

Man erhielt so 1.5 g Methyl-isoxazol-dicarbon säure ester, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol im Schmelzpunkt 56—57° und allen übrigen Eigenschaften mit dem von uns früher ¹⁾ beschriebenen Präparat übereinstimmten, das wir durch Einwirkung von roter rauchender Salpetersäure auf β -Diacetbernsteinsäure ester dargestellt hatten.

Die Untersuchung der Nitroso-carbonsäure ester wird fortgesetzt.

Stuttgart, Laboratorinn für reine und pharmazeutische Chemie an der Kgl. Technischen Hochschule.

281. Richard Willstätter und Jean Piccard:

Über *meri*-Chinon-imine. III.

(XVIII. Mitteilung ²⁾ über Chinoide.)

[Aus dem Chem. Laboratorium des Schweizerischen Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 26. April 1909.)

Die Oxydationsprodukte der *p*-Diamine haben wir vor kurzem als *meri*-chinoide Additionsprodukte beschrieben, d. h. als teilweise chinoide Verbindungen mit homogener Verteilung des chinoiden Zustandes. Die *meri*-chinoiden Verbindungen, wie die Chinhydrone, sind mit Strukturformeln im engeren Sinne nicht zu verstehen, sondern ihre Bildung läßt sich nur mit der Partialvalenz der Komponenten erklären. Es wäre nicht zweckmäßig gewesen, die Wursterschen Salze in die eng begrenzte Gruppe der Chinhydrone hineinzuzwängen. Diese Salze unterscheiden sich nämlich von den Chinhydrone durch die Farberscheinungen, durch ihre Nichtdissoziation und durch das variable Verhältnis der Komponenten, und infolgedessen sind sie wohl konstitutionell nicht streng analog. Deshalb erschien es uns nützlich, die Eigenart der Gruppe zu beschreiben.

F. Kehrman ³⁾ wendet gegen unsere Definition der *meri*-chinoiden Verbindungen ein, daß sie die unzutreffende Vorstellung erwecke, »wie wenn mit dem neuen Namen auch eine neue Erkenntnis verknüpft wäre«, und er sowie W. Schlenk und A. Knorr ⁴⁾ machen

¹⁾ J. Schmidt und K. Th. Widmann, diese Berichte **41**, 1252 [1908].

²⁾ Fortsetzung der XV. und XVII. Mitteilung, diese Berichte **41**, 1458, **41**, 3245 [1908].

³⁾ Diese Berichte **41**, 2340 [1908].

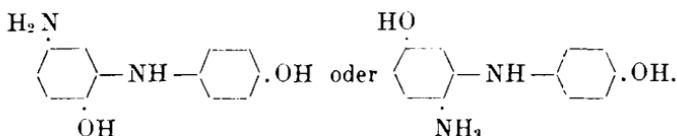
⁴⁾ Ann. d. Chem. **368**, 313 [1908/09].

dagegen geltend, daß zwischen den in Lösungen vollständig gespaltenen ¹⁾ Chinhydrone und den nicht dissoziierenden Wursterschen Farbstoffen Übergänge realisierbar seien. Wir meinen, daß man mit der Beschreibung von Übergängen nichts aussagt gegen die festgestellten Unterschiede zwischen den beiden extremen Typen: den teilweise chinoiden Verbindungen mit homogen verteiltem chinoidem Zustande (*meri*-Chinonimine) und mit nicht verteiltem chinoidem Zustand (Chinhydrone und Phenochinone).

Jedenfalls ist es interessant, Vermittelndes und Unterscheidendes zwischen beiden Arten teilweise chinoider Verbindungen kennen zu lernen und zu untersuchen, ob Übergänge bei den Aminophenolen auftreten.

p-Amino-phenol gibt nämlich mit Eisenchlorid eine schöne violette Färbung; es war zu prüfen, ob sie von einer intermolekular oder intramolekular *meri*-chinoiden Verbindung herrührt. Diese Farbreaktion des Amidophenols erinnert auf den ersten Blick an die Wursterschen Salze; sie verschwindet auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure ²⁾ und von Lauge. Daß Aminophenol glatt zu Chinon oxydiert werden kann, schien für die Bildung eines *meri*-Chinoides und gegen eine Kondensation bei der Oxydation zu sprechen.

Dennoch ist der bei vorsichtiger Oxydation in der Kälte entstehende, unbeständige, violette Farbstoff — wir haben ihn rein und schön krystallisiert dargestellt — bereits ein Kondensationsprodukt von der Formel $C_{12}H_{10}O_2N_2 \cdot HCl$, also das Salz eines Dimeren des Chinonmonoimins von anilindochinonartiger Konstitution. Seine Leukobase entspricht einer der beiden Formeln:



Mineralsäure spaltet aus dem Farbstoff kein Chinon ab. Bei der Oxydation liefert er weniger als sein halbes Gewicht Chinon. Dadurch erklärt es sich, daß die Ausbeute bei der Oxydation von Amidophenol zu Chinon erheblich von der Säurekonzentration abhängt; in verdünnt-saurer Lösung kann die Ausbeute infolge der Neigung zur Bildung von Kondensationsfarbstoffen beträchtlich sinken.

¹⁾ cfr. H. A. Torrey und H. Hardenbergh, Amer. Chem. Journ. **33**, 167 [1905].

²⁾ Und zwar, wie sich gezeigt hat, durch die Wirkung des gebildeten Ferrosalzes.

p-Amidophenol gibt also in wäßriger Lösung auch nicht vorübergehend ein *meri*-chinoides Derivat im engeren Sinne des Wortes, wie es wohl zu erwarten wäre, wenn man die Addition von Chinonen und von Chinoniminen an ihre Hydroverbindungen als ganz analog betrachten würde.

Bei der Oxydation von Aminen zu polymeren Chinoniminen haben wir nun folgende Arten der Kondensation beobachtet:

Bildung von Azofarbstoffen (*o*-Azoanilin, Diamino-azodiphenyl), von indaminartigen Ketten (Emeraldin, Anilinschwarz), von Anilidochinonen (Farbstoff aus Amidophenol) und von Azinen (Diamidphenazin).

Violetter Farbstoff aus Amidophenol, ($C_{12}H_{10}O_2N_2 \cdot HCl$).

Der Farbstoff läßt sich nur rein darstellen, wenn man auf gute Ausbeute verzichtet, indem ein Überschuß von Aminophenol angewendet und in nicht zu konzentrierter Lösung gearbeitet wird. Aus konzentrierter Lösung wird nämlich stets durch Eisenchlorid Aminophenolchlorhydrat ausgesalzen, das vom Farbstoff nicht mehr zu trennen ist. Die Oxydation muß rasch und bei niedriger Temperatur vorgenommen werden, da sonst viel braune Flocken auftreten. Überschüssige Mineralsäure verhindert diese Oxydation; wenn man aber die bei der Reduktion des Eisenchlorides gebildete Salzsäure mit Calciumcarbonat abstumpft, so steigt wohl die Ausbeute an violetterm Farbstoff auf das Drei- bis Vierfache der unten angegebenen, allein die Substanz ist viel weniger rein.

Die Lösung von 145 g Amidophenolchlorhydrat in 1200 ccm Wasser versetzen wir bei 0° unter Rühren innerhalb 10 Minuten tropfenweise mit der Hälfte der theoretisch berechneten Menge, nämlich 161 g sublimiertem Eisenchlorid, gelöst in 450 ccm Eis und Wasser. Die Flüssigkeit färbt sich sofort tief violett und läßt bald den Farbstoff auskristallisieren. 5—10 Minuten nach dem Eintragen des Oxydationsmittels wird der Farbstoff abgesaugt, mit 10 ccm Eiswasser, dann mit viel gesättigter Kochsalzlösung von —20° und nochmals mit etwas Wasser nachgewaschen. Die Ausbeute beträgt 15 bis 18.6 g, das sind 12—15% der Theorie. Das Oxydationsprodukt besteht aus Aggregaten von kleinen, büschelig an einander gelegten schwarzen Prismen; der Strich ist grau bis schwarz, beim Verreiben auf dem Uhrglas ist die Farbe blau mit rotem Metallglanz.

Das Farbsalz ist ziemlich schwer löslich in Wasser, Alkohol und Holzgeist, aber diese Lösungen sind so unbeständig, daß es sich aus diesen Solvenzien nicht unzersetzt umkristallisieren läßt. Dagegen gelingt mit besonderen Maßnahmen das Umkristallisieren aus verdünnter Säure:

Wir tragen 4 g Rohprodukt zusammen mit Glasperlen in 200 ccm siedende 2-n. Salzsäure ein, schütteln 10 Sekunden lang heftig durch und saugen, was keine Minute dauern darf, durch einen Trichter mit Glaswolle und einer oberen Schicht von Asbest, in einen großen silbernen Becher, welcher mit einer Kältemischung von -20° umgeben ist. Sobald die Flüssigkeit auf -10° abgekühlt ist, wird die Krystallisation abgesaugt und mit gekühlter Salzsäure, zum Schluß mit Wasser gewaschen. Das Farbsalz wird im Vakuum getrocknet. Ausbeute 2.4 g. Es bildet schöne, undurchsichtige, kupferglänzende Prismen, aber es weist unter dem Mikroskop noch eine deutliche Beimischung brauner Flocken auf.

Vollkommen rein erhält man den violetten Farbstoff aus dem wiederholt umkrystallisierten Chlorhydrat seiner Leukoverbindung, da sich diese zum Unterschied von Aminophenol bei Gegenwart von überschüssiger Säure durch Eisenchlorid oxydieren läßt und der Farbstoff nur in saurer Lösung beständig ist. Unter ständigem Einleiten von Kohlensäure lösen wir 2 g Leukobischlorhydrat in 40 ccm 2-n. Salzsäure bei 0° und lassen 4 g krystallisiertes Eisenchlorid, in 10 ccm 2 n. Salzsäure gelöst, zutropfen. Vor dem Absaugen kühlen wir auf -10° ab. Das Präparat für die Analyse wird mit gekühlter Salzsäure gewaschen und im Vakuum bis zur Konstanz getrocknet. Ausbeute 1.4 g (81 % der Theorie).

0.1862 g Sbst.: 0.3880 g CO_2 , 0.0729 g H_2O . — 0.2082 g Sbst.: 21.75 ccm N (17° , 716 mm). — 0.1544 g Sbst.: 0.0870 g AgCl (nach Carius).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. C 57.47, H 4.43, N 11.18, Cl 14.15.

Gef. » 56.83, » 4.38, » 11.35, » 13.93.

Der Farbstoff gibt Lösungen von violetter Farbe, die weder von Säure, noch von sehr viel Wasser entfärbt werden.

In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich braun; schon beim Verdünnen mit sehr wenig Wasser kommt die violette Farbe wieder zum Vorschein. Hingegen wird die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure beim Erhitzen tiefblau, und nun entfärbt sie sich schon bei Zusatz von wenig Wasser. Auch durch verdünnte Lauge wird der Farbstoff sofort zersetzt. Aus der entstehenden roten Lösung fällt Säure einen dunkelbraunen Niederschlag, der in seinen Reaktionen mit dem Oxydationsprodukt $(\text{C}_6\text{H}_5\text{ON})_x$ übereinstimmt, das E. v. Baudrowski¹⁾ aus Amidophenol mit Sauerstoff bei Abwesenheit von Säure erhalten hat. Das umgewandelte Produkt löst sich nämlich in konzentrierter Säure tiefblau und wird von wenig Wasser braun gefällt. Gleiche Reaktionen und ebenso geringe Basizität zeigen die

¹⁾ Monatshefte für Chemie **10**, 127 [1889].

braunen Flocken, die sich dem violetten Farbstoff bei der beschriebenen Darstellung aus Aminophenol und bei der Zersetzung seiner Lösungen so leicht beimischen.

Titration: Reduktionsmittel $\frac{1}{25}$ -n. TiCl_3). Da der Farbstoff nach dem Trocknen sich nicht leicht ohne Zersetzung in Lösung bringen läßt, haben wir ihn so lange mit der Titanlösung versetzt, bis auch nach weiterem Warten die violette Farbe nicht wieder zum Vorschein kommt. Die Substanz wurde mit Glasperlen in 50 ccm 2-n. Salzsäure gegeben und im Becherglas unter Einleiten von Kohlensäure mit der Turbine kräftig gerührt, dabei ließen wir das Titantrichlorid in dem Maße zutropfen, als das Farbsalz in Lösung ging. Bei allen unreinen Präparaten bleibt nach dem Verschwinden der violetten Farbe eine starke Braunfärbung, die zur Entfärbung (gelblich) weitere 2--10 % des angewandten Reduktionsmittels erfordern würde. Bei dem reinen Farbstoff aus Leukosalz ist die braune Phase nur geringfügig.

Präparat	angewandte Substanz	TiCl_3 $\frac{1}{25}$ -n.	Wasserstoff- äquivalent (berechnet 125)	Prozentgehalt an Farbstoff
Rohprodukt	0.0549	8.8	156	80.2
»	0.0860	14.2	151	82.6
»	0.0905	15.3	148	84.5
Kryst. Produkt	0.0710	12.4	143	87.5
»	0.0533	9.5	140	89.4
Produkt aus Leukosalz	0.0746	14.6	128	97.7

Leukobase $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ (Amino-dioxy-diphenylamin).

Das Farbsalz wird durch Zinnchlorür in der Kälte langsam, heiß fast momentan reduziert. 20 g vom Rohprodukt wurden zusammen mit Glasperlen in die heiße Lösung von 20 g kryst. Zinnchlorür in 75 ccm konzentrierter Salzsäure eingetragen und damit geschüttelt. Das farblose Chlorhydrat beginnt schon in der Wärme auszukristallisieren; um die Ausscheidung zu vervollständigen, sättigt man mit Chlorwasserstoff bei 0° und kühlt vor dem Filtrieren auf -20° ab. Zur Reinigung wird das Salz in 10 Teilen verdünnter Salzsäure bei Zimmertemperatur gelöst, von einem sehr fein verteilten grünen Oxydationsprodukt abfiltriert und bei tiefer Temperatur mit Chlorwasserstoff ausgefällt. Aus wiederholt umkristallisiertem Chlorhydrat wird unter Luftabschluß zweckmäßig in verdünnter Lösung mit Natriumsulfid die Leukobase freigemacht. Sie scheidet sich dann in dendritischen Aggregaten schön krystallisiert ab. Die Konstitutionsannahme der Leukoverbindung gründet sich auf die Elementaranalyse der Base und namentlich ihres Bis-chlorhydrates.

) Nach E. Knecht, diese Berichte **36**, 166 [1903]; E. Knecht und E. Hibbert, diese Berichte **37**, 1549 [1904] und **38**, 3318 [1905].

0.1606 g Sbst.: 0.3900 g CO₂, 0.0781 g H₂O. — 0.1586 g Sbst.: 0.3847 g CO₂, 0.0780 g H₂O. — 0.1645 g Sbst.: 19.9 ccm N (16.7°, 715 mm).

C₁₂H₁₂O₂N₂. Ber. C 66.63, H 5.60, N 12.96.
Gef. » 66.23, 66.15, » 5.44, 5.50, » 13.14.

Die Base schmilzt bei 202—203° (korr.); sie ist in Alkohol ziemlich leicht, in Aceton äußerst leicht löslich, in Äther, Benzol, Chloroform unlöslich; in Säuren, Alkalien und Soda löst sie sich leicht; die alkalische Lösung färbt sich sofort rot.

Monochlorhydrat: Beim Auflösen des Bischlorhydrates in wenig Wasser krystallisiert das einfach-salzsäure Salz in schönen Prismen aus; es erfordert gegen 10 Teile Wasser zum Lösen, in Alkohol löst es sich sehr leicht.

0.2008 g Sbst.: 0.1115 g AgCl (nach Carius).

C₁₂H₁₃O₂N₂Cl. Ber. Cl 13.71. Gef. Cl 14.04.

Bis-chlorhydrat. In Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer lösliche Prismen, die an der Luft und im Vakuumexsiccator beständig sind. Schmelzpunkt nach vorangehender Dunkelfärbung bei ca. 238° unter Zersetzung.

0.1622 g Sbst.: 0.2961 g CO₂, 0.0698 g H₂O. — 0.2961 g Sbst.: 26.6 ccm N (17°, 711 mm). — 0.1373 g Sbst.: 0.1364 g AgCl (nach Carius).

C₁₂H₁₄O₂N₂Cl₂. Ber. C 49.82, H 4.88, N 9.69, Cl 24.54.
Gef. » 49.79, » 4.81, » 9.70, » 24.57.

Die Lösung des Salzes oxydiert sich leicht und scheidet einen feinen, grünen Niederschlag aus, der sich zu einer anderen Leukoverbindung reduzieren läßt. Eisenchlorid oxydiert das Leukobischlorhydrat auch bei Gegenwart von Mineralsäure zum violetten Farbstoff und zwar mit viel größerer Geschwindigkeit als Aminophenol; im Gegensatz zur Oxydation des Aminophenols ist hier die Geschwindigkeit der Oxydation unabhängig von der Konzentration der Lösung.

Das Leuko-bischlorhydrat gibt mit Bichromat einen schwarzen Niederschlag; mit Bichromat und Schwefelsäure wird es zuerst zum violetten, dann unter Auftreten von Chinongeruch zu einem schön roten Farbstoff oxydiert. Der letztere liefert eine neue Leukobase, die ohne blaue Zwischenstufe zu Rot oxydiert wird.

Oxydation der Leukobase zu Benzochinon.

Die Leukoverbindung und der violette Farbstoff liefern, wie ihre Formeln es verlangen, bei der Oxydation mit Bichromsäure nur mit dem halben Molekül Benzochinon. Die Oxydation wurde durch 24-stündiges Einwirken von überschüssigem Bichromat in der Kälte ausgeführt und zwar Versuch 1) in 10-prozentiger, Versuch 2) in 25-prozentiger Schwefelsäure. Die Ausbeute an Benzochinon haben wir nach dem Extrahieren mit Äther jodometrisch bestimmt.

Leukobase	¹ / ₁₀ -n. Thiosulfat	Gefund. Chinon	in Prozenten
1) 0.2633	21.4	0.1156	44
2) 0.2480	17.9	0.0965	39