

Wird das salzsaure Salz mit wenig Wasser übergossen, so löst es sich und scheidet sofort die freie Verbindung in hellgelben Nadeln aus. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigäther und Eisessig, kaum löslich in Ligroin und krystallisiert aus heißem Toluol in gelben Stäbchen, welche bei 155° unter Rotfärbung schmelzen. Von heißem Wasser wird die Substanz mit roter Farbe aufgenommen, ebenso von Sodalösung. Eisenchlorid färbt die Lösung grün.

0.1007 g Sbst.: 0.1228 g CO₂, 0.0145 g H₂O. — 0.1111 g Sbst.: 12.35 cem N (17°, 747 mm). — 0.1025 g Sbst.: 0.0667 g AgCl.

C₈H₇O₃N₂Cl. Ber. C 32.95, H 1.37, N 12.81, Cl 16.25.

Gef. • 33.25, • 1.60, • 12.86, • 16.09.

Die 1-prozentige Färbung auf chromgebeizter Wolle ist klarer und gelber als die des Nitrosamins; auch auf Baumwollbeizen wurden lebhaft gelbe bis dunkelbraune Töne erzielt. Am intensivsten ist der Eisenlack, dann folgen Yttrium, Blei, Thallium und Chrom, schwächer Thorium, Cer, Zirkonium, Aluminium, sowie einige andere Beizen.

410. Richard Willstätter und Rikō Majima:

Zur Kenntnis der Oxydation von Anilin.

[XXIII. Mitteilung über Chinoide.]

(Eingegangen am 15. August 1910.)

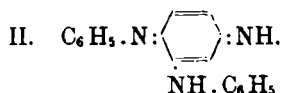
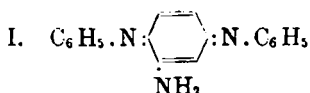
Bei der Oxydation von Anilin in stark saurer Lösung mit Dichromsäure oder Perschwefelsäure erfolgt die Bildung von Anilinschwarz ausschließlich durch *para*-Kondensation. In schwach saurer Lösung findet glatte Kondensation von Anilin in *para*-Stellung nur unter der Wirkung gewisser Katalysatoren statt, nämlich bei der Bildung von Chloratschwarz und von Oxydationsschwarz nach Green. Unter anderen Bedingungen aber, nämlich ohne die spezifischen Katalysatoren für Schwarz, entstehen gerade in schwach saurer Lösung durch *ortho*-Kondensation Anilinochinone. Wir haben mehrere solche Oxydationen von Anilin zu untersuchen begonnen, die für die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von den Bedingungen Interesse bieten, und wir veröffentlichen einige Ergebnisse, da wir aus äußeren Gründen die Arbeit nicht gemeinsam fortsetzen können¹⁾.

Bisher sind nur wenige Oxydationen von Anilin zu Anilinochinonen bekannt. Zum ersten Mal hat E. Schunck²⁾ einen solchen

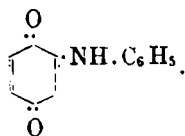
¹⁾ Hr. Dr. Majima wird unsere Untersuchung fortsetzen. Willstätter.

²⁾ Annals of Botany, III, Nr. IX, 65, 104 [1889].

Gang der Oxydation beobachtet, als er die Blätter lebender Pflanzen mit Anilin bestrich. Dabei entstand Dianilino-chinon-monoanil, das E. Schunck und G. Brebner¹⁾, sowie E. Schunck und L. Marchlewski²⁾ auch durch Oxydation von Anilin in schwach saurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd oder Ozon erhielten. Das Dianilino-chinon-dianil entsteht nach E. Ch. Szarvasy³⁾ neben Indulinen bei der Elektrolyse einer Lösung von Anilin mit Anilinsalz. E. Börnstein⁴⁾ erhielt das Azophenin aus (»neutralen«) Anilinsalzlösungen bei der Einwirkung von Bleisuperoxyd oder Braunstein zusammen mit einem Chinonimin von der Zusammensetzung $C_{16}H_{15}N_3$. Dieses neue Oxydationsprodukt betrachtete Börnstein als Aminodiphenylchinondiimin (Formel I); seine Beobachtungen scheinen uns aber eher für die Formel (II) eines Anilino-phenyl-chinondiimins zu sprechen:



Ein neues Beispiel für die *ortho*-Kondensation des Anilins bietet uns die Oxydation mit Eisenchlorid. Sie tritt in ziemlich verdünnt-mineralsaurer Lösung ein und verläuft am glattesten bei gelinder Wärme. Dabei entsteht nicht, wie bisher angenommen wurde, einfach Anilinschwarz, sondern im Gemisch mit diesem viel Dianilino-chinon. Diese oft untersuchte Verbindung zeigt bei der Reduktion ein bemerkenswertes Verhalten. Sie spaltet dabei ein Molekül Anilin ab und liefert Anilino-hydrochinon, die Leukoverbindung des bis jetzt unbekanntes Anilino-chinons:



Dieser einfachste Vertreter der Gruppe von Anilinochinonen bietet hinsichtlich seiner Farberscheinungen Interesse; er gibt schön rote Lösungen und ist viel intensiver gefärbt als die komplizierteren Anilinochinone.

