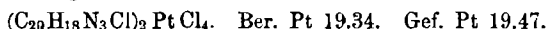


da ein solcher Körper nur ein einziges Aposafrafin liefern kann, Formel II.

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoff zur wässrigen Lösung des Chlorids als dunkelrothes krystallinisches Pulver, welches in kaltem Wasser merklich, in siedendem ziemlich leicht löslich ist. Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab folgenden Werth:



Das Acetylderivat entsteht leicht durch gelindes Erwärmen des mit  $\frac{1}{2}$  Molekül trockenem Natriumacetat versetzten Chlorids mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, wobei die anfangs fuchsinrothe Lösung langsam dunkelorange-farbig wird. Tritt keine Aenderung der Nuance mehr ein, so versetzt man mit viel Wasser, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt und salzt das Filtrat mit festem Kochsalz aus. Man erhält so das Chlorid des Acetylderivates in feinen rothbraunen Nadeln, welche abgesaugt und mit ganz wenig kaltem Wasser abgewaschen werden. Es löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol mit gelblich blutrother Farbe; die letztere Lösung fluorescirt schwach ziegelroth. Amine, d. h. Ammoniak, Anilin und Dimethylamin wirken in alkoholischer Lösung leicht substituierend unter Bildung von Tolu-safraaninderivaten. Auch dieses Verhalten befindet sich im Einklang mit der Theorie, da hier wegen der symmetrischen Structur des Körpers die gleichen Verhältnisse obwalten sollen wie beim Acetyl-aposafrafin, welches bekanntlich durch Amine glatt in Phenosafranin-derivate übergeführt wird.

Genf, 6. April 1898. Universitätslaboratorium.

#### 166. F. Kehrman:

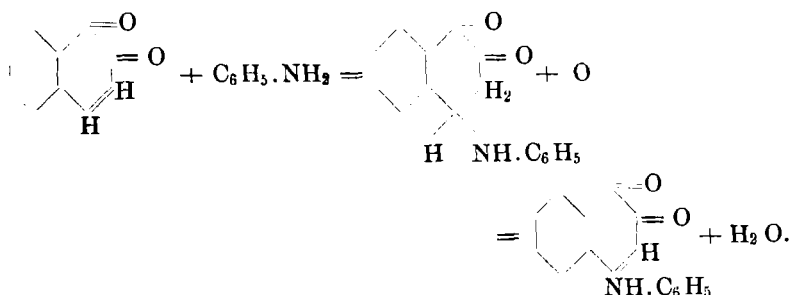
#### Ueber den Platzwechsel der orthochinoïden Doppel-Bindungen in den Azonium-Körpern und dessen Ursachen.

(Eingegangen am 14. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

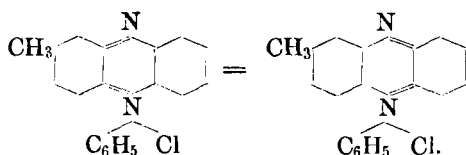
In der vorhergehenden, sowie in einigen früheren Veröffentlichungen sind eine Reihe von Thatsachen mitgetheilt, welche sich mit der Annahme, dass die Lage der chinoïden Doppelbindungen in den Azonium-Verbindungen unveränderlich sei, nicht in Einklang bringen lassen, sobald man andererseits daran festhält, dass die Substitutionswirkung der Aminbasen und der Alkalien sich unter allen Umständen nur auf den die chinoïde Atomgruppierung enthaltenden Kern, den wir in der Folge kurzweg chinoïden Kern nennen wollen, erstrecken könne.

Letztere Annahme findet nun aber eine sehr starke Stütze in dem Verhalten der Chinone selbst, welche durch Amine ganz ausschliesslich nur in demjenigen Kern substituiert werden, welcher der Träger der Chinon-Sauerstoffatome ist, gleichgültig ob Ortho- oder Para-Chinon.

