

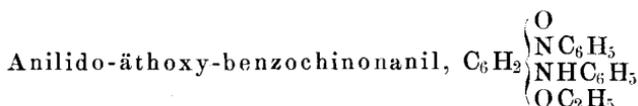
117. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber Azophenin und Chinonanilide. II.

(Eingegangen am 28. Februar.)

I. Azophenin.

Wie vor kurzem¹⁾ mitgetheilt wurde, betrachten wir die Bildung des Azophenins aus Nitrosokörpern als einen analogen Process, wie die Bildung des Chinonanilids aus Chinon und Anilin. Wir fanden, dass *p*-Clornitrosodiphenylamin mit Anilin ein Monochlorazophenin giebt, constatirten ferner, dass bei der Einwirkung von Nitrosodiphenylamin auf *p*-Bromanilin ein gebromtes Azophenin entstehe, theilten ferner eine eigenthümliche Spaltung des Azophenins in alkoholischer Lösung mit concentrirter Schwefelsäure mit, wobei analog den besonders von Zincke angestellten Untersuchungen der Chinonanilide sich Anilin abspaltet und ein sauerstoffhaltiges Product entsteht. Wir haben inzwischen diese Versuche fortgesetzt und den Zusammenhang des Azophenins mit dem Chinonanilid sicher festgestellt.

Erhitzt man das Gemisch von 1 Theil Azophenin, 100 Theilen Alkohol und 5 Theilen Schwefelsäure (60° Baumé) 1 Stunde lang auf eine Temperatur, die 70° nicht übersteigt, so erhält man ein wohlkrystallisirendes Product, welches verschieden ist von dem früher erhaltenen Spaltungsproduct, und welches sich als identisch erwies mit einer Substanz, welche Zincke und v. Hagen²⁾ bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Alkohol auf das sog. Dianilido-benzochinonanil erhalten haben.

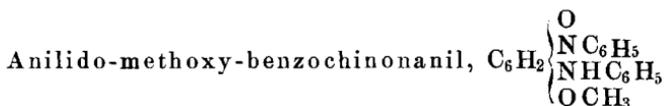


Zur Isolirung dieses Körpers wurde die dunkelviolettroth gefärbte Lösung stark mit Wasser verdünnt und nach mehrstündigem Stehen von einem amorphen, schmutzig grünen Körper abfiltrirt. Das Filtrat schied auf Zusatz von Ammoniak eine ziegelrothe, zum Theil krystallinische Verbindung ab, die durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure, Kochen mit Thierkohle und Ausfällen mit Ammoniak gereinigt wurde. Zum Schluss wurde die Verbindung aus stark verdünntem Holzgeist krystallisirt und so in prächtigen rothen Blättchen, unter Umständen auch in prismatischen Krystallen erhalten. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 137° (Zincke und v. Hagen 134°).

¹⁾ Diese Berichte XX, 2479.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 788.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{18}N_2O_2$
C	75.5	75.47 pCt.
H	5.8	5.66 »



Auf der Naturforscherversammlung in Wiesbaden übergab uns Herr Dr. Chr. Rudolph eine kleine Probe einer schön krystallisirten Substanz, die derselbe aus Azophenin, Methylalkohol und Schwefelsäure erhalten hatte. Er hielt diese Substanz für identisch mit dem Anilido-methoxy-chinonanil von Zincke und v. Hagen. Wir können diese Beobachtung von Rudolph vollkommen bestätigen.

Die Spaltung mit Schwefelsäure in methylalkoholischer Lösung geschah in folgender Weise:

2 g Azophenin, 100 g Methylalkohol und 10 g Schwefelsäure von 60° Baumé wurden kurze Zeit im Wasserbad auf 75–80° erhitzt, bis die Lösung eine schöne rothviolette Färbung angenommen hatte und sich auf Zusatz von Wasser kein Azophenin mehr abschied. Die Lösung wurde dann in Wasser gegossen, mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag durch erneutes Auflösen in verdünnter Schwefelsäure und Fällen mit Alkali gereinigt. Schliesslich wurde der Körper mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisirt. Er erwies sich in allen seinen Eigenschaften mit dem Anilido-methoxy-chinonanil von Zincke und v. Hagen übereinstimmend¹⁾, den Schmelzpunkt fanden wir bei 194° (Zincke und v. Hagen 188–189°).