Als ein Anilinochinon erweist sich auch das orangefarbige Oxydationsprodukt des Anilins, dessen Bildung aus neutral gehaltener

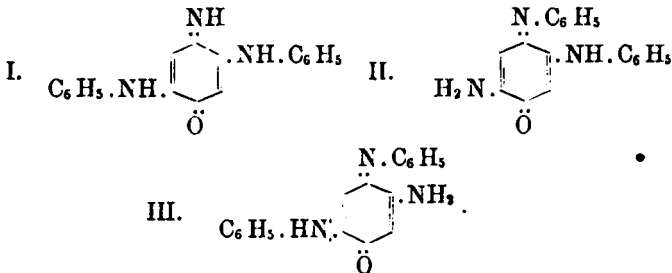
¹⁾ Annals of Botany, VI, Nr. XXII, 167 [1892].

²⁾ Diese Berichte 25, 3574 [1892].

³⁾ Journ. Chem. Soc. 77, 207 [1900].

⁴⁾ Diese Berichte 34, 1268 [1901].

Anilinlösung H. Caro¹⁾ als charakteristische Reaktion der Persulfate beschrieben hat. Seine Zusammensetzung ist $C_{12}H_{11}ON_3$; da es mit Anilin leicht unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von Dianilinochinon-monoanil reagiert, wird seine Konstitution durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt, von der wir die des Dianilinochinon-monoimins (I) für die wahrscheinlichste halten:



Oxydation mit Eisenchlorid.

Anilin gibt in konzentriert-salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid eine in gelben Prismen krystallisierende Verbindung. Bei Gegenwart von überschüssiger, nicht zu konzentrierter Mineralsäure wird Anilin vom Ferriion langsam oxydiert. In 25-prozentiger Schwefelsäure erfolgt die Einwirkung noch außerordentlich langsam, in verdünnter, zweckmäßig 6-prozentiger Schwefelsäure weit rascher, in noch verdünnterer Säure (3-prozentig) wieder etwas langsamer. Der Niederschlag besteht in allen Fällen in der Hauptsache aus einem Gemisch von Anilinschwarz und Dianilinochinon.

Unter den Bedingungen der Darstellung von Bichromatschwarz nach Willstätter und Dorogi, nämlich in 550 ccm 25-prozentiger Schwefelsäure, gaben bei Zimmertemperatur 18.6 g Anilin mit 20.3 g ($\frac{3}{16}$ At. O) und 40.6 g $FeCl_3$ ($\frac{5}{8}$ At. O) in 3 Tagen 0.35 und 0.59 g, mit 81.2 g $FeCl_3$ ($\frac{3}{4}$ At. O) in ca. 16 Stunden 0.13 g Oxydationsprodukt. Die Filtrate lieferten nach dem Verdünnen viel größere Ausbeuten.

Wir versetzten 9.3 g Anilin in 550 ccm 6-prozentiger Schwefelsäure mit der ganz konzentrierten Lösung von 81 g wasserfreiem Eisenchlorid ($2\frac{1}{2}$ At. O). Nach einigen Minuten färbte sich die Flüssigkeit blaugrün und begann Emeraldinflocken auszuscheiden, die mit dunklen Krystallen durchsetzt waren. Die Reaktion verlief am besten bei 30°; bei höherer Temperatur trat Chinon auf, ohne daß die Ausbeute an Dianilinochinon zunahm. Nach 48 Stunden vermehrte sich der Niederschlag nicht weiter. Die abfiltrierte und ausgewaschene Fällung wurde noch feucht mit heißem Ammoniak be-

¹⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 11, 845 [1898]; Chem. Zentralbl. 1899, II, 190.

