

482. Hans Th. Bucherer: Über den Mechanismus der Indamin- und Azinsynthese. Bemerkungen zu der Abhandlung R. Willstätters über Anilinschwarz¹⁾.

[Aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 29. Juni 1907.)

Obwohl seit der Synthese des Perkinschen Violetts die Azine und die nach ihnen aufgefundenen und mit ihnen nahe verwandten Thiazine und Oxazine eine auch durch die späteren großen Erfindungen nicht eingeschränkte technische Bedeutung erlangt haben, so sind doch bisher kaum eingehendere Versuche unternommen worden, die chemischen Vorgänge aufzuklären, die sich bei der Darstellung jener Farbstoffe abspielen. Es dürfte somit an der Zeit sein, das auf dem Gebiete der Azin-, Thiazin- und Oxazin-Farbstoffe Versäumte nachzuholen, nachdem bisher die reinen Konstitutionsfragen den Gegenstand register Forschertätigkeit gebildet haben.

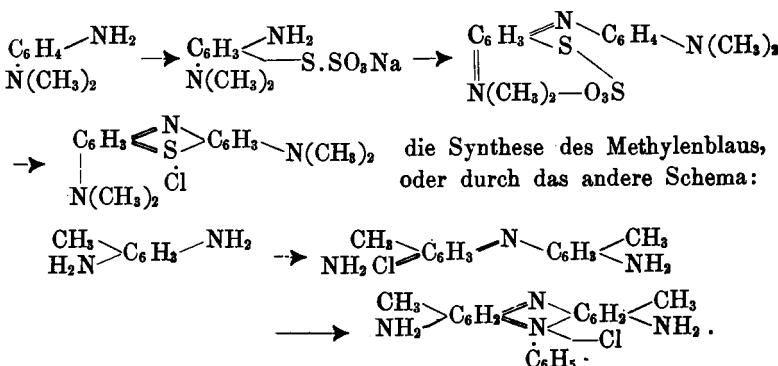
Durch mehrere Arbeiten Willstätters ist bereits ein Ansatz in der gedachten Richtung gemacht worden. Insbesondere die kürzlich von ihm veröffentlichte Abhandlung über Anilinschwarz scheint mir einen wichtigen Schritt auf diesem Forschungsgebiet darzustellen; und wenn ich gegenüber der von Willstätter für Anilinschwarz aufgestellten Konstitutionsformel lebhafte Bedenken glaube geltend machen zu dürfen, so bleibt doch die Bedeutung seiner schönen Experimentaluntersuchungen auch dann unvermindert, wenn die von mir vertretene Auffassung über den Mechanismus der Farbstoffbildung, die ich im folgenden nur ganz kurz entwickeln und begründen will, zu wesentlichen Änderungen der Willstättlerschen Formel für Anilinschwarz Anlaß geben sollte.

Eingehendere Betrachtungen, zu denen man schon aus didaktischen Gründen geführt wird, lassen unschwer einen gewissen Parallelismus bei den mannigfaltigen Indamin-, Azin-, Thiazin- und Oxazin-

¹⁾ Gemäß brieflicher Verabredung mit Hrn. R. Willstätter habe ich die Erörterung seiner hochinteressanten Mitteilungen über Anilinschwarz verschoben bis nach der ausführlichen Veröffentlichung des auf der Stuttgarter Versammlung vorgetragenen Materials. Nachdem dies nunmehr kürzlich geschehen ist (vergl. Heft 9, S. 2665 ff.), möchte ich gewisse Gesichtspunkte geltend machen, bei deren Berücksichtigung die Willstättlerschen Experimentaluntersuchungen vielleicht doch hier und dort andere Schlußfolgerungen einerseits über den Reaktionsverlauf und andererseits über die Konstitution der erhaltenen Produkte, insbesondere des Anilinschwarz, zu ziehen gestatten.

