

150. J. Fogh: Ueber das Dimethylanilen-Chinonimid
und dessen Sulfosäure.

(Eingegangen am 9. März.)

Durch Einwirkung von Chlorkalksolution auf eine salzsaure Lösung von *p*-Amidophenol gelang es R. Schmitt und P. Bennewitz eine Verbindung darzustellen, welche sich durch schweflige Säure glatt in *p*-Amidophenolsulfosäure umsetzte. Diese Reaction führte zu der Annahme, dass dieser neue Körper ein Bichlorazophenol sei. Später wies R. Hirsch nach, dass diese Verbindung als Chinonchlorimid aufzufassen ist¹⁾. Die eigenthümliche Umsetzung, welche das Chinonchlorimid durch schweflige Säure erleidet, veranlasste F. Raschig²⁾ der dabei resultirenden Säure die Constitution $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$ zu-

zuschreiben. Durch diese Annahme würde sich freilich die Bildung der Säure aus dem Chinonchlorimid in einfachster Weise erklären, jedoch sind die von den Entdeckern der Reaction zur Charakteristik der Säure festgestellten Daten damit nicht in Einklang zu bringen, sie beweisen vielmehr, dass die Säure als *p*-Amidophenolsulfosäure aufzufassen ist. Dahin gehört der Nachweis der Identität dieser Säure mit derjenigen, welche durch directes Sulfuriren des *p*-Amidophenols resultirt, als auch mit der bei der Reduction der Post'schen Nitrophenolsulfosäure entstehenden, ferner die Ueberführung der fraglichen Säure in eine Diazophenolsulfosäure, die andererseits durch Reduction in die Amidophenolsulfosäure zurückzuführen ist. Aus der Diazophenolsulfosäure lässt sich, wie kürzlich A. Kresse im hiesigen Laboratorium festgestellt hat, vermittelst Zinnchlorür in leichtester Weise Phenolhydrazinsulfosäure darstellen.

Um aber zu weiteren Belegen für die Constitution der Amidophenolsulfosäure zu gelangen, habe ich es unternommen aus ihr eine Chinonimidsulfosäure mittelst der Schmitt'schen Reaction darzustellen. Schon R. Hirsch³⁾ hat dahingehende Versuche angestellt, es gelang ihm aber nur bei der Einwirkung von Chlorkalksolution auf die wässrige *p*-Amidophenolsulfosäure eine Lösung zu erhalten, welche

¹⁾ Anmerkung. Zu dieser historischen Darlegung habe ich Hrn. Fogh bestimmt, damit in Zukunft Hr. Hirsch (cf. diese Berichte XX, 1573) sich nicht wieder veranlasst fühlt, wenn ich meine Reactionen durch meine Schüler weiter verfolgen lasse, seine völlig unangefochtenen Verdienste um die Constitution des Chinonchlorimids zu reclamiren. Dr. Schmitt.

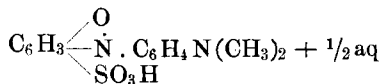
²⁾ Diese Berichte XX, 588.

³⁾ Diese Berichte XX, 1569.

ganz das Verhalten eines sulfurirten Chinonchlorimids zeigte, indem sie sowohl mit Phenolen als mit Dimethylanilin charakteristische Farbenreactionen gab. Die hierbei entstehenden Farbstoffe konnten jedoch ebensowenig wie die Chinonchlorimidsulfosäure selbst in Substanz abgeschieden werden. Wenn man die Chlorirung der Amidophenolsulfosäure anstatt mit Chlorkalk mit freiem Chlor in der folgenden Weise bewirkt, so gelingt es, zwar auch nicht die freie Sulfosäure, wohl aber ihr Einwirkungsproduct auf Dimethylanilin zu isoliren.

Amidophenolsulfosäure wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben und in denselben bei gewöhnlicher Temperatur Chlor eingeleitet. Die Flüssigkeit nimmt eine gelbe Farbe an, die suspendirten Theilchen verschwinden und es resultirt eine klare Lösung von goldgelber Farbe. Das überschüssige Chlor beseitigt man leicht und zweckentsprechend, indem man kleine Mengen von Amidophenolsulfosäure so lange der Flüssigkeit zufügt, als noch Lösung eintritt. Die filtrirte chlorfreie Flüssigkeit hält sich, namentlich in verdünntem Zustande mehrere Tage, wird aber bei weiterem Stehen braun und verharzt. Von Säuren wird sie nicht verändert, wohl aber sofort von Alkalien. Reductionsmittel regeneriren die *p*-Amidophenolsulfosäure.

Versetzt man diese Lösung mit soviel Dimethylanilin, als sich darin auflöst, so färbt sie sich blauviolett, und es scheiden sich nach einiger Zeit reichliche Mengen von bronzeglänzenden Flocken ab, welche aus mikroskopischen Nadeln bestehen. Abfiltrirt und im Vacuum getrocknet stellt der Körper ein bronzeglänzendes Pulver dar. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe; in heissem Alkohol ist es kaum, in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol garnicht löslich. Wässrige Alkalien nehmen es mit intensiv blauer Farbe auf; neutralisirt man die Lösung, so fällt der Farbstoff unverändert in Nadeln wieder aus. Diese Reaction wurde zur Reinigung benutzt. Die Verbrennung mit chromsaurem Blei ergab folgende Resultate, welche mit der Formel



übereinstimmen:

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{S} + \frac{1}{2} \text{aq}$. 53.33 pCt. Kohlenstoff und 4.76 pCt. Wasserstoff; gefunden wurden 53.13 pCt. Kohlenstoff und 5.12 pCt. Wasserstoff, bei einer weiteren Analyse 53.55 pCt. Kohlenstoff und 5.17 pCt. Wasserstoff.