Da die Chinone als Sauerstoff-Additionsproducte der Benzolderivate aufgefasst werden müssen, in deren Molekül gewisse Kernwasserstoffatome, ähnlich wie in den theilweise hydrierten Benzolderivaten, leicht beweglich geworden sind, so ist es klar, dass die Substituierbarkeit durch Amine als Folge der Chinonnatur eines aromatischen Gebildes erscheint, und sich nur auf solche Wasserstoffatome erstrecken kann, die sich in dem chinoiden Kern befinden, da nur diese durch die Addition in ihrer Bindungsart direct beeinflusst werden. Wahrscheinlich geht der Substitution durch Aminreste eine Addition an die Aethylenbindungen des Chinonkerns voraus, worauf dann Abspaltung von Wasserstoff durch Oxydation erfolgt, z. B.:



Halten wir demnach an der Annahme fest, dass auch in den Azoniumkörpern die Aminreste nur in den chinoiden Kern eintreten können, so sind wir, angesichts der in der Folge besprochenen Thatsachen, zu der weiteren Annahme genöthigt, dass in diesen Substanzen die chinoiden Bindungen unter Umständen den Platz wechseln, entsprechend dem folgenden Schema:



Wir wollen nun zunächst untersuchen, ob ein solcher Ortswechsel der chinoiden Bindungen a priori wahrscheinlich ist und welche Ursachen einen solchen zu veranlassen im Stande sein könnten. Da wir die Azoniumkörper als den Chinonen analog betrachten, so liegt es am nächsten, zuzusehen, ob von den Letzteren etwas Aehnliches

schon bekannt ist. Das ist nun wirklich der Fall, und zwar sind dieses die Gesetze, welche den Verlauf der gegenseitigen Oxydation und Reduction der Chinone und Hydrochinone beherrschen.

Die Oxydationskraft der Chinone, d. h. ihre Neigung unter Wasserstoffaufnahme in Hydrochinone überzugehen, ist bekanntlich um so grösser, je niedriger homolog und je negativer substituirt dieselben sind. Gerade umgekehrt wächst die Oxydirbarkeit der Hydrochinone sowohl mit der Molekülgrösse, wie mit der Anhäufung relativ positiver Substituenten im Molekül derselben. Daher kommt es denn, dass sich Hydrothymochinon mit Benzochinon zu Thymochinon und Hydrobenzochinon umsetzt<sup>1)</sup>, sowie nach einer Beobachtung von Graebe<sup>2)</sup> Tetrachlorhydrochinon von Trichlorchinon zu Chloranil oxydirt wird, indem Trichlorhydrochinon entsteht.

Oxyhydrochinone und Aminohydrochinone oxydiren sich häufig schon durch den Luftsauerstoff mit solcher Energie, dass ihre Darstellung in Folge davon Schwierigkeiten begegnet. Diese Hydrochinone werden jedoch häufig durch Acetylirung luftbeständig, weil der positive Charakter der Amino- und Hydroxyl-Gruppen dadurch abgeschwächt wird. So liefert das äusserst oxydable 4-Amino-1.2-Hydronaphtochinon ein luftbeständiges Acetaminoprodukt.

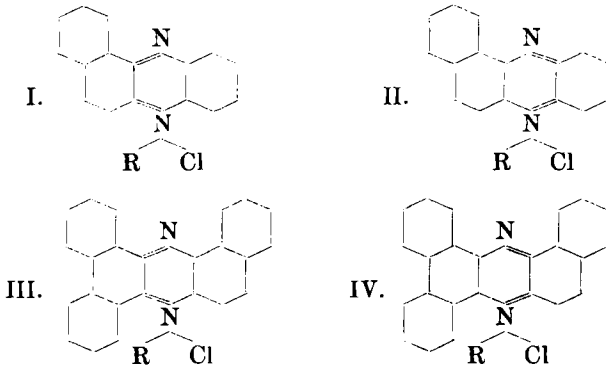
Während Brenzcatechin luftbeständig ist, oxydirt sich Hydro- $\beta$ -naphtochinon langsam und Hydrophenanthrenchinon rasch an der Luft zum entsprechenden Chinon. Diese Beispiele mögen genügen; dieselben könnten nach Belieben vermehrt werden, während mir keine Ausnahme von der Regel bekannt ist.