Synthesen erkennen. Sie können alle auf ein gemeinsames Schema bezogen werden. Die Grundlagen dieses Schemas bilden 2 Tatsachen: 1. Die Oxydationsfähigkeit der *o*- und *p*-Diamine, -Aminophenole, -Dioxyverbindungen (sowie der entsprechenden an Stelle von Sauerstoff Schwefel enthaltenden Verbindungen) und 2. die Additionsfähigkeit der Diimine, Monimine, Chinone und der entsprechenden schwefelhaltigen Oxydationsprodukte. Hierzu gesellt sich, als weitere wichtige Eigenschaft, die Fähigkeit der am Stickstoff (oder Sauerstoff oder Schwefel) substituierten Derivate, gewisse Radikale vom Stickstoff (bezw. Sauerstoff oder Schwefel) in den Kern wandern zu lassen.

Daß durch etwa das folgende Schema:

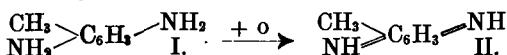


die Synthese des Safranins nicht erklärt wird, bedarf keiner weiteren Ausführung; und doch sind diese Schemata das einzige, was in den Lehrbüchern über diese wichtigen Fragen enthalten ist. Es liegt auf der Hand, daß auf solcher Grundlage auch dem Studierenden eine Vorstellung von den Vorgängen bei der Farbstoffdarstellung nicht gegeben werden kann, wenigstens keine den wissenschaftlichen Anforderungen entsprechende Vorstellung, die nicht eine bloße Belastung des Gedächtnisses bildet, ohne ihn in das Wesen der Sache eindringen zu lassen. Trotz des teilweise hypothetischen Charakters der nachstehend von mir gegebenen Deutung glaube ich in keine wesentlichen Widersprüche mit den Tatsachen zu geraten, wenn ich durch konsequente Anwendung des einfachen Schemas:

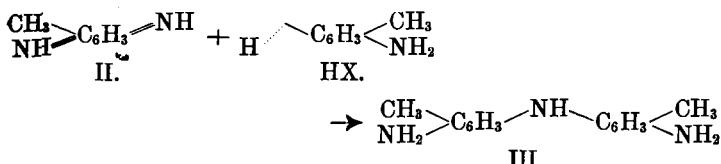
- a) *p*-Diamin (bezw. *o*-Diamin usw.) $\xrightarrow{+ \text{O}}$ *p*-Diimid und
- b) *p*-Diimid $\xrightarrow{+ \text{HX}}$ *p*-Diamin (am Stickstoff durch X substituiert)

der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen im Bereich der Indamine, Azine, Thiazine und Oxazine Herr zu werden versuche. Zunächst will ich am Beispiel des Safranins meine Auffassung vom Reaktionsverlauf erläutern:

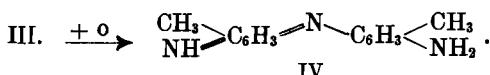
1. *p*-Diamin (I) $\xrightarrow{+ o}$ *p*-Diimid (II):



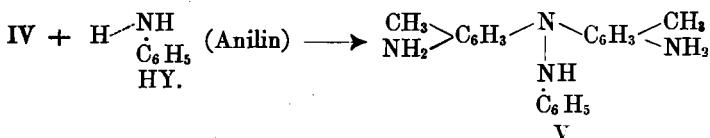
2. *p*-Diimid (II) $\xrightarrow{+ \text{HX}}$ *p*-Diamin (III):



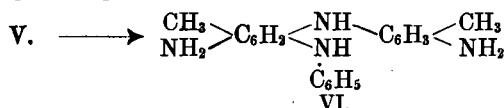
3. *p*-Diamin (III) $\xrightarrow{+ o}$ *p*-Diimid (IV):



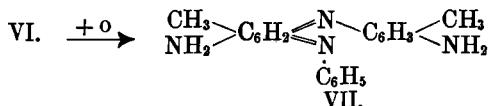
4. *p*-Diimid (IV) $\xrightarrow{+ \text{HY}}$ *p*-Diamin (V):



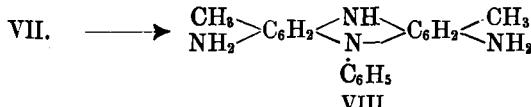
5. Wanderung des Restes Y ($\text{NH.C}_6\text{H}_5$) vom Stickstoff in den Kern, Bildung des *o,p*-Diamins (VI).



