

393. F. Kehrmann und Marcelien Cordone: Über Anilino-chinone und Azin-Derivate derselben.

(Eingegangen am 28. August 1913.)

Allgemeiner Teil.

Die Entdecker des Orthochinons in Lösung, Jackson und Koch¹⁾, haben bereits beobachtet, daß dieser Körper in Chloroform-Lösung mit Anilin erhitzt, dasselbe Dianilino-chinonanilid liefert, welches aus Parachinon mit Anilin und Eisessiglösung entsteht²⁾.

Gelegentlich einer Versuchsreihe, die wir zu dem Zweck unternommen hatten, die von Willstätter und seinen Schülern entdeckten und näher studierten beiden festen Modifikationen des Orthochinons kennen zu lernen, hatten wir auch die Hypothese in Erwägung gezogen, die rote stabilere Modifikation könne möglicherweise ein Chinhydron sein, eine Annahme, die sich allerdings nicht bestätigt hat. Diese Idee war durch den Umstand nahegelegt worden, daß die Krystallisation des roten Chinons in einer viel Brenzcatechin enthaltenden Lösung erfolgt.

Genaue Messungen des Oxydationswerts unter Anwendung der an den Zweck angepaßten Methode von Willstätter und Majima³⁾ haben den sicheren Beweis erbracht, daß die roten Krystalle holochinoid sind⁴⁾. Wir stimmen jedoch mit Willstätter nicht in der Ansicht überein, daß die zweite labilere Modifikation des Orthochinons farblos sei. Unserer Auffassung der Beobachtungen nach handelt es sich um dimorphe Formen desselben Körpers, die identische Lösungen liefern und in festem Zustande infolge verschiedener Ausbildung der Krystalle verschiedenfarbig erscheinen.

In der Tat, wenn man die frisch bereitete, schön hellgrüne, ätherische Lösung des Chinons in Petroläther filtriert hat, kann man sehr deutlich die Entfärbung der Lösung beobachten, in dem Maße als die Bildung der »farblosen« Nadeln fortschreitet. Hält man das Gefäß, am besten ein weites Reagensglas, gegen das Licht, so erscheinen die Nadeln hellgrün auf fast farblosem Grunde. Ein weiterer Beweis, daß es sich um ein Phänomen von Dichroismus handelt, liegt in der Tatsache, daß die Lösung der reinen roten Modifikation in kaltem Eisessig in dünner Schicht olivengrün, in dicker rot erscheint. Infolge von verschiedener Flächenausbildung erscheinen die stabileren Krystalle rot, die labileren hellgrün.

¹⁾ B. 31, 1457 [1898]. ²⁾ Zincke und Hagen, B. 18, 787 [1885].

³⁾ B. 43, 1171 [1910].

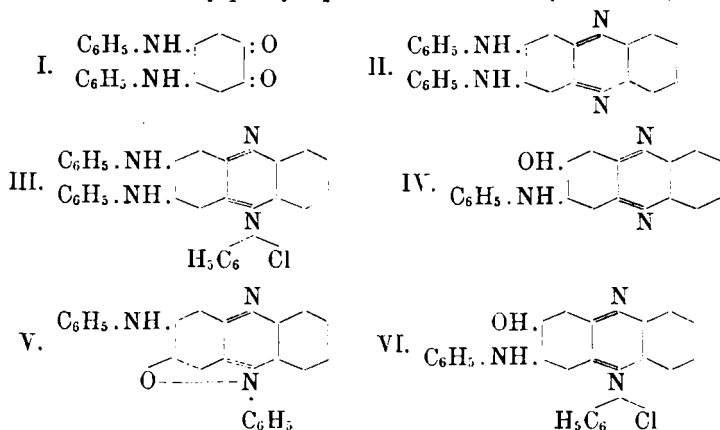
⁴⁾ Vergl. Marcelien Cordone, l'orthobenzoquinone et quelques dérivés. Thèse de docteur, Zürich 1913. Imprimerie J. J. Meier.

Es liegt kein Anlaß mehr vor, den beiden Modifikationen verschiedene Konstitution im Sinne der Peroxyd- und der Diketon-Formel zuzuschreiben. Beiden Formen kommt die Diketon-Formel zu.

