan. Die Flüssigkeit färbt sich unter schwacher Erwärmung braun, grünlich, stösst Bromwasserstoffdämpfe ab und setzt zuletzt einen flockig krystallinischen, braunen Niederschlag zu Boden, der abfiltrirt, gewaschen und zuletzt aus Benzol umkrystallisirt wird. Beim Erkalten scheiden sich reichlich weisse Nadelchen ab. Dieselben wurden analysirt:

- I. 0·2487 Grm. Substanz gaben 0·2717 Grm. CO_2 und
0·0328 Grm. H_2O
II. 0·2671 Grm. Substanz gaben 0·4098 Grm. AgBr
III. 0·2228 Grm. Substanz gaben 0·3429 Grm. AgBr
IV. 0·5955 Grm. Substanz gaben 19·5 CCm. Stickstoff bei
 $B = 741, t = 17.$

Erhalten

C 29·79
H 1·46
Br . . . 65·12, 65·34
N 3·70

woraus die Formeln:



welche

C . . . 29·56	C . . . 29·42
H . . . 1·09	H . . . 1·36
Br . . . 65·50	Br . . . 65·39
N . . . 3·85	N . . . 3·81

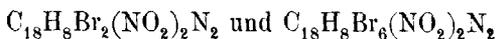
verlangen, berechnet werden können.

Die Frage, welche der beiden Formeln die richtige ist, mit anderen Worten, ob der Körper ein Hexabromderivat des Diphenylparazophenylens oder des entsprechenden Diamins darstellt, überlasse ich späteren Versuchen zur Beantwortung, zumal da ich mich überzeugt habe, dass dasselbe Bromproduct auch bei der Einwirkung von Brom auf das Diphenylparaphenylendiamin gebildet wird.

Der Körper bildet kurze nadelige, farblose Krystalle von seidenartigem Glanze; löst sich überhaupt sehr schwer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, am besten noch im kochenden Benzol. Schmilzt bei 243°. Von concentrirter Schwefelsäure wird er farblos, von ebensolcher Salpetersäure mit schmutziggrüner Farbe gelöst. Aus letzterer Lösung wird durch Wasser ein rother Niederschlag gefällt, der durch Wiederlösen in Nitrobenzol und Rückfällen mit Alkohol in kleinen ponceaurothen, glitzernden, hochschmelzenden Kryställchen erhalten wurde. Die Analyse, wonach 0·3164 Grm. Substanz 0·3704 Grm. CO₂ und 0·0296 Grm. H₂O gaben, weist auf das Vorhandensein eines Dinitrohexabromderivates des Parazophenylens oder seines Diamins.

Erhalten
C . . . 26·46
H . . . 1·04

Formeln:



verlangen:

C . . . 26·27	C . . . 26·21
H . . . 0·72	H . . . 0·97

Unter dem Mikroskope fand ich zweierlei krystallinische Formen: Nadeln und Blättchen, so dass wahrscheinlich ein Gemenge isomerer Körper vorliegt.

Die Methoden zur Synthese des Diphenylparazophenylens regen natürlicherweise die Frage an, ob dieselben auch bei den isomeren und homologen Diaminen in ebenderselben Weise zur Anwendung gebracht werden können. Bejahendenfalls wäre eine neue Gruppe von isomeren und homologen Körpern: der Azophenylene zu erhoffen. Die Beantwortung dieser Frage überlasse ich meinen späteren Untersuchungen.