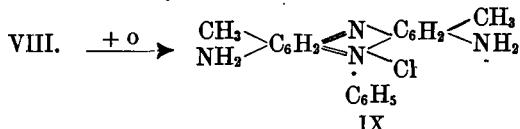
6. *o*-Diamin (VI) $\xrightarrow{+ o}$ *o*-Diimid (VII):



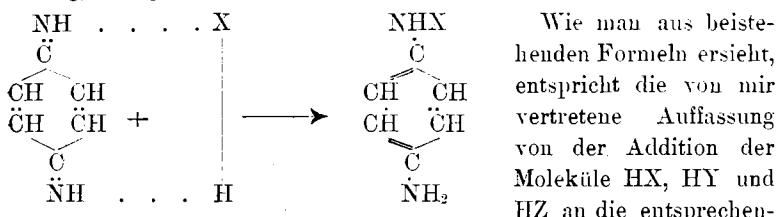
7. *o*-Diimid (VII) + HZ (intramolekular) \rightarrow *o*-Diamin (VIII):



8. *o*-Diamin (Chlorhydrat) $\xrightarrow{+ o}$ *o*-Diimid (Safranin IX).



Dieses Schema in seinen einzelnen Phasen näher zu erläutern, verbietet der beschränkte Raum; ich begnüge mich daher mit Andeutungen. Die Phase 2 stellt in gewissem Sinne eine Umkehrung der Phase 1 dar; beide erinnern an die von Thiele aufgestellte Formulierung der Additionsvorgänge beim System $>\text{C}:\ddot{\text{C}}\cdot\ddot{\text{C}}:\text{C}<$, das durch Anlagerung z. B. des Moleküls X_2 , unter Verschiebung der Doppelbindung, übergeht in das System $>\text{CX}\cdot\ddot{\text{C}}:\ddot{\text{C}}\cdot\text{CX}<$.



den Diimide II, IV und VII in weitgehendem Maße dem Thieleschen Formelbild, bietet also zu irgend welchen Bedenken wohl kaum Anlaß.

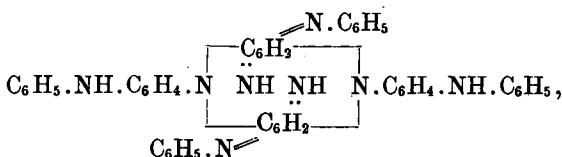
Bemerkenswert und für die Synthese der Azine von großer praktischer Bedeutung ist die Fähigkeit der primären Amine, in doppelter Weise ^{II} zu reagieren, nämlich einmal in der Form $\text{H} \cdot \overset{\text{II}}{\text{R}} \cdot \text{NH}_2$, d. h. unter Abspaltung eines Kernwasserstoffs (vergl. Phase 2), das andere Mal in der Form $\text{H} \cdot \overset{\text{I}}{\text{NHR}}$, d. h. unter Abspaltung eines Wasserstoffs der Amidogruppe (vergl. Phase 4). Meine Annahme von der intermediären Entstehung der Verbindung V könnte vielleicht auf den ersten Blick bedenklich erscheinen. Wenn man aber berücksichtigt, daß die Umlagerung der (durch einfache Anwendung des auch der Phase 2 zugrunde liegenden Schemas entstehenden) Verbindung V, einer Hydrazoverbindung, in die Verbindung VI, ein *o*-Diamin, nichts weiter ist als die bekannte insbesondere von P. Jacobson studierte *o*-Semidin-Umlagerung, so wird auch diese Phase 4 weniger befremdlich erscheinen.

Sie erklärt übrigens in ausgezeichneter Weise die von Willstätter¹⁾ kürzlich aufgefundene Entstehung von *o*-Azoanilin aus 2 Molekülen *o*-Chinondiimin und von Diaminoazobiphenyl aus dem Oxydationsprodukt des Benzidins, wie am erstgenannten Beispiel leicht zu ersehen ist:



¹⁾ s. R. Willstätter und A. Pfannenstiehl, diese Berichte **38**, 2348 [1905], und R. Willstätter und L. Kalb, diese Berichte **39**, 3474 [1906].