Es ist nun leicht einzusehen, dass die Wanderung der chinoiden Doppelbindungen in den Azoniumkörpern mit dem Vorgang der Oxydation eines Hydrochinons durch ein Chinon direct vergleichbar ist, indem sie als intramolekulare Oxydation aufgefasst werden kann. Wenn dem so ist, so müssen dieselben Gesetze, welche die gegenseitige Oxydation resp. Reduction der Chinone und Hydrochinone beherrschen, auch die Wanderung der chinoiden Bindungen in den Azoniumkörpern regeln. Thatsächlich lässt sich zeigen, dass die Lage der Doppelbindungen von der chemischen Natur der auf beiden Seiten der Azin-Stickstoffatome gelegenen Molekülhälften, welche unter einander im Verhältniss von Chinon zu Hydrochinon stehen, abhängig ist und dass ein Platzwechsel derselben immer von einer derartigen Aenderung der chemischen Natur der einen Hälfte begleitet ist, welche fände sie im System »Chinon-Hydrochinon« statt, auch dort einen Platzwechsel der Chinongruppe im gleichen Sinne hervorrufen würde. Die folgenden Beispiele mögen das Gesagte erläutern.

<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt 1898, I, 888.

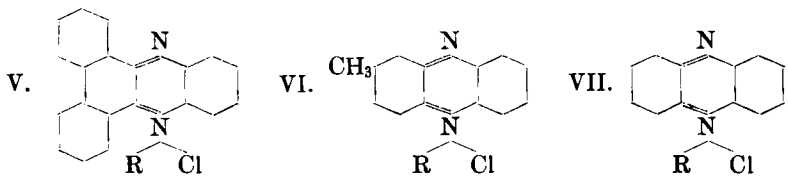
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 263, 22.

Aus der grösseren Oxydirbarkeit des Hydro- $\beta$ -naphtochinons im Vergleich mit Brenzcatechin folgt, dass im Naphtophenazonium die chinoïden Bindungen auf der Naphtalin-Seite liegen, dass dasselbe also nach Formel I und nicht nach Formel II constituirt ist.



Phenanthronaphtazonium entspricht Formel III und nicht Formel IV, weil Hydrophenanthrenchinon durch  $\beta$ -Naphtochinon oxydirt wird<sup>1)</sup>.

Beide Annahmen befinden sich im Einklange mit der Bildungsweise dieser Azoniumkörper aus  $\beta$ -Naphtochinon bezw. Phenanthrenchinon mit Phenyl-*o*-phenylendiamin bezw. Phenyl-*o*-naphtylendiamin, sodass ein Platzwechsel der chinoïden Bindungen hierbei nicht stattfinden wird. Aus ganz analogen Ueberlegungen ergeben sich für Phenanthrophenazonium, Toluphenazonium und Phenazonium die Formeln V, VI und VII:

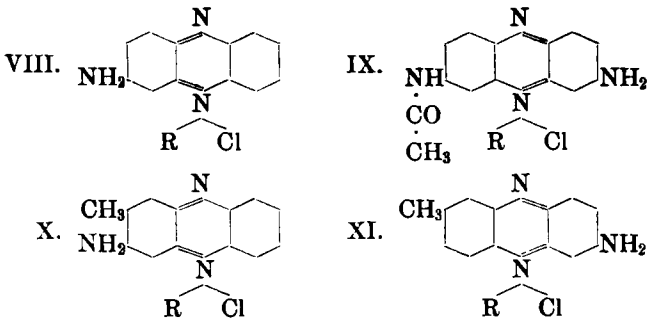


Untersuchen wir nun den Verlauf der Einwirkung von Aminbasen auf diese Azoniumkörper, indem wir mit dem einfachsten unter ihnen, dem Phenylphenazonium beginnen, so stossen wir auf die folgenden Thatsachen.

