

Über die Oxydation des Paraphenylendiamins und des Paraamidophenols

von

Dr Ernst v. Bandrowski.

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. Staatsgewerbeschule in Krakau.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. März 1889.)

Das Diphenylparazophenylen¹ und seine Homologen, über welche ich demnächst zu berichten gesonnen bin, müssen als Derivate des bis nun unbekanntes Parahydrazophenylens

$C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow NH \\ | \\ \searrow NH \end{matrix}$ betrachtet werden, ebenso wie das derzeit unbekannte

Chinonimid $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow NH \\ | \\ \searrow O \end{matrix}$ als Muttersubstanz das Chinonphenylimids

und der Chinontolyimide anzusehen ist. Es war demnach interessant zu erfahren, ob und auf welche Weise diese Körper zu erhalten wären, ebenso welches chemisches Verhalten dieselben aufweisen.

Der kürzeste Weg zur Synthese der fraglichen Körper bot sich offenbar in einer zweckmässig ausgeführten Oxydation des Paraphenylendiamins und des Paraamidophenols. Beide Substanzen sind, wie bekannt, sehr oxydabel; bei der Einwirkung stärker oxydirend wirkender Agentien geben beide sehr leicht das Chinon, und ihre wässerigen Lösungen bräunen sich schon an der Luft, was unstreitig einen Oxydationsvorgang bezeichnet. Ich nahm mir vor zuerst zu ermitteln, in welcher Weise dieser letztere Process vor sich geht, und erlaube mir schon jetzt, obwohl die Untersuchung noch nicht zu Ende geführt ist, die bis heute

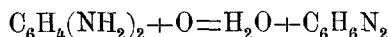
¹ Monatshefte für Chemie, Jahrg. 1887, 523.

² Ebenda Jahrg. 1888, 98.

erhaltenen Resultate vorzulegen und dies in Ansehung der im III. Hefte der diesjährigen „Berichte“¹ erschienenen Abhandlung O. Fischer's und E. Hepp's über die Oxydation des Orthophenylendiamins.

Oxydation des Paraphenylendiamins.

Bei der Abscheidung des Paraphenylendiamins aus seinem Chlorhydrat mittelst Ammoniak beobachtete ich, dass die alkalische Mutterlauge schon nach einigen Stunden sich mit einer grünlichen Krystallhaut bedeckt und dass dieselbe mit der Zeit zunahm. Diese Beobachtung gab Anlass zu eigens angestellten Versuchen, deren Resultat dahin ausfiel, dass bei der Einwirkung von Sauerstoff auf eine ammoniakalisch wässrige Lösung des Paraphenylendiamins, letzteres zu einem Körper von der Formel $C_6H_6N_2$ oxydirt wird. Die Reaction erfolgt quantitativ gemäss der Gleichung:



Wird eine wässrige, ammoniakalische Lösung des Paraphenylendiamins, oder was viel bequemer, seines Chlorhydrats der Luft ausgesetzt, so scheiden sich schon nach einigen Stunden an der Oberfläche dunkelgrüne, roth durchscheinende nadelförmige Krystalle; dieselben fallen mit der Zeit zu Boden und machen neuen an der Oberfläche Platz. Der beschriebene Vorgang geht äusserst langsam von statten; so z. B. beanspruchte eine wässrige Lösung von 12 g Paraphenylendiamin zur totalen Oxydation nicht weniger als circa vier Monate, wobei etwa 10 g der obigen Krystalle erhalten wurden.

Der Oxydationsprocess kann jedoch erheblich beschleunigt werden, wenn derselbe durch Wasserstoffsperoxyd bewirkt, oder wenn durch die wässrige Lösung des Diamins ein langsamer Sauerstoffstrom geleitet wird, wobei noch die Anordnung getroffen werden kann, dass der überschüssig entweichende Sauerstoff in den nachfolgenden Gefässen zur weitem Oxydation Verwendung findet.

In beiden Fällen, sowohl bei der langsamen, wie bei der beschleunigten Oxydation resultirt ein und derselbe Körper; obwohl im ersten Falle derselbe in Folge der sehr langsamen

¹ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft Jahrg. 1889.

Abscheidung, in grossen, gut ausgebildeten Krystallen, im zweiten dagegen in Krystallfittern erhalten wird. Der Körper wurde in beiden Fällen direct, ohne weitere Reinigung analysirt. Das Ergebniss war folgendes:

- I. 0·2228g der (durch langsame Oxydation erhaltenen) Substanz gaben 0·5524g CO₂ und 0·1162g H₂O.
- II. 0·2310g der Substanz (erhalten wie in I) gaben 0·5676g CO₂ und 0·1200g H₂O.
- III. 0·132g der (durch Sauerstoffstrom erhaltenen) Substanz gaben 0·3278g CO₂ und 0·0698g H₂O.
- IV. 0·1038g Substanz (erhalten wie bei I) gaben 24 cm³ N bei $B = 738$ $t = 21$ $w = 18·425$.
- V. 0·102g Substanz (erhalten wie bei I) gaben 23·5 cm³ N bei $B = 756$ $w = 16·346$ $t = 19$.
- VI. 0·0892g Substanz (erhalten wie bei III) gaben 21 cm³ N bei $B = 732$ $w = 12·699$ $t = 15$.

Somit erhalten			Berechnet nach der Formel		
			<u>C₆H₈N₂</u>	<u>C₆H₆N₂</u>	<u>C₆H₄N₂</u>
C = 67·60	67·01	67·72	C = 66·66	67·94	69·23
H = 5·79	5·77	5·87	H = 7·40	5·66	3·84
N = 25·65	26·05	26·52	N = 25·94	26·41	26·92

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass dem Körper die empirische Formel C₆H₆N₂ zukommt.

Der Körper stellt je nach der Erzeugungsweise entweder gut ausgebildete, glasglänzende, dunkelgranatrothe Krystalle mit grünlichem Oberflächenschimmer, oder bronzefarbene Krystallblätter vor. Er ist sehr wenig in Wasser, etwas leichter in Weingeist oder Benzol löslich. Schmilzt bei 230—231°; nach dem Schmelzen bläht er sich auf, was eine Zersetzung andeutet. Er hat schwach basische Eigenschaften, löst sich in starken Säuren mit dunkelbrauner Farbe; beim längeren Kochen tritt Zersetzung ein, was schon an dem Farbenwechsel der Lösung erkenntlich ist. So z. B. wird der Körper von kalter Salzsäure nur schwierig gelöst, leicht jedoch beim Kochen, wobei die Lösung

intensiv-carmoisiroth wird. Die gelbbraune schwefelsaure Lösung des Körpers wird beim Erwärmen blauviolett und setzt mit Wasser verdünnt einen dunklen amorphen Niederschlag ab.

Mit Essigsäureanhydrid wird der Körper acetylirt, und zwar bildet sich sowohl beim kürzeren Erwärmen in offener Eprouvette, wie auch beim dreistündigen Erhitzen auf 130° im zugeschmolzenen Rohre ein Monoacetylderivat von der Formel $C_6H_5N_2(C_2H_3O)$. Dasselbe aus Nitrobenzol umkrystallisirt bildet prächtige, zinnoberrothe Kryställchen, die bei 294° unter Zersetzung schmelzen und in den gewöhnlichen Solventien schwer löslich sind. Bei der Analyse lieferten:

0.2428g Substanz 0.5624g CO_2 und 0.1484g H_2O

0.2244g Substanz 0.5244g CO_2 und 0.1372g H_2O

0.1735g Substanz gaben 28 cm^3 N bei $B = 747$ $t = 22$
 $w = 19.659$

also gefunden	Formel $C_6H_5N(C_2H_3O)$ verlangt
C = 63.18 63.72	C = 64.00
H = 6.78 6.77	H = 6.66
N = 17.95	N = 18.66

Die Bildung eines Monoacetylderivates weist darauf hin, dass der Körper $C_6H_6N_2$ wohl kein Hydrazophenyl C_6H_4 $\begin{matrix} \diagup NH \\ | \\ \diagdown NH \end{matrix}$ ist, welche Ansicht wohl mit sonstigen Eigenschaften des Körpers übereinstimmt, wie z. B. seiner Schwerlöslichkeit, hohen Schmelzbarkeit und zuletzt mit der Thatsache, dass bei Einwirkung reducirender Agentien, namentlich Zinn oder Zinnchlorür in salzsaurer Lösung, das Paraphenyldiamin nicht regenerirt wird.

Oxydation des Paramidophenols.

Das Paramidophenol gehört, wie ich mich überzeugt habe, zu den leichtest oxydablen Körpern. Seine an der Luft erzeugte Lösung trübt sich in Folge der Oxydation auf Kosten der auf-

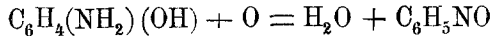
gelösten Luft schon nach einigen Minuten so, dass es schwer kommt, den Körper auf gewöhnliche Art aus Wasser umzukristallisiren; diese Operation kann nur in sauerstoffreiem Medium ausgeführt werden.

Um den Oxydationsprocess kennen zu lernen, wurden wässrige Lösungen des Paramidophenols entweder der Einwirkung der Luft oder eines Sauerstoffstromes ausgesetzt. In beiden Fällen vollzieht sich dieselbe Reaction; im ersten Falle natürlich langsamer, im Allgemeinen jedoch viel schneller, als bei dem Paraphenyldiamin. Es erscheinen fadenartige, dunkelgrüne Kryställchen, die sobald die Reaction zu Ende war, abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und nach dem Abtrocknen direct analysirt wurden. Das Ergebnis der Analyse war:

0·1130g Substanz gaben 0·2788g CO₂ und 0·0488g H₂O
 0·2174g Substanz gaben 25 cm³ N bei B = 741 t = 21
 w = 18·495

Gefunden	nach	Berechnet	
		<u>C₆H₇NO</u>	oder <u>C₆H₅ON</u>
C = 67·29	C = 66·05	C = 67·29	
H = 4·79	H = 6·40	H = 4·67	
N = 12·82	N = 12·84	N = 13·08	

Somit kommt dem Körper die Formel C₆H₅NO zu. Die Ausbeute an dem Producte ist theoretisch, da z. B. aus 1g Paramidophenol, etwa 0·85g des Oxydationsproductes gewonnen wurden. Die Reaction ist demnach gemäss der Gleichung.



verlaufen.

Der Körper C₆H₅NO stellt fadenartige, dunkelgrüne rothschimmernde Kryställchen; dieselben lösen sich sehr wenig in Wasser, leichter in Weingeist, gar nicht in Benzol und Chloroform. Der Schmelzpunkt liegt bei 228°, wobei jedoch die Substanz zersetzt wird. Er zeigt ein eigenthümliches und interessantes Verhalten Säuren und Basen gegenüber insoferne, als es von beiden Agentien gelöst wird. Von Säuren wird es mit schön blauer Farbe gelöst, welche Farbe mit Schwefelsäure so intensiv

ist, dass dadurch selbst minimalste Mengen des Körpers erkannt werden können. Alkalische Lösungen des Körpers sind rothviolett und scheiden beim Neutralisiren oder beim Kochen (ammoniakalische) den ursprünglichen Körper unverändert ab. Dieses eigenthümliche Verhalten des Körpers wird wohl ein gewichtiges Moment bei der Aufklärung seiner Natur abgeben. Dieselbe ist noch nicht erschlossen, doch kann mit aller Wahrscheinlichkeit behauptet werden, dass der Körper nicht das gesuchte Chinonimid $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ ist, da es weder ein Acetyl-derivat bildet, noch bei der Reduction das Paramidophenol regenerirt. Im Gegentheile bildet sich dabei ein Leukoproduct, das sehr leicht und fast momentan den Ausgangskörper rückbildet.

Es wäre verfrüht, Ansichten betreffs der Constitution der obig genannten Körper aufzustellen; dies möge meinen weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Nachtrag:

Während der Drucklegung dieser Abhandlung gelangte ich zu einer bequemen und quantitativ genauen Darstellungsmethode des Körpers $C_6H_6N_2$. Dieselbe besteht darin, dass eine ammoniakalisch wässrige Lösung von dem Paraphenylendiaminchlorhydrat mit einer wässrigen Lösung des Ferridecyankaliums langsam versetzt wird. Das Oxydationsproduct scheidet sich nach einiger Zeit in schönen, goldglänzenden Krystallblättchen ab. Die näheren Details behalte ich einer spätern Mittheilung vor.