Verdünnte Mineralsäuren entfärben die Verbindung beim Kochen. Reductionsmittel führen sie in einen farblosen Leukokörper über, dessen Isolirung bisher nicht gelungen ist, welcher aber in alkalischer Lösung Sauerstoff absorbirt unter Rückbildung des Farbstoffs. Dieselbe

Leukoverbindung scheint auch zu entstehen, wenn man den Farbstoff für sich auf 100° erhitzt.

Die mitgetheilten Thatsachen lassen keinen Zweifel, dass der Körper ebenso wie der schon früher von R. Schmitt und Andresen ¹⁾ aus Trichlorchinonchlorimid und Dimethylanilin erhaltene Farbstoff ein Derivat, und zwar eine Sulfosäure, des Dimethylanilen-Chinonimids



Das Dimethylanilen-Chinonimid, welches neuerdings auch als Phenolblau bezeichnet wurde, konnte nur auf Umwegen dargestellt werden, während seine directe Darstellung aus Chinonchlorimid und Dimethylanilin bisher vergebens versucht wurde ²⁾. Auf folgende Weise gelingt dieselbe.

50 g Dimethylanilin werden in einer concentrirten wässrigen Lösung von 50 g Oxalsäure gelöst und 30 g mit wenig Wasser angerührtes Chinonchlorimid eingetragen. Schüttelt man die Masse einige Zeit lang kräftig durch, so löst sich alles Chinonchlorimid unter Wärmeentwicklung in der sich blau färbenden Flüssigkeit auf. Nach erfolgter Lösung geht die blaue Farbe in eine grüne über, und die Flüssigkeit erstarrt zu einem dicken Brei von ausgeschiedenen grünen Flocken, welche abfiltrirt und gut ausgewaschen werden. Dieser grüne metallglänzende Körper ist das oxalsaure Salz des Farbstoffs; es konnte nicht zur Analyse rein dargestellt werden. Rührt man ihn mit einem Ueberschuss von kalter Natronlauge an, so erhält man das freie Dimethylanilen-Chinonimid $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \cdot \\ \diagdown \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ in blauen stark glänzenden Flocken, welche abfiltrirt und getrocknet ein schwarzes Pulver darstellen, das beim Reiben Kupferglanz annimmt. Im Vacuum getrocknet ergab dasselbe bei der Verbrennung Werthe, die einem wasserhaltigen Product zukommen:

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{ aq.}$ verlangt 71.5 pCt. Kohlenstoff und 6.39 pCt. Wasserstoff; gefunden wurden 71.65 pCt. Kohlenstoff und 6.09 pCt. Wasserstoff.

Nach vorsichtigem Trocknen bei 90° stimmten die bei der Analyse gefundenen Werthe auf die wasserfreie Verbindung; diese verlangt 74.34 pCt. Kohlenstoff und 6.19 pCt. Wasserstoff; gefunden wurden 73.9 pCt. Kohlenstoff und 6.05 pCt. Wasserstoff.

Die Eigenschaften des Körpers, seine Zersetzlichkeit durch verdünnte Mineralsäuren in der Hitze unter Bildung von Chinon, sowie

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 24, 435.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2855.

seine Fähigkeit bei der Reduction in einen farblosen Leukokörper überzugehen und aus demselben durch Sauerstoffabsorption in alkalischer Lösung regenerirt zu werden, beweisen einerseits seine Verwandtschaft mit dem oben beschriebenen sulfurirten Derivat, andererseits seine Identität mit dem von R. Möhlau¹⁾ durch eine Spaltung des Dimethylphenylengrüns erhaltenen Phenolblau.

Nachtrag.

Die ursprüngliche und bisher alleinige Darstellungsmethode des Chinonchlorimids nach R. Schmitt geht vom salzsauren *p*-Amidophenol aus; das Salz wird in der 50fachen Menge Wasser gelöst, angesäuert und mit Chlorkalksolution behandelt. Dieses Verfahren ist etwas umständlich einerseits, weil es nöthig ist, das salzsaure Amidophenol aus der Lösung seines Zinndoppelsalzes abzuscheiden, andererseits weil man nicht gut grössere Mengen auf einmal verarbeiten kann, da leicht Verharzungen eintreten. Diese Uebelstände lassen sich auf folgende Weise beseitigen, wodurch die Darstellung im höchsten Grade vereinfacht wird.

100 g *p*-Nitrophenol werden mit 130 g Zinn und 500—600 g concentrirter Salzsäure reducirt, die Lösung filtrirt und auf 1 l verdünnt. Diese Lösung wird portionenweise mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt, auf etwa + 5° abgekühlt und unter Umrühren mit starker Chlorkalklösung versetzt, bis Niederschlag und Flüssigkeit rein gelb erscheinen. Nach dem Auswaschen ist das Chinonchlorimid ohne weitere Reinigung zur Weiterverarbeitung geeignet. Die Ausbeute beträgt 70—80° der aus dem *p*-Nitrophenol berechneten. Die Reaction ist bei Einhaltung der angegebenen Verdünnung und Temperatur in jedem Maassstabe ausführbar.

Dresden. Organisch-chemisches Laboratorium des Prof. Schmitt
am Polytechnikum.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2914.