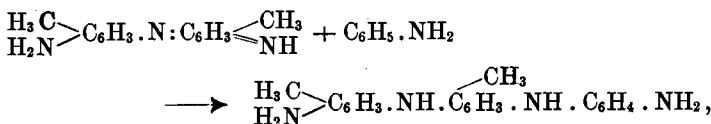
Letztere Formel ist die des *o*-Azoanilins, chinoid geschrieben, statt wie gewöhnlich $C_6H_4 \begin{array}{c} N \\ < \\ NH_2 \end{array} H_2N \begin{array}{c} N \\ = \\ N \end{array} C_6H_4$. Der weitere Übergang des chinoiden *o*-Azoanilins in das isomere Dihydrodiamidophenazin entspricht den Phasen 5 und 7 des obigen Schemas, worauf hier nur hingewiesen werden kann. Einen Widerspruch mit bekannten Tatsachen wird man auch darin nicht erblicken können, wenn, gemäß Phase 6, die Oxydation des *o*,*p*-Diamins VI als nur in der Richtung auf das *o*-Diimid VII verlaufend dargestellt worden ist. Denn selbst wenn man für die gleichzeitige Entstehung des *o*- und *p*-Diimids ein bestimmtes Teilungsverhältnis annehmen wollte, so würde dieses Verhältnis durch den alsbaldigen Übergang des reaktionsfähigen Diimids VII in das *o*-Diamin VIII eine stetige Verschiebung zugunsten des Diimids VII erfahren. Gerade dieser Übergang eines labilen *o*-Diimids mit dem Komplex $C_6H_4 \begin{array}{c} N \\ < \\ N \end{array} C_6H_5$ in ein ringförmiges *o*-Diamin mit dem stabilen Komplex $C_6H_4 \begin{array}{c} NH \\ | \\ N \end{array} C_6H_4$ (durch intramolekulare Addition gemäß Phase 7) scheint mir für die Anilinschwarzbildung von ganz besonderer Bedeutung zu sein, und auf die bestimmte Vermutung von der leichten Überführbarkeit derartiger *o*-Diimide in Azine stützten sich die von mir gegen die Willstättersche Anilinschwarzformel erhobenen Bedenken. Mit dieser Formel¹⁾,



in der sich derartige labile Komplexe, teilweise mit einander verschmolzen, sogar viermal finden, lässt sich das Verhalten des sehr stabilen Anilinschwarz schwerlich in Einklang bringen. Indem ich aus Gründen der Raumersparnis davon absehe, die verschiedenen Möglichkeiten zu prüfen, die gemäß dem von mir entwickelten Reaktionsschema für den Verlauf der Oxydation des *p*-Aminodiphenylamins in Betracht kommen, möchte ich mich mit dem Hinweis auf zwei Punkte begnügen, die mir von besonderer Bedeutung zu sein scheinen: 1. Eine Indaminbildung, wie sie Willstätter neuerdings anzunehmen geneigt ist (vergl. die Formeln I und II für das blaue und rote Imin, a. a. O. S. 2668), besitzt meines Erachtens einen außerordentlich geringen Grad von Wahrscheinlichkeit, nicht allein

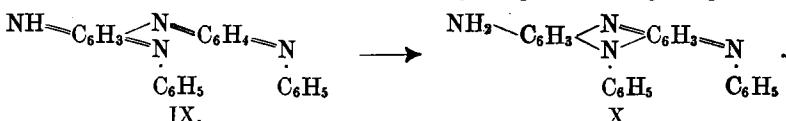
¹⁾ Vergl. Chem.-Ztg. 1906, 955.