handelt und dann das blauschwarze Produkt getrocknet (Ausbeute 6.9 g). Aus dem Gemisch kann man das Dianilino-chinon entweder direkt im Vakuum heraussublimieren (reines Anilinschwarz gibt kein Sublimat), oder man kann es im Extraktionsapparat mit siedendem Chloroform ausziehen. Zweckmäßiger geschieht die Isolierung durch Auskochen des Rohproduktes mit Nitrobenzol und Sublimieren der beim Erkalten ausgeschiedenen, braunen, krystallinischen Substanz unter ca. 15 mm Druck im Kohlensäurestrom. Der Apparat von Kempf war dabei nicht anzuwenden, da die Substanz gar nicht weit sublimiert; wir erhitzen sie im Schiffchen in einem weiten Verbrennungsrohre. Die Ausbeute an Sublimat betrug 1.5 g. Zur Reinigung für die Analyse wurde es mit Chloroform gewaschen und aus Anilin umkrystallisiert.

Das Oxydationsprodukt zeigte, obwohl es mit dem Dianilino-chinon von A. W. Hofmann ¹⁾ völlig übereinstimmte, einen etwas zu hohen Stickstoffgehalt, während uns ein Vergleichspräparat aus Chinon und Anilin den genauen Wert ergab.

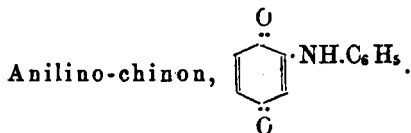
0.1148 g Sbst.: 0.3122 g CO₂, 0.0480 g H₂O. — 0.1144 g Sbst.: 10.95 ccm N (18°, 713 mm). — 0.1550 g Sbst.: 14.97 ccm N (17.5°, 698 mm). — 0.1037 g Sbst.: 9.95 ccm N (20°, 706 mm).

C₁₈H₁₄O₂N₂. Ber. C 74.45, H 4.86, N 9.66.

Gef. » 74.16, » 4.68, » 10.52, 10.43, 10.38.

Dianilino-chinon ist nur in heißem Anilin und Nitrobenzol leicht löslich, in den gewöhnlichen Solvenzien fast unlöslich. Es krystallisiert in rhombenförmigen Blättchen mit abgestumpften Ecken. Die Krystalle sind in der Durchsicht gelb, sie reflektieren lebhaft violett-braunes Licht. In konzentrierter Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe löslich, beim Verdünnen fallen gelbe Flocken aus. Schmp. 345° (unkorr.).

Dianilino-chinon ist gegen Bleisuperoxyd und Schwefelsäure äußerst beständig, es gibt fast kein Chinon (0.2 g bei 8° 2 Stunden geschüttelt und 2 Tage im Eisschrank aufbewahrt, gaben 2 mg Chinon); das beim Extrahieren mit Chloroform hinterbleibende Anilinschwarz gibt bei gleicher Behandlung reichlich Chinon.



Dianilino-chinon gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure zuerst das unlösliche Chlorhydrat von Dianilino-hydrochinon, das sich

¹⁾ Proc. Roy. Soc. 13, 4 [1863]; Jahresber. 1863, 415.

leicht zum Ausgangsprodukt oxydiert. Bei weiterer Einwirkung des Reduktionsmittels in der Wärme wird allmählich Anilin abgespalten und das Monoanilino-hydrochinon gebildet. Das Chlorhydrat desselben, das nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Einengen im Vakuum auskrystallisiert, ist leicht löslich und wird durch Wasser hydrolytisch gespalten, so daß es die freie Leukobase als krystallinisch erstarrendes Öl abscheidet.

Unter genau ermittelten Bedingungen der Oxydation gibt das Chlorhydrat von Anilino-hydrochinon beinahe glatt Anilino-chinon. Wir ließen die Lösung von 1 g Leukoverbindung in 60 ccm *n*-Salzsäure tropfenweise unter Rühren in 150 ccm $\frac{1}{10}$ -FeCl₃ einfließen. Dabei scheidet sich sofort ein schöner, purpurbrauner, krystallinischer Niederschlag aus. Er ist nur wenig verunreinigt von einer gegen Eisenchlorid beständigen schwarzen Substanz, die als Hauptprodukt auftritt, sobald man umgekehrt zum Hydrochinon das Eisenchlorid zufügt. Durch Aufnehmen in wenig Chloroform läßt sich das getrocknete Oxydationsprodukt von der schwarzen Beimischung, die darin unlöslich ist, befreien. Endlich krystallisierten wir das Anilino-chinon aus Gasolin (vom Sdp. 90—100°) um, worin es heiß beträchtlich, kalt recht schwer löslich ist. Leicht löslich ist es in den Alkoholen, Aceton, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Äther, nicht löslich in niedrig siedendem Petroläther. Beim Kochen in alkoholischen Lösungