

524. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber Azophenine und Induline.

(Eingegangen am 13. August.)

Vor Kurzem¹⁾ theilten wir eine neue Bildungsweise des Azophenins und der Induline mit, welche mehr als bisher auf diese so räthselhafte Klasse von Körpern Licht zu werfen geeignet schien.

Wir fanden, dass das von uns entdeckte *p*-Nitrosodiphenylamin beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin (auch essigsaurem Anilin grosse Mengen von Azophenin giebt und dass beim stärkeren Erhitzen Induline gebildet werden.

Durch diese Beobachtungen wurden wir veranlasst, uns etwas näher mit jenen Körperklassen zu beschäftigen. Es erschien inzwischen über diese Frage eine Abhandlung von O. N. Witt²⁾, welche reiches Material bietet und uns wahrscheinlich eine Fortsetzung unserer Studien nicht hätte angezeigt erscheinen lassen, wenn wir nicht durch ein Paar Versuche gefunden hätten, dass die Ansichten des genannten Forschers nicht stichhaltig sind. Hr. Witt nimmt an, dass die Azopheninbildung und infolge dessen auch die Indulinbildung aus Nitrosokörpern lediglich ein Oxydationsprozess des Anilins sei. Nach den Versuchen, die wir gemeinschaftlich mit H. van Loo angestellt haben, ergibt sich vielmehr, dass die ursprüngliche Ansicht von Kimich, wonach die Nitrosokörper an der Reaction theilnehmen, vollkommen aufrecht erhalten werden muss. Wenigstens haben wir dies für das *p*-Nitrosodiphenylamin mit voller Sicherheit nachgewiesen. Dies ergibt sich daraus, dass Nitrosodiphenylamin mit *p*-Bromanilin ein vierfach gebromtes Azophenin giebt, ferner daraus, dass aus Metoxynitrosodiphenylamin ein Hydroxyazophenin entsteht, ferner, dass aus Monochlornitrosodiphenylamin ein Monochlorazophenin gebildet wird. Aber auch für das Nitrosophenol scheint die Antheilnahme am Azopheninprocess ziemlich wahrscheinlich, wir haben Bibromnitrosophenol durch Bromiren von Nitrosophenol dargestellt. Dieses Product liefert mit Anilin und salzsaurem Anilin bei ca. 90° ein gebromtes Azophenin.

I. Azophenin.

Diese von Kimich³⁾ entdeckte merkwürdige Substanz ist, wie O. N. Witt gefunden, sauerstofffrei und besitzt die Zusammensetzung $C_{16}H_{29}N_5$. Eine unzählige Menge von Bildungsweisen giebt es für diese Substanz. Ausser den von Kimich aufgefundenen Bildungsweisen aus Nitrosophenol, sowie Nitrosodimethylanilin mit Anilin und

¹⁾ Diese Berichte XX, 1253.

²⁾ Diese Berichte XX, 1538.

³⁾ Diese Berichte VIII, 1028.

Anilinsalzen, fand O. N. Witt die Entstehung desselben aus Nitroso-diäthylanilin, sowie aus Amidoazobenzol und ähnlichen Azokörpern bei der Indulinschmelze. Wir können dem noch hinzufügen, dass Nitroso-monomethyl- und Aethylanilin ebenfalls beim Erwärmen mit 1 Theil salzsaurem Anilin und 4—5 Theilen Anilin schon bei 80° dasselbe bekannte Azophenin von Kimich geben.

Von allen Methoden lieferte uns die aus *p*-Nitrosodiphenylamin die reichlichste Ausbeute.

100 g *p*-Nitrosodiphenylamin wurden mit 100 g salzsaurem Anilin und 500 g Anilin 8—10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reactionsproduct, welches aus einem dicken Brei braungelber Krystalle, durchtränkt mit Anilin und etwas Indulin besteht, wurde zuerst mit Wasser, dann mit verdünntem, zuletzt mit absolutem Alkohol ausgewaschen und der rückständige Krystallbrei aus siedendem Toluol umkrystallisirt, wir gewannen 150 g vollkommen reines Azophenin. Den Schmelzpunkt desselben fanden wir bei 240°. Ebenso hoch schmolz aber auch das aus Nitrosophenol nach Kimich dargestellte Product.

Die Analyse ergab übereinstimmende Werthe mit den Zahlen von O. N. Witt. Wir fanden:

		Ber. für $C_{36}H_{29}N_5$
C	82.1	81.4 pCt.
H	5.5	5.5 „
N	12.86	12.9 „
	100.46	

Als Nebenproduct bei der Azopheninschmelze konnten wir mit Sicherheit *p*-Amidodiphenylamin nachweisen. Die von den Azopheninkrystallen abgesaugte Mutterlauge wurde abgedampft und mit Wasserdampf vom Anilin befreit, der harzige Rückstand wurde mit Aether aufgenommen und die filtrirte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, die abgeschiedene Krystallmasse gab in kochendem Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt einen krystallinischen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 66—67° schmolz und mit dem *p*-Amidodiphenylamin, welches zuerst von Nietzki und Witt¹⁾ gewonnen wurde, trotz des etwas höheren Schmelzpunktes identisch ist. N. und W. fanden den Schmelzpunkt bei 61°. Auch das aus *p*-Nitrosodiphenylamin durch Reduction entstehende Amidodiphenylamin, welches Hr. Massuo Ikuta studirt hat, schmilzt bei 66—67°.

Wir haben dann auch noch das Azophenin des *p*-Toluidins aus Nitrosodiphenylamin und *p*-Toluidin dargestellt. Dasselbe war identisch mit dem Producte Kimich's. Es schmolz bei 249° und gab 11.8 pCt. Stickstoff, während sich für $C_{40}H_{37}N_5$ an Stickstoff 11.0 berechnen.

¹⁾ Diese Berichte XII, 259 u. 1401.

Azophenin des *p*-Chlornitrosodiphenylamins. Das *p*-Chlordiphenylamin vom Schmelzpunkt 74° war aus Amidodiphenylamin nach der Methode von Sandmeyer gewonnen. Dasselbe giebt ein prächtiges Nitrosamin und in derselben Weise wie Diphenylnitrosamin ein bei 143° schmelzendes *p*-Nitroso-*p* Chlordiphenylamin¹⁾. Letzteres geht genau in derselben Weise wie *p*-Nitrosodiphenylamin in ein Azophenin über, welches Chlor enthält, bei 230° schmilzt und dem gewöhnlichen Azophenin täuschend ähnlich ist, jedoch löst es sich etwas leichter in Benzol und Toluol auf.

	Gefunden	Ber. für C ₃₆ H ₂₈ ClN ₅
Cl	7.0	6.3 pCt.

Der Körper ist also Monochlorazophenin.

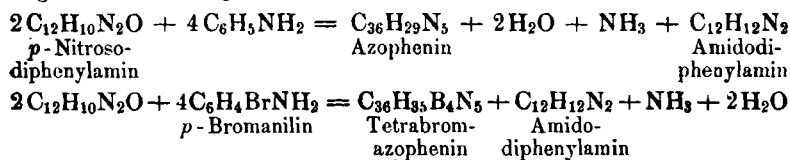
Tetrabromazophenin. Auch diese Substanz zeigt die grösste Aehnlichkeit mit Azophenin. Sie wird erhalten aus 1 Theil Nitrosodiphenylamin und 4 Theilen *p*-Bromanilin unter Zusatz von 1 Theil salzsauren *p*-Bromanilins. Der Versuch gelingt auch mit essigsauerm *p*-Bromanilin. Das Product entsteht ebenfalls bereits bei Wasserbadtemperatur. Aus dem Molekül des *p*-Bromanilins wird nicht die geringste Spur Brom abgespalten.

Das mehrere Male aus Toluol oder Xylol umkrystallisirte Product schmilzt bei 243°, verhält sich dem typischen Azophenin ganz analog und enthält 4 Atome Brom.

	Gefunden		Berechnet
	(Nach den Analysen von Massuo Ikuta)		für C ₃₆ H ₂₅ Br ₄ N ₅
C	51.2	50.9	50.7 pCt.
H	3.3	3.4	2.9 »
N	8.1	—	8.2 »
Br	37.87	37.6	37.9 »

Ueber das Hydroxyazophenin wird demnächst berichtet werden, dasselbe entsteht genau in derselben Weise aus Metaoxynitrosodiphenylamin, wie Azophenin aus Nitrosodiphenylamin. Es löst sich in alkoholischer Natronlauge mit Leichtigkeit auf, enthält also die Hydroxylgruppe.

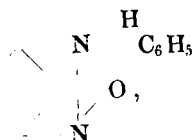
Nachdem durch obige Versuche evident erwiesen ist, dass das *p*-Nitrosodiphenylamin in das Molekül des Azophenins hineingeht, muss man sich wohl über den Azopheninprocess aus Nitrosokörpern folgende Vorstellung machen:



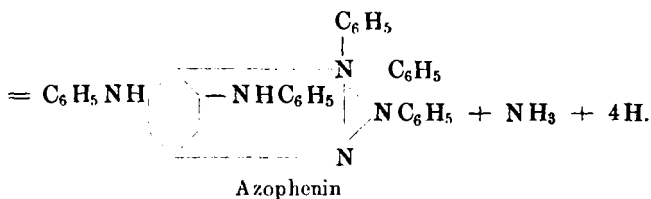
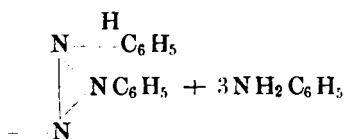
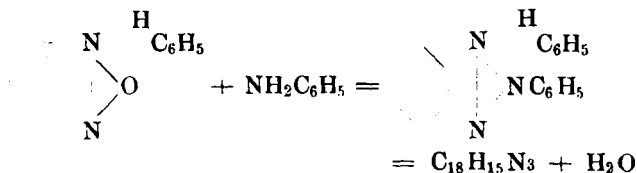
¹⁾ Eine ausführliche Beschreibung des *p*-Nitrosodiphenylamins erscheint demnächst in den Ann. Chem. Pharm.

Bei der Azopheninbildung aus Nitrosophenol oder Nitrosobasen vom Typus des Nitrosodimethylanilins geht wahrscheinlich die Bildung von *p*-Nitrosodiphenylamin voraus. Jedenfalls reagirt *p*-Nitrosophenol sehr leicht mit Anilin wie überhaupt mit Aminbasen (siehe vorhergehende Abhandlung) und Ammoniakalzen.

Nachdem somit ein sehr wichtiger Anhalt für die Beurtheilung der Constitution des Azophenins gefunden ist, kann man sich einigermaßen ein Bild von diesem Molekül verschaffen. Das *p*-Nitrosodiphenylamin ist aller Wahrscheinlichkeit gemäss ein Chinonoximabkömmling, wie die folgende Formel lehrt:



es ist nun aber sehr wahrscheinlich, dass ein solches Chinonaminderivat sich Basen gegenüber ähnlich verhält, wie Chinon. Letzteres giebt bekanntlich mit Anilin das im Aeussern dem Azophenin so ähnliche Chinonanilin. Wir denken uns, dass demnach die Azopheninbildung auch analog der Chinonanilidbildung verläuft, so dass man ungezwungen zu folgendem Bild gelangt:



Zur Begründung dieser Ansicht haben wir einige Versuche angestellt.

Reduction des Azophenins mit Schwefelammonium.

Erhitzt man Azophenin einige Stunden mit alkoholischer Schwefelammoniumlösung unter Druck auf 130—140°, so sind beim Erkalten

schöne farblose, seidglänzende Blättchen von Hydrazophenin abgeschieden. Dieselben lösen sich ziemlich schwer in Alkohol, leichter in Chloroform und Toluol. Die Lösungen färben sich allmählich roth und es bildet sich nach einiger Zeit Azophenin zurück.

2—3 g Azophenin wurden mit 20 g conc. alkohol. Schwefelammoniumlösung und 10 g Toluol im Rohr zwei Stunden auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit Ligroin versetzt, wobei weisse Nadeln der Hydroverbindung sich abscheiden, die man rasch filtrirt, mit kaltem Alkohol wäscht und nun sofort auf eine Thonplatte bringt. Im trocknen Zustande halten sich die Krystalle wochenlang farblos.

Die Substanz schmilzt bei $173\text{--}174^{\circ}$ und ist fast unlöslich in Salzsäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{36}H_{31}N_5$
C	81.48	81.05 pCt.
H	6.02	5.8 »

Die Substanz dürfte demnach Dihydroazophenin sein.

Spaltung des Azophenins mit Schwefelsäure.