Phenylphenazonium<sup>2)</sup> wird durch Ammoniak in Parastellung zum Azinstickstoff substituiert, indem Aposafrafin entsteht, dem wir also die Formel VIII zuschreiben müssen. Anscheinend findet auch

<sup>1)</sup> Unveröffentlichte Beobachtung.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2317.



bei dieser Reaction ein Platzwechsel der chinoïden Bindungen nicht statt. Erhitzt man Aposafrafin mit Anilin<sup>1)</sup>, so wird ein zweites Wasserstoffatom des die Aminogruppe tragenden Kerns, nämlich das in Parastellung zum Azonium-Stickstoff stehende, durch den Anilinrest ersetzt. Auch dieses Verhalten steht im Einklang mit der Annahme, dass ein Platzwechsel der chinoïden Bindungen nicht stattfindet. Etwas Anderes tritt aber ein, wenn man die Aminogruppe des Aposafrafin durch Acetylirene neutralisirt. Behandelt man Acetylposafrafin mit Basen, z. B. mit Ammoniak<sup>2)</sup>, so wird der zweite Benzolkern angegriffen und in Parastellung zum Azinstickstoff substituiert. Das so entstehende Acetylphenosafrafin kann nur die Formel IX haben, weil Aminohydrochinone oxydabler sind, als Acetaminohydrochinone. Wir müssen daher hier einen Platzwechsel der chinoïden Bindungen zugeben; thun wir dieses nicht, so begreifen wir nicht, wieso denn überhaupt der anfangs nicht chinoïde Kern durch Amine substituierbar ist.

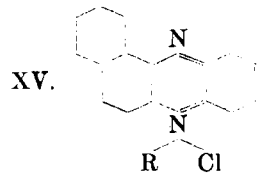
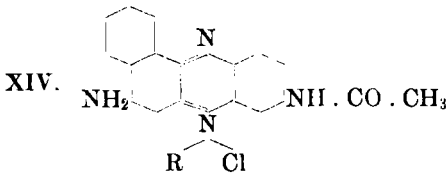
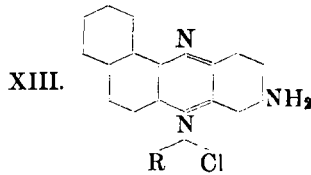
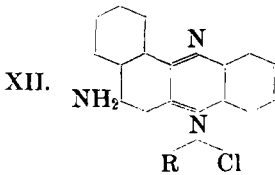
Das Verhalten des Phenyltoluphenazoniums gegen Ammoniak ist in der vorhergehenden Abhandlung besprochen. Wir haben gesehen, dass hierbei zwei isomere Toluaposafranine in sehr ungleichen Quantitäten entstehen, von denen das in grösserer Menge gebildete ohne Platzwechsel der chinoïden Bindungen zu Stande kommt, während das in kleinerer Menge entstehende einen solchen voraussetzt (Formel X und XI). Das Verhalten des Toluphenazoniums zeigt ganz deutlich, dass die Toluol-Hälfte des Moleküls die chinoïden Bindungen fester anzieht, als die Benzolhälfte, wenn auch noch nicht fest genug, um einen Platzwechsel derselben ganz zu verhindern. Letzteres tritt dagegen ein beim Naphtophenazonium<sup>3)</sup>; dasselbe wird durch Amine ausschliesslich im Naphtalinkern in Parastellung zum Azin-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1713.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 1565.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 2317.

stickstoff substituiert, indem Rosinduline (Formel XII) entstehen, während die Benzolseite garnicht angegriffen wird.