im Hinblick auf die verhältnismäßig große Beständigkeit jener Imine gegen kalte, verdünnte Schwefelsäure, sondern auch weil, wie aus der Betrachtung der Phasen 3, 4 und 5 hervorgeht, das bei der Oxydation eines solchen Diamins (III), welches gleichzeitig ein Diphenylamin-derivat ist, entstehende Diimin (IV) mit einem primären Amin (Anilin) nicht unter Indamin- bzw. Leukoindaminbildung, etwa gemäß dem Schema:

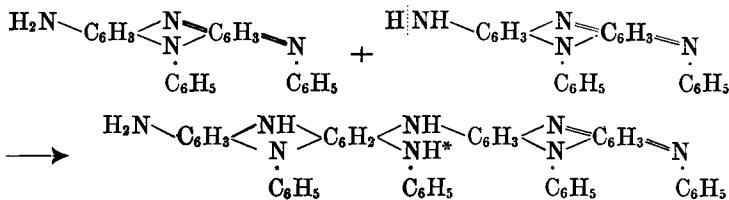


reagiert, sondern über die Zwischenstufe der hypothetischen Hydrazoverbindung (V) hinweg ein *o,p*-Diamin (VI), also ein Triamin, bildet. Es scheint offenbar bei der hier zu betrachtenden oxydativen Verknüpfung aromatischer Kerne keine Neigung zur Bildung langer Indaminketten vorhanden zu sein, sondern es streben die einzelnen Komponenten der Entstehung stabiler ringförmiger Gebilde zu; wobei allerdings die Reaktionsbedingungen, vor allem das Medium, eine ausschlaggebende Rolle spielen. 2. Was die von Willstätter in zweiter Linie in Betracht gezogenen Konstitutionsformeln von anilidochinonartigem Typus anlangt, so dürften die Formeln IIIb und IVb auf S. 2669 meines Erachtens deshalb den Vorzug vor IIIa und IVa verdienen, weil wiederum Phase 4 lehrt, daß bei der Addition von HY an das *p*-Diimin IV der Rest Y an den Diphenylamin-Stickstoff und von dort, gemäß Phase 5, in den Kern wandert, während das Wasserstoffatom dem paraständigen Stickstoff zufällt.

Willstätter hat sich über die Mittel, die er behufs Überführung der Imine in Azine angewandt hat, nicht näher geäußert, und ich weiß nicht, ob er nicht selbst beabsichtigt, seine Versuche, diesen Übergang zu erzwingen, fortzusetzen; jedenfalls scheint mir außer allem Zweifel zu stehen, daß dem Anilinschwarz selbst die Konstitution eines Azins zukommt. Denn nur die Annahme des Vorhandenseins **ringförmiger** Gebilde von der Stabilität der Azine ist imstande, die außerordentlich große Beständigkeit des Anilinschwarz zu erklären. Übrigens liegt es nahe, unter Benutzung eines von Willstätter selbst ausgesprochenen Gedankens, den Übergang des roten (oder blauen) Imins in Schwarz folgendermaßen zu erklären: Zunächst findet, gemäß Phase 7, eine intramolekulare Umlagerung oder Anlagerung statt:



Die Verbindung X besitzt die Doppelnatur eines Imins und eines Amins. Ihre Polymerisierung entspricht den Phasen 2 bzw. 4 und 5, die übrigens vor allem in der Bildung der höheren Induline ihr wohlbekanntes Analogon besitzen:

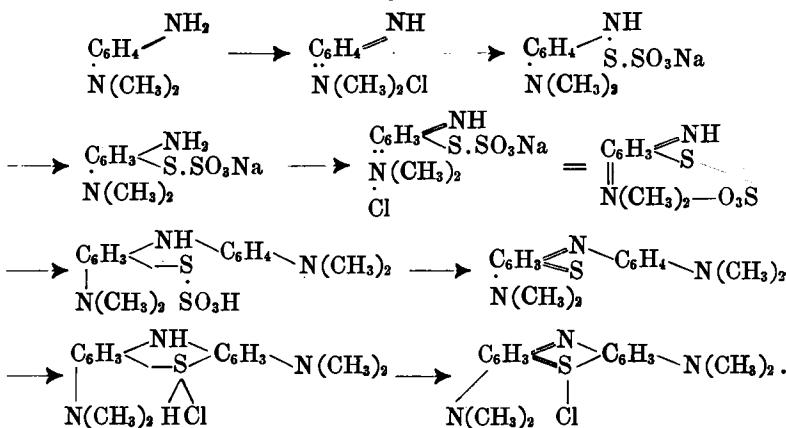


Auf diese Weise erklärt sich leicht der Übergang der Verbindung C_{24} in die Verbindung C_{48} . Dieser Vorgang lässt sich beliebig oft wiederholen unter Entstehung der Verbindungen C_{72} , C_{96} usw. Es wäre das die von Willstätter erwähnte »Anilinschwarzgruppe«. Auch hier findet sich der Übergang chromophorer Gruppen in auxochrome, der nach Willstätters Auffassung mit einer Vertiefung des Farbenton verknüpft sein soll. Mir selbst erscheint diese Regel vom farbenchemischen und physikalischen Standpunkt nicht unanfechtbar, was hier näher darzulegen ich mir versagen muß. Auch dürfte wohl anzunehmen sein, daß durch teilweise Oxydation neue chromophore Gruppen und aus ihnen weiterhin, an den prädisponierten Stellen, (z. B. an der mit * bezeichneten Stelle der obigen Formel), neue Azinringe entstehen.

Da es zunächst nicht in meiner Absicht liegt, mich experimentell mit dem Anilinschwarz selbst zu beschäftigen, nachdem Willstätter neuerdings mit so großem Erfolg dieses Arbeitsgebiet betreten hat, so werde ich mich vornehmlich der Untersuchung der meinem Reaktionsschema (für die Azinbildung) zugrunde liegenden einfacheren Vorgänge zuwenden. Mit solchen Vorversuchen, die vor allem die Umlagerung stickstoffhaltiger Verbindungen betreffen, bin ich mit meinen Mitarbeitern schon seit dem Anfang vorigen Jahres beschäftigt, und ich denke demnächst einiges über diesen Gegenstand berichten zu können.

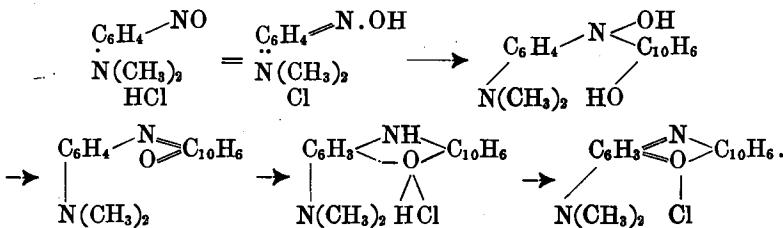
Zum Schluß seien in aller Kürze noch 2 Reaktionsschemata angeführt, die die Bildung von Methylenblau und von Meldolablau erklären sollen bei Anwendung derjenigen Regeln, wie sie eingangs für die Safraninbildung benutzt wurden. Auch ohne nähere Erläuterung wird man den vollkommenen Parallelismus aus dem Vergleich der 3 Schemata zu erkennen vermögen.

1. Methylenblau:



Bei der Methylenblausynthese tritt die Analogie mit der Safraninbildung noch deutlicher zutage, falls man den durch die Phasen Indamin, Indaminthiosulfonsäure, Thiazin gekennzeichneten Weg einschlägt.

2. Meldolablau:



Dresden, den 28. Juni 1907.

483. A. Michaelis und G. Linus Linke: Über das Thiophenol-S-chlorphosphin und dessen Derivate.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostok.]

(Eingegangen am 17. Juli 1907.)

Von den verschiedenen möglichen Chlorphosphinen und Oxychlorphosphinen sind die S-Chlorphosphine (nach der Nomenklatur von Michaelis¹⁾) R.S.PCl_2 und R.S.POCl_2 am wenigsten untersucht, indem nur zwei Derivate des letzteren, das Tri-thiophenol-

¹⁾ Ann. d. Chem. 293, 194; 326, 136.