1 Theil Azophenin wurde mit 100 Theilen Alkohol und 5 Theilen conc. Schwefelsäure (60° Baumé) übergossen und längere Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Das Azophenin löst sich allmählich zu einer blaugefärbten Lösung. Nach einiger Zeit scheiden sich schöne flimmernde Nadeln aus mit blauem Reflex. Dieselben werden von den meisten Lösungsmitteln fast gar nicht aufgenommen, nur Anilin löst den Körper in der Wärme auf und hinterlässt nach dem Erkalten schöne silbergraue Blättchen mit röthlichem Reflex.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{19}N_3O_2$
C	74.9	75.6 pCt.
H	4.9	4.9 »
N	10.8	11.0 »

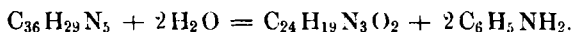
Der Körper löst sich in conc. Schwefelsäure mit schöner fuchsinähnlicher Farbe, er löst sich selbst nicht beim Kochen in Natronlauge, wohl aber mit grösster Leichtigkeit in alkoholischer Natronlauge mit rothgelber Farbe. Zinn und Salzsäure bilden ein schön krystallisirendes farbloses Reductionsproduct.

Als Nebenproduct bei der Spaltung mit conc. Schwefelsäure bilden sich ausser etwas harzigen Bestandtheilen hauptsächlich ein charakteristischer blauer Farbstoff und Anilin.

Die von dem beschriebenen Spaltungsproducte abfiltrirte blaue alkoholische Lösung wird mit Wasser versetzt, es scheidet sich dann das schwefelsaure Salz des Farbstoffes ab. Die Salze desselben sind

blau, die freie Base ist roth. Zum Nachweise des Anilins wurde das saure Filtrat des blauen Farbstoffes eingedampft, es schieden sich noch etwas flimmernde Kryställchen ab, die wahrscheinlich identisch sind mit dem oben beschriebenen Spaltungsproduct. Man filtrirte nun ab, machte alkalisch und destillirte das Anilin ab. Dasselbe wurde nach allen Regeln der Kunst nachgewiesen.

Sieht man von der Entstehung des blauen Farbstoffes ab, so wird also das Azophenin mit concentrirter Schwefelsäure in Anilin und in einen sauerstoffhaltigen Körper gespalten. Der Analyse gemäss geht der Process so vor sich, dass unter Aufnahme von 2 Molekülen Wasser 2 Anilinmoleküle gebildet werden und 2 Hydroxylgruppen in das Molekül eintreten:



Diese merkwürdige Reaction spricht sehr für die Auffassung des Azophenins als eines Chinonanilid-Abkömmlings.

Induline aus Nitrosodiphenylamin.

Da, wie oben nachgewiesen wurde, das Nitrosodiphenylamin an der Azopheninbildung theilhaftig ist, und das Azophenin ein Zwischenproduct der Indulinbildung zu sein scheint, so ergeben sich für die Induline auch neue Anhaltspunkte. Aus Nitrosodiphenylamin und Anilin und salzsaurem Anilin werden in alkoholischer Lösung unter Druck bei 120° zwei Induline gebildet, eines dessen salzsaures Salz in Alkohol leichtlöslich und ein zweites dessen salzsaures Salz selbst in heissem Alkohol nur spurenweise löslich ist. Letzteres ist sehr schön blau, sein salzsaures Salz krystallisirt in bronceglänzenden Nadelchen, es ist offenbar identisch mit dem schönblauen Indulin, welches auch aus Azobenzol und salzsaurem Anilin beinahe ausschliesslich entsteht. Wir haben die Körper noch nicht genauer untersucht, werden dieses jedoch im nächsten Winter nachholen. Erhitzt man Nitrosodiphenylamin mit 4 Theilen Anilin und 1—2 Theilen salzsaurem Anilin, so entsteht bei 135—140° eine sehr ergiebige Indulin-schmelze, es bildet sich sehr viel des blauen Indulins, während die rothstichigen Induline (Azodiphenylblau und Nigrosin) mehr zurücktreten. Erhitzt man endlich reines Azophenin mit gleichen Gewichtstheilen Anilin und Anilinsalz, so entsteht bei 140° fast nur schwerlösliches Indulin. Das Azophenin ist also ein Durchgangsproduct für das werthvolle blaustichige Indulin, während es noch nicht sicher ist, ob auch das Azodiphenylblau $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3$ aus Azophenin entsteht.

Wir setzen unsere Versuche fort.