Noch bevor wir mit Sicherheit die holochinoide Natur des roten Orthochinons erkannt hatten, hatten wir geglaubt, die Frage vielleicht durch Bestimmung der Ausbeuten von Anilid, welche natürlich vom holochinoiden Körper ausgehend größer sein konnten, wie vom teilchinoiden, entscheiden zu können und zu diesem Zwecke die Einwirkung des Anilins von neuem studiert.

Dabei haben wir beobachtet, daß man je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Derivate erhält. Insbesondere hat sich gezeigt, daß, wenn man ein passendes Gemisch von Brenzcatechin und Anilin bei gewöhnlicher Temperatur mit Silberacetat in Eisessig-Lösung oxydiert, man neben dem Trianilid beträchtliche Mengen von Dianilid erhält. Letzteres entpuppte sich dann als 4,5-Dianilino-orthochinon (Formel I). Es lieferte mit *o*-Phenylendiamin 2,3-Dianilino-phenazin (Formel II) und mit *o*-Amino-diphenylamin 2,3-Dianilino-phenyl-phenazonium oder Anilino-phenyl-aposafranin (Formel III), identisch mit dem durch Oxydation des Azophenins von Fischer und Hepp¹⁾ erhaltenen Produkt.

Da wir bei derselben Gelegenheit in den Besitz größerer Mengen von Dianilino-chinon-anilid gelangt waren, haben wir daraus Anilino-oxy-chinon dargestellt und aus diesem durch Kondensation mit *o*-Phenylendiamin 2-Oxy-3-anilino-phenazin (Formel IV), durch Kondensation mit *o*-Amino-diphenylamin dagegen 2-Anilino-aposafranon (Formel V) und 2-Oxy-phenyl-aposafranin erhalten (Formel VI).



¹⁾ B. 28, 2288 [1895].

Experimenteller Teil.

Dianilino-orthochinon (Formel I).

Zu 150 ccm Eisessig wird allmählich, unter Kühlen und Schütteln, 6.36 g Silberoxyd hinzugefügt und dann zu der erhaltenen Masse unter heftigem Schütteln eine Mischung von 2 g Brenzcatechin, 5 ccm Anilin und etwa 20 ccm Eisessig. Es bildet sich ein Silberspiegel, und die Lösung wird rot und dünnflüssig. Nach einer Viertelstunde saugt man ab und fällt aus dem Filtrat das Reaktionsprodukt durch Zusatz von Wasser. Der braunrote, krystallinische Niederschlag besteht aus einem Gemisch von viel Dianilid mit wenig Trianilid; er wird wiederholt mit kalter, verdünnter Natronlauge ausgezogen, welche nur Dianilid löst, während das Trianilid darin in der Kälte völlig unlöslich ist, und die vereinigten Extrakte werden durch Ansäuern mit einer verdünnten Säure gefällt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man den Körper rein in Gestalt glänzender braunroter, bei 193° schmelzender Nadeln. Sie wurden zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{18}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 74.48, H 4.83, N 9.66.

Gef. » 74.65, » 4.75, » 9.68.

In Wasser unlöslich, lösen sich die Krystalle in Alkohol ziemlich gut mit gelbroter Farbe. Kalte verdünnte Natronlauge löst den fein verteilten Körper rasch, langsam dagegen die Krystalle bei Zimmertemperatur mit schmutzig bordeauxroter Farbe auf. Die trüb-olivengrüne Lösung in konzentrierter Schwefelsäure bleibt durch wenig Wasser unverändert, durch viel Wasser wird sie rot, und das Chinon fällt unverändert aus.

2.3-Dianilino-phenazin (Formel II).

Gleiche Moleküle Dianilino-chinon und *o*-Phenylendiamin-chlorhydrat werden in konzentrierter alkoholischer Lösung etwa während einer Stunde rückfließend zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisiert aus der fuchsinrot gewordenen Flüssigkeit ein Chlorhydrat des Dianilino-phenazins in langen dunkelroten Nadeln. Sie werden abgesaugt, in heißem Alkohol gelöst und mit schwach überschüssigem Ammoniak versetzt, wodurch die Flüssigkeit orangerot wird. Nach Zusatz von Wasser fällt das freie Azin in orangegelben Flocken, welche bald krystallinisch werden. Man saugt ab, wäscht mit Wasser, löst in wenig heißem Alkohol, filtriert von etwas zurückbleibendem Fluorindin und destilliert einen Teil des Lösungsmittels ab. Während des Erkaltes oder nach einigem Stehen krystallisiert dann das Azin in dicken, orangegelben, anscheinend rhomboedrischen Krystallen, welche 1 Mol Krystallalkohol enthalten und beim Aufbe-

wahren den anfänglichen Messingglanz verlieren und opak werden. Der Schmelzpunkt wurde ziemlich scharf bei 218—219° gefunden. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist reinviolett und wird auf Wasserzusatz violettrot. In Wasser ist der Körper völlig unlöslich. Er wurde zur Analyse bei 110° getrocknet, wobei genau ein Molekül Alkohol wegging.