Auch die Acetylierung der Aminogruppe vermag hieran nichts zu ändern, da Acetylrosindulin gegen Amine ganz indifferent ist<sup>1)</sup>. Die Ursache ist die kräftige Anziehung der chinoiden Bindungen durch den amidirten Naphtalinkern des Moleküls, welche der Einwirkung der Amine auf die Benzolseite einen unüberwindlichen Widerstand entgegengesetzt. In einem interessanten Gegensatz zum Rosindulin steht das von Nietzki und Otto dargestellte Isomere desselben (Formel XIII). Dasselbe wird beim Erhitzen mit Anilin<sup>2)</sup> in der Benzolseite in Parastellung zum Azonium-Stickstoff substituiert, verhält sich also wie Aposafrafin, woraus man schliessen darf, dass sich in demselben die chinoiden Bindungen auf der Benzolseite befinden. A priori ist dieses zu erwarten, da Aminobrenzcatechin oxydabler ist, als Hydro- $\beta$ -naphtochinon. Behandelt man aber das Acetylderivat des Isorosindulins mit Aminen, z. B. mit Ammoniak, so wird auch hier die Naphtalinseite angegriffen, indem Naphtophenosafranin<sup>3)</sup> als Acetylderivat (Formel XIV) entsteht. Hierbei muss ein Platzwechsel der Doppelbindungen eintreten, da auch ein Aminohydro- $\beta$ -naphtochinon oxydabler sein wird, als Acetaminobrenzcatechin. Auch hierin stimmt dieses Isorosindulin mit dem Aposafrafin überein. Ferner entsteht aus Isorosindulin durch Entazotiren<sup>4)</sup> dasselbe Naphtophenazonium wie aus Rosindulin, was ebenfalls nur unter Voraussetzung einer Verlegung der chinoiden Bindungen in den Naphtalinkern begreiflich ist. Ein solches Verhalten ist aber vorauszusehen, da ein Naphtophenazonium der Formel XV entweder sehr labil, oder, was wahrscheinlicher ist, garnicht existenzfähig sein wird. Wir kommen nun zum Phenanthrophenazonium. Dasselbe kann in der Phenanthren-Seite durch Amine

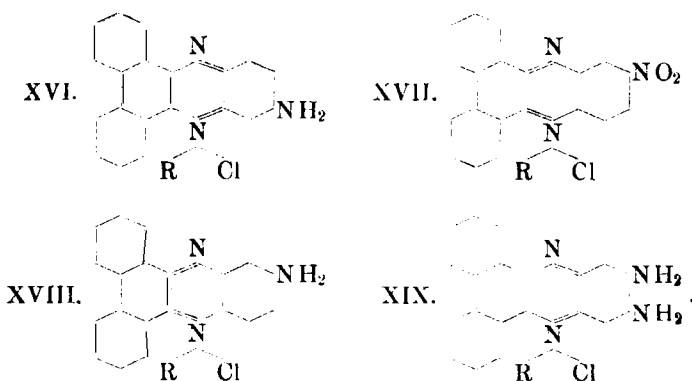
<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1567.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2757.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 1566.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 29, 2969.

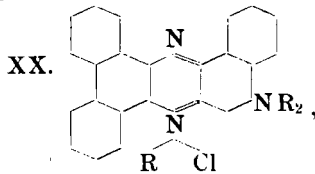
nicht substituiert werden, da hier keine ersetzbaren Wasserstoffatome im chinoiden Kern sind. Es wird aber gleichwohl durch Aminbasen substituiert<sup>1)</sup>, wenn auch nicht sehr leicht, und zwar wird dann die Parastellung zum Azinstickstoff im Benzolkern ersetzt (Formel XVI). Es muss demnach Platzwechsel der chinoiden Bindungen angenommen werden.



Nun ist die Thatsache sehr interessant, dass es gelingt, die Angreifbarkeit des Phenanthrophenazoniums auch im Benzolkern ganz aufzuheben, falls man in Letzteren in Stelle 2 eine Nitrogruppe einführt. Wie aus einer demnächst zu publicirenden Arbeit von Hrn. Stoffel hervorgeht, ist das Product der Formel XVII durch Amine nicht mehr substituierbar. Durch die Einführung der elektronegativen Nitrogruppe in den Benzolkern wird das Gleichgewicht der Anziehungen derart zu Gunsten der Phenantbren-Seite verschoben, dass<sup>8</sup> der Amidirung des Benzolkerns nunmehr ein unüberwindlicher Widerstand geleistet wird. Man kann hieraus den Schluss ziehen, dass eine Amidogruppe einen der Nitrogruppe entgegengesetzten Effect haben und die Substitution in der Benzol-Seite erleichtern müsse. Der Versuch hat hier eine glänzende Bestätigung der theoretischen Voraussicht ergeben, denn das dem Nitrokörper entsprechende Amidophenanthrophenazonium, Formel XVIII, wird durch Amine im Benzolkern substituiert, und zwar leichter, als Phenanthrophenazonium selbst, indem Körper der Formel XIX entstehen, in welcher wohl zweifellos die chinoiden Bindungen sich auf der Benzol-Seite befinden. Für das Phenanthronaphtazonium endlich lässt sich vorhersagen, dass es in der Naphtalin-Seite leichter durch Amine angreifbar sein müsse, als Phenanthrophenazonium in der Benzol-Seite. Dieses ist in der That

<sup>1)</sup> Patentanmeldung K 15 407, Kl. 22 b.

so, denn nach den Angaben der Patentanmeldung 107151<sup>1)</sup> entstehen die rosindulinartigen Farbstoffe der Formel XX:



mit grosser Leichtigkeit.

Man kann nun schliesslich die Frage aufwerfen, wieso denn überhaupt Substitution in einem Kern stattfinden kann, der vor Beginn der Reaction gar nicht chinoid gewesen ist, sondern dieses erst durch die Substitution wird. Die Antwort darauf ist nicht leicht. Man darf sich eben nicht vorstellen, dass eine absolute Fixirung der chinoïden Bindungen durch die jeweils begünstigte Molekülhälfte stattfindet, da dann gar keine Ursache zur Substitution des anderen Kerns vorhanden wäre, sondern man muss mehr oder weniger labile Gleichgewichtszustände annehmen, mit einer für jeden einzelnen Fall verschiedenen, aber diesen charakterisirenden Lage des Schwerpunktes. Man kann sich dann die Sache so vorstellen, wie sich Kekulé die Thatsache erklärte, dass es nicht zwei isomere Reihen von Ortho-Derivaten des Benzols giebt, indem er bekanntlich annahm, dass jedes Kohlenstoffatom des Benzolkerns mit jedem seiner beiden Nachbarn alternirend bald doppelt bald einfach in Bindung sei, also zwischen seinen Nachbarn oscillire. Was nach Kekulé dem Benzolkohlenstoff recht ist, könnte möglicherweise den beiden Azin-Stickstoff-Atomen billig sein.

Genf, 6. April 1898. Universitätslaboratorium.

### 167. A. Michaelis und K. Petou:

#### Ueber die Einwirkung von Phenyl- und Toly-Hydroxylamin auf aromatische Thionylamine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 19. April; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

E. Bamberger und E. Hindermann<sup>2)</sup> fanden, dass durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Phenylhydroxylamin Phenylsulfaminsäure und Anilinsulfonsäure entstehen, und E. v. Meyer und W. Bretschneider<sup>3)</sup> wiesen nach, dass die letztgenannte Säure die Orthoverbindung ist. Es schien uns danach nicht uninteressant zu

<sup>1)</sup> Patentanmeldung K 15 407, Kl. 22b. Verfahren zur Darstellung basischer rosindulinartiger Farbstoffe.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 654.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 654, Anmerkung 1, und W. Bretschneider, Inaugural-Dissertation Rostock (Dresden) 1897.