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{16}N_2O_2$
C	74.7	75.00 pCt.
H	5.4	5.26 »
N	9.4	9.21 »

Reduction des Azophenins mit Zinnchlorür.

Erhitzt man eine Mischung von 1 Theil Azophenin, 25 Theilen Eisessig und 25 ccm concentrirter Zinnchlorürlösung längere Zeit zum Kochen, so fällt Wasser ein farbloses, krystallinisches Reductionsproduct, welches in saurer Lösung beständig ist, sich jedoch bei Gegenwart von Ammoniak in eine rothe Base verwandelt, welche in Wasser leicht lösliche blaue Salze bildet.

Trichlorazophenin. 1 Theil salzsaures *p*-Chloranilin, 5 Theile *p*-Chloranilin werden auf dem Wasserbade auf 70° erwärmt und dann in kleinen Portionen 1 Theil Nitrosodiphenylamin hinzugefügt. Nach

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 785.

etwa 1 Stunde verdünnt man die Masse stark mit Alkohol und lässt einige Zeit stehen. Nach dem Abfiltriren und Auskochen mit heissem Wasser wird das trockene Rohproduct in Toluol gelöst. Man leitet dann in die heisse Toluollösung etwas Ammoniak ein und filtrirt die Lösung in siedenden Alkohol. Hierbei scheidet sich das gechlorte Azophenin in braunrothen Prismen ab; nach 4—5 maligem Umkrystallisiren ist die Substanz rein (Schmelzpunkt 246°). Sie wurde im Xylolbad getrocknet und gab dann die folgenden Zahlen:

	Gefunden					Berechnet	
						für $C_{30}H_{21}Cl_3N_4$	für $C_{36}H_{25}Cl_4N_5$
C	65.7	—	—	—	—	66.2	64.5 pCt.
H	4.2	—	—	—	—	3.8	3.7 »
Cl	—	19.7	19.76	20.1	19.7	19.6	21.2 »

Nitrosophenol und *p*-Chloranilin.

Lässt man auf *p*-Chloranilin Nitrosophenol einwirken, so entsteht ein von dem Trichlorazophenin durchaus verschiedenes Product. Dasselbe schmilzt bedeutend höher (265°) und besitzt auch einen erheblich höheren Chlorgehalt. Dasselbe ist fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer auch in Benzol und wird aus heisser Xylollösung in rothen Prismen abgeschieden. Dasselbe ist wahrscheinlich als Tetrachlorazophenin zu betrachten, obschon die Analysen einen etwas kleineren Chlorgehalt ergaben.

	Gefunden				Berechnet	
					für $C_{30}H_{20}N_4Cl_4$	für $C_{36}H_{24}N_5Cl_5$
C	62.7	62.9	—	—	62.3	61.4 pCt.
H	3.7	4.0	—	—	3.46	3.4 »
Cl	—	—	23.0	23.8	24.6	25.2 »

Nitroso-*o*-Kresol und Anilin.

1 Th. Nitroso-*o*-Kresol wurde in ein auf 70° erhitztes Gemenge von 4 Theilen Anilin und 2 Theilen salzsaurem Anilin portionenweise derart eingetragen, dass die Temperatur nicht über 90° stieg; das mit Alkohol gewaschene Reactionsproduct wurde aus Benzol-Alkohol mehrmals krystallisirt. Man erhält auf diese Weise prachtvolle bordeauxrothe Tafeln mit stahlblauem Reflex, welche in allen Eigenschaften mit dem Dianilidotoluchinonanil von Zincke und v. Hagen ¹⁾ übereinstimmen.

Gefunden		Ber. für $C_6H \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown O \\ \diagup N C_6H_5 \\ \diagdown (NH C_6H_5)_2 \end{array}$
N	11.1	11.09 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1558.

Den Schmelzpunkt fanden wir bei 172—173° (Z. und v. H. 167°). Das aus unserem Product durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure dargestellte Aethoxyanilidotoluchinonanil schmolz bei 117°, der von Zincke und v. Hagen angegebenen Temperatur.

Das Dianilidotoluchinonanil verhält sich gegen Zinnchlorür genau so wie Azophenin.

Di-*p*-toluidotoluchinon-*p*-toluid wird in derselben Weise wie das entsprechende Anilinderivat aus Nitroso-*o*-kresol und *p*-Toluidin erhalten. Dasselbe krystallisirt in bordeauxrothen Blättchen vom Schmelzpunkt 191°.

	Gefunden	Ber. für C ₂₈ H ₂₉ N ₃ O
N	10.2	9.99 pCt.

Wie man hieraus ersieht, bildet sich bei der Einwirkung von Nitrosokresol auf Anilin ein sauerstoffhaltiges Product, welches durchaus dem Chinonanilid zu vergleichen ist.

II. Naphtochinonanilide.

Aus *p*-Nitrosophenol, Oxyazo- und Amidoazo-Benzol, ferner aus Nitrosoanilin, Nitrosodimethylanilin und Nitrosodiphenylamin entsteht bekanntlich ein und dasselbe Azophenin. In der Naphtalinreihe sind die Verhältnisse andere.

Man erhält ein und dasselbe Anilidonaphtochinonanil aus sämtlichen Nitrosonaphtolen. Wir können in dieser Hinsicht die Versuche von Chr. Brömme ¹⁾ vollkommen bestätigen. Auch wir haben alle drei bisher bekannten Nitrosonaphtole in ein und denselben zuerst von Goës ²⁾ entdeckten Körper übergeführt; auch bezüglich der Constitution dieses Körpers finden wir uns mit den Versuchen von Zincke und Brömme in Uebereinstimmung. Wir können jedoch diese Versuche noch etwas ergänzen; derselbe rothe Körper (Schmelzpunkt 187°) entsteht auch aus Benzol-azo- α -naphtol mit Anilin und salzsaurem Anilin bei 100°, ferner aus Benzol-azo- α -naphtylamin, sowie aus Nitrosophenyl- α -naphtylamin, sowie aus Nitrosophenyl- α -naphtylamin und aus Benzol-azo-äthyl- und phenyl- α -naphtylamin. Bei diesen zuletzt genannten Processen entsteht nebenbei zum Theil in beträchtlichen Mengen eine schön krystallisirte weisse Substanz, welche bei 191° schmilzt, von unbekannter Constitution. Dieses selbe Product entsteht auch in kleineren Mengen bei der Einwirkung aller Nitrosonaphtole auf Anilin. Dasselbe ist in Alkohol sehr schwer löslich, wird am besten gereinigt durch Auflösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol. Zur Analyse wurde die Substanz aus grossen

¹⁾ Diese Berichte XXI, 391.

²⁾ Diese Berichte XIII, 123.

Mengen siedenden absoluten Alkohols umkrystallisirt. Durch seine schwere Löslichkeit in Alkohol lässt er sich unschwer von dem Anilidonaphtochinonanil trennen. Bei der Analyse wurden folgende Werthe gefunden:

	Gefunden		Ber. für $C_{34}H_{28}N_4$
C	82.9	82.5	82.92 pCt.
H	5.8	5.8	5.69 »
N	11.4	—	11.38 »

Dass das rothe Anilidonaphtochinonanil in der That die von Brömme angegebene Constitution besitzt, konnte von uns mit Sicherheit noch dadurch nachgewiesen werden, dass wir alle auf den verschiedensten Wegen dargestellten Producte in Oxynaphtochinon übergeführt haben. Es wurden beispielsweise je 2 g des rothen Körpers mit 6 g concentrirter Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, und 35 g Alkohol im Druckrohr bei 115—120° digerirt. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser versetzt, der Alkohol bei gelinder Wärme abdestillirt und der Rückstand mit Soda extrahirt; aus der rothgelben Lösung wurde in allen Fällen durch verdünnte Salzsäure reines Oxynaphtochinon in schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 187—188° gefällt.

Die alkoholische Lösung des Anilidonaphtochinonanils, einerlei nach welcher Methode dieser Körper dargestellt ist, giebt mit Zinkstaub eine Küpe; beim Reduciren mit Zinkstaub in einer mit Schwefelsäure versetzten Eisessiglösung (15 g Substanz, 200 Eisessig, 50 Schwefelsäure mit 50 Wasser verdünnt und 70 Theile Zinkstaub) entstehen Anilin und Naphtalin, welches letzteres an seinem charakteristischen Geruch, an seinem Schmelzpunkt und durch Ueberführen in die Pikrinsäureverbindung sicher erkannt wurde.

Zur Spaltung des Anilidonaphtochinonanils in Oxynaphtochinon und Anilin verfährt man folgendermaassen: 1 Theil dieses Körpers wurde mit 25 Theilen Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäure, 1 Vol. Wasser) 12 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt, abfiltrirt, der Rückstand mit Soda extrahirt und die klare Lösung mit verdünnter Salzsäure gefällt. Zur vollständigen Reinigung ist es zweckmässig, das Oxynaphtochinon in kaltem Alkohol zu lösen und die Lösung mit Wasser zu fällen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6O_3$
C	68.44	68.96 pCt.
H	3.66	3.45 »

Die Entstehung des Anilidonaphtochinonanils aus α -Nitroso- β -naphtol und Anilin ist vielleicht am besten durch die Annahme einer vorübergehenden Bildung von β -Naphtochinon zu erklären.

Bibromanilidonaphtochinonanil. Dieses Product entsteht aus α -Nitroso- α - und β -Naphtol durch Schmelzen mit einer Mischung von *p*-Bromanilin und salzsaurem *p*-Bromanilin auf dem Wasserbad. Der Körper ist äusserst schwer löslich in Alkohol, leichter in kochendem Benzol und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in langen, rothen, verfilzten Nadeln; durch Reiben wird er stark elektrisch.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{14}Br_2N_2O$
Br	32.9	33.2 pCt.

Der Schmelzpunkt der nach beiden Methoden erhaltenen Verbindung wurde bei 235° gefunden.

Bichloranilidonaphtochinonanil. Auch beim Schmelzen von *p*-Chloranilin mit α -Nitroso- α - und β -Naphtol wird ein und derselbe Körper vom Schmelzpunkt 217—218° erhalten. Diese Verbindung gleicht dem Bromderivat im Aussehen und im Verhalten gegen Lösungsmittel. Sie entsteht ebenfalls aus Benzolazo- α -naphtol und *p*-Chloranilin.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	67.02	—	—	67.17 pCt.
H	3.6	—	—	3.56 »
Cl	17.8	17.97	18.05	18.06 »

Sehr bemerkenswerth ist, dass aus *p*-Chlorbenzolazo- α -naphtol und Anilin ein vollkommen chlorfreier Körper entsteht, der sich als identisch erwies mit Anilidonaphtochinonanil.

Wie man aus den geschilderten Verhältnissen ersieht, entsteht unter allen denjenigen Bedingungen, welche in der Benzolreihe zum Azophenin führen, in der Naphtalinreihe ein und dasselbe Anilidonaphtochinonanil. Das letztere ist also als das Azophenin des Naphtalins zu betrachten, durchaus analog der Bildung von Dianilidotoluchinonanil aus Nitroso-*o*-kresol und Anilin.

Constitution des Azophenins.

Der Zusammenhang des Azophenins mit dem Chinonanilid ist durch Ueberführung desselben in Anilidoäthoxybenzochinonanil und Anilidomethoxybenzochinonanil mit Sicherheit nachgewiesen. Der Process, welcher aus Nitrosophenol oder Nitrosodimethylanilin und ähnlichen Nitrosobasen zum Azophenin führt, ist genau der gleiche, wie der aus Chinon mit Anilin zum Chinonanilid und Dianilidochinonanil führende. Während bei der Chinonanilidbildung 1 Molekül Chinon in das neue Molekül eintritt und zwei andere als Hydrochinon sich finden, tritt bei der Einwirkung des Nitrosophenols oder Nitrosodimethylanilins auf Anilin 1 Molekül des Nitrosokörpers in die neue

Verbindung ein, während ein zweites Molekül als Amidophenol oder Amidodimethylanilin sich wieder findet. Hr. Otto N. Witt¹⁾ leugnet zwar die Antheilnahme des Nitrosophenols bei der Bildung des Azopheninmoleküles; da jedoch, wie oben geschildert, weder Dibromnitrosophenol noch Nitroso-*o*-kresol, noch sämtliche drei bekannten Nitrosopnaphtole die geringste Spur von Azophenin bilden, so ist die Ansicht von Witt, dass bei den Bildungsweisen des Azophenins aus Nitrosokörpern der letztere einfach sich wie ein Oxydationsmittel verhält und das Azophenin lediglich dem Anilin seine Entstehung verdanke, durch das Experiment definitiv beseitigt. Es soll damit keineswegs die Behauptung aufgestellt werden, dass Azophenin überhaupt nicht durch Oxydation von Anilin entstehen könne, da man bekanntlich auch bei der Fuchsinschmelze Induline erhält, welche letztere ja aus vorhergebildetem Azophenin entstanden sein können.

Was die Zusammensetzung des Azophenins anbetrifft, so hatten wir in der ersten Abhandlung die Formel $C_{36}H_{29}N_5$ in Uebereinstimmung mit Witt adoptirt und fanden dieselbe durch die Bildung von Monochlorazophenin und Tetrabromazophenin des weiteren bestätigt. Im Verlauf der Arbeit fanden wir jedoch, dass die gefundenen Zahlen für das Azophenin, Hydrazophenin, Oxyazophenin, Monochlorazophenin und Trichlorazophenin ebenso gut, und zum Theil noch besser, für die Zusammensetzung des Azophenins $C_{30}H_{24}N_4$ sprechen. Nur die für Tetrabromazophenin gefundenen Werthe stimmen besser für $C_{36}H_{25}Br_4N_5$ als für die Formel $C_{30}H_{21}Br_3N_4$.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_{36}H_{25}Br_4N_5$	$C_{30}H_{21}Br_3N_4$	(Massuo Ikuta)	
C	50.7	53.1	51.2	50.9 pCt.
H	2.9	3.0	3.3	3.4 »
N	8.2	8.2	8.1	— »
Br	37.9	35.4	37.87	37.6 »

Diese Abweichung der Zahlen für das gebromte Azophenin musste um so auffälliger erscheinen, als das nach der gleichen Methode dargestellte Chlorproduct mit der Formel $C_{36}H_{25}Cl_4N_5$ nicht vereinbar ist.

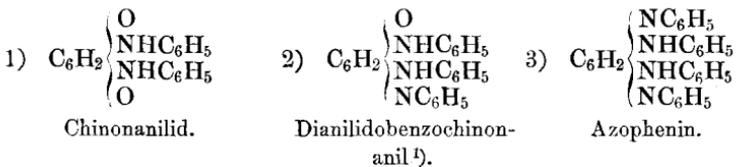
Dies führte zur Vermuthung, dass das sogenannte Tetrabromazophenin nicht ganz rein gewesen ist.

Wir wurden in dieser Vermuthung bestärkt, als wir das Tetrabromazophenin wiederholt darstellten und bei dem Product, trotzdem es immer schön krystallisirt war und immer demselben Schmelzpunkt zeigte, erheblich schwankende Zahlen erhielten.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2659.

Bei einer Darstellung erhielten wir 35.7 pCt. Brom, bei einer zweiten 37.4, 37.1, bei einer dritten gar 39.6 pCt. Brom. Alle Reinigungsmethoden, welche wir versuchten, um zu einem constant zusammengesetzten Product zu gelangen, scheiterten. Wir hoffen mit grossen Mengen Materials diesen Punkt aufzuklären.

Alle übrigen untersuchten Abkömmlinge des Azophenins drängen vielmehr zu der Ueberzeugung, dass das Azophenin die Zusammensetzung $C_{30}H_{24}N_4$ besitzt. Die intimen Beziehungen, die zweifellos zwischen dem Chinonanilid und dem Azophenin bestehen, geben der Vermuthung Raum, dass dieser Körper als Dianilidochinonanilid zu betrachten ist; man hat dann folgende Abkömmlinge des Chinons:



War diese Auffassung stichhaltig, so musste man erwarten, auch aus Chinonanilid Azophenin gewinnen zu können; dies ist in der That nach einigen Versuchen, welche Herr Dr. A. Blank angestellt hat, der Fall. Zunächst wurde constatirt, dass Chinonanilid beim Schmelzen mit salzsaurem Anilin und Anilin auf 170° Indulin bildet; unterbricht man den Versuch, nachdem die Schmelze anfängt blau zu werden, kocht dann zunächst mit verdünntem Alkohol, hierauf mit heissem Wasser aus, so giebt der Rückstand beim Auskochen mit absolutem Alkohol Krystalle von Azophenin, welches, durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, bei 241° schmolz und die für Azophenin so charakteristische Reaction mit Schwefelsäure, sowie die Fluorindinreaction gab.

Otto N. Witt hält das Azophenin für einen Azokörper, weil dasselbe mit Zinn und Salzsäure Anilin liefert. Dass diese Betrachtungsweise zum mindesten gewagt ist, ergibt sich aus unseren Versuchen, da das Azophenin auch durch concentrirte Säuren ohne Reduktionsmittel Anilin abspaltet. Herr Witt leugnet ferner die Anwesenheit von Imidogruppen im Azophenin, weil dasselbe beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat liefert; es ist zwar vollkommen richtig, dass Azophenin der Einwirkung von Essigsäureanhydrid einen grossen Widerstand entgegensetzt; erst bei 180° tritt Einwirkung ein; aber auch das Chinonanilid zeigt dieselbe Hartnäckigkeit gegenüber Essigsäureanhydrid; selbst beim Erhitzen auf 180° unter Druck reagirten Chinonanilid und das Anhydrid nicht miteinander.

¹⁾ Siehe Zincke und v. Hagen, diese Berichte XVIII, 787.

Trotzdem muss man nach den Versuchen von A. W. Hofmann und Zincke annehmen, dass das Chinonanilid zwei Imidogruppen enthält.

Wir bemerken noch, dass wir die Versuche über die Naphtochinonanilide nicht fortsetzen werden, da Hr. Zincke dies Gebiet mit so schönem Erfolge bearbeitet.

Auch bei dieser Untersuchung erfreuten wir uns wieder der ausgezeichneten Unterstützung des Herrn Dr. Sigmund Hegel.

118. Otto Fischer und Eduard Hepp: Paranitrosoanilin.

(Eingegangen am 28. Februar.)

Die Darstellung dieser Substanz ist bereits früher beschrieben (diese Berichte XX, 2477); wir wollen noch hinzufügen, dass die Ausbeute ca. 50 pCt. beträgt. Ebenso wurde bereits mitgeteilt, dass das Nitrosoanilin sich beim Kochen mit Natronlauge in Ammoniak und Nitrosophenolnatrium zersetzt. Die Salze der Nitrosobase mit Mineralsäuren lösen sich leicht in Wasser mit gelber Farbe.

In einer alkoholisch-ätherischen Lösung von Nitrosoanilin erzeugt salpetersaures Silber einen rothbraunen Niederschlag.

Natriumsalz. Analog dem *p*-Nitrosomonomethylanilin giebt auch das Nitrosoanilin eine Natriumverbindung. Wird dasselbe in Alkohol gelöst und zu der concentrirten Lösung eine Auflösung von 1 Molekül Aetznatron in absolutem Alkohol hinzugefügt, so schlägt die Farbe der Lösung sofort in dunkelgelb um und durch vorsichtigen Zusatz von Aether erhält man eine gelbe krystallinische Masse des Natriumsalzes. Dasselbe besitzt die Zusammensetzung:



	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	40.3	—	40 pCt.
H	5.5	—	5 »
Na	12.8	12.8	12.7 »

Dass die Verbindung wirklich Krystallwasser enthält, wurde auch durch die Thatsache bestätigt, dass vollkommen wasserfreies Natriumalkoholat die Verbindung nicht erzeugt, wohl aber auf Zusatz einiger Tropfen Wasser zu der alkoholischen Lösung.

p-Phenylendiamin. Reducirt man Nitrosoanilin mit Zinn und Salzsäure, so entsteht glatt *p*-Phenylendiamin vom Schmelzpunkt 140°.