$C_{24}H_{18}N_4$. Ber. C 79.56, H 4.97.

Gef. » 79.69, » 5.19.

Die alkoholische Lösung ist orangegelb und wird auf Zusatz eines Tropfens konzentrierter Natronlauge olivengrün mit roter Durchsicht. Wasser fällt das unveränderte Azin.

2-Anilino-phenyl-aposafranin (Formel III).

0.5 g Dianilino-*o*-chinon und 0.32 g *o*-Phenylendiamin-chlorhydrat wurden in konzentriert-alkoholischer Lösung bei Gegenwart eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure so lange rückfließend erhitzt, bis sich die Farbe nicht mehr vertiefte. Dann wurde ein Teil des Lösungsmittels abdestilliert, die nach einiger Zeit abgeschiedenen metallgrünen Krystalle gepulvert, mit siedendem angesäuertem Wasser ausgezogen, um geringe Mengen Oxy-phenyl-aposafranin und Anilino-aposafranon zu entfernen, dann der Rückstand mit wenig Alkohol heiß extrahiert, filtriert, das Filtrat mit etwas Ammoniak versetzt, Wasser hinzugefügt und die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle der Base aus einem Gemisch von Methylalkohol und Benzol umkrystallisiert.

Der Schmelzpunkt der so erhaltenen, glänzenden, violetten Täfelchen wurde bei 235—237° (Fischer und Hepp 231°) gefunden. Sie lösen sich in Alkohol mit braunroter Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure blauviolett, auf Wasserzusatz fuchsinrot. Die Substanz ist identisch mit dem von Fischer und Hepp entdeckten, zuerst für Phenyl-indulin gehaltenen und dann als Anilino-phenyl-aposafranin erkannten Körper der Aminoazobenzol-Schmelze, ferner noch mit dem von Kehrmann und Schaposchnikoff durch Einwirkung von Anilin auf Phenyl-aposafranin erhaltenen Anilino-phenyl-aposafranin. Da die Konstitution des Dianilino-*o*-chinons durch seine Überführung in das symmetrische Dioxychinon (vergl. weiter unten) sicher bewiesen ist, so ist damit zum ersten Male die direkte Synthese eines Farbstoffs der Indulin-Schmelze mittels der Azonium-Kondensation aus Orthochinon und Orthodiamin realisiert. Durch Kondensation von Dianilino-*o*-chinon mit Anilino-*p*-phenylendiamin sollte sich das Indulin von Homolka, das sog. Indamin der Höchster Farbwerke, D. R.-P. 50534, synthetisch erhalten lassen. Dieses Indulin ist nach Fischer und Hepp als Anilino-phenyl-phenosafranin anzusehen.

2-Anilino-3-oxy-phenazin (Formel IV).

0.3 g Anilino-oxy-chinon, dargestellt durch kurzes Erwärmen einer verdünnten, alkalischen Lösung von Anilino-oxy-chinon-anilid¹⁾ und 0.26 g *o*-Phenylendiamin-chlorhydrat wurden mit 10 ccm Alkohol während 1 Stunde rückfließend zum Sieden erhitzt. Während des Erkaltes der entstandenen dunkelroten Lösung krystallisierte das Chlorhydrat des Anilino-oxy-phenazins in langen, feinen, dunkelroten Nadeln, welche abgesaugt und etwas mit Alkohol gewaschen wurden. Zur Darstellung der Base wurde die alkoholische Lösung des Salzes mit Ammoniak bis zum Farbenumschlag nach Orangerot versetzt, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und eingedampft, bis das Azin krystallisierte. Die Ausscheidung wurde durch weiteren Wasserezusatz vervollständigt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

So wurden hellbräunlichrote, in Wasser unlösliche, in Alkohol mit orangegelber Farbe lösliche, konzentrisch gruppierte Nadelchen erhalten, die sich oberhalb 200° zu zersetzen begannen ohne zu schmelzen. Die Lösung in verdünnter Lauge ist goldgelb, in konzentrierter Schwefelsäure schmutzig-grün, auf Zusatz von Wasser rot. Zur Analyse wurde die Base bei 110° getrocknet.

$C_{13}H_{13}N_3O$. Ber. C 75.26, H 4.53, N 14.63.

Gef. » 75.41, » 5.12, » 15.14.

Die Kondensation des Anilino-oxy-chinons mit Phenyl-*o*-phenylendiamin führt zu zwei Körpern, welche höchstwahrscheinlich 3-Anilino-aposafranon und 2-Oxy-phenyl-aposafranin (Formel V und VI des allgemeinen Teiles) sind. Ihre Untersuchung ist jedoch noch nicht beendet.

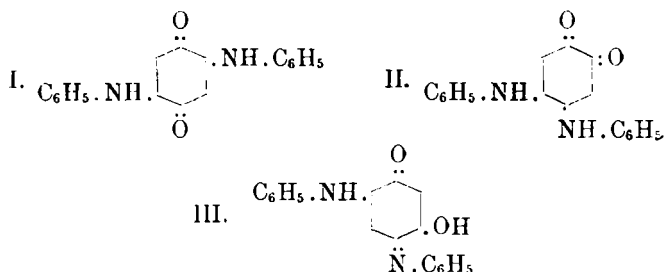
Konstitution des Dianilino-orthoquinons.

Kocht man die alkalische, verdünnte Lösung des Körpers einige Zeit, bis der Geruch nach Anilin verschwunden ist, säuert dann mit verdünnter Schwefelsäure an, kühlt ab, filtriert und schüttelt das Filtrat mit Äther aus, so fällt durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak aus der gelbroten ätherischen Lösung das Ammonium-Salz des symmetrischen Dioxy-chinons von Nietzki und Schmidt²⁾ aus. Hiermit ist bewiesen, daß im Dianilino-orthoquinon die Stellen 4.5, 1.2. durch Anilin-Reste, beziehungsweise durch Sauerstoff-Atome besetzt sind. Es sind nun im ganzen drei isomere Substanzen von der Zusammensetzung eines Dianilino-chinons möglich, bei symmetrischer

¹⁾ Zinke und Hagen B. 18 787 [1885].

²⁾ B. 21, 2374 [1888].

Substitution der Wasserstoffatome im Benzolkern, nämlich die folgenden:



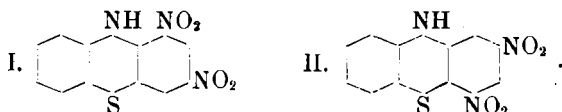
Von diesen sind I und III bekannt. Es sind dieses das gewöhnliche Dianilino-*p*-chinon von A. W. Hofmann und das damit isomere Anilino-oxy-chinon-anilid von Zincke und Hagen. Somit bleibt für das dritte Isomere nur die Formel II eines 4.5-Dianilino-1.2-chinons übrig. Es ist ferner noch als Orthochinon charakterisiert durch seine Kondensierbarkeit mit Orthodiaminen.

Lausanne, 16. August 1913. Org. Lab. der Universität.

394. F. Kehrmann und Ferd. Ringer:
Über die Konstitution des Dinitro-thiodiphenylamins
von Möhlau, Beyschlag und Köhres¹⁾.

(Eingegangen am 28. August 1913.)

Die in der Überschrift genannten Forscher haben vor nicht ganz zwei Jahren ein neues Dinitro-thiodiphenylamin, ihrer Ansicht nach isomer mit dem 1.3-Derivat von Kehrmann und Schild²⁾ (Formel I), dargestellt, welchem sie, gestützt auf Bildungsweise und Eigenschaften die Formel des 2.4-Derivats (Formel II) zuschreiben:



Sie haben den Körper auf nachstehende Weise erhalten: *o*-Diamino-diphenyldisulfid wurde benzoyliert (Formel III), durch Reduktion mit Schwefelnatrium in Benzoyl-*o*-amino-thiophenol verwandelt (For-

¹⁾ B. 45, 131 [1912].

²⁾ B. 32, 2605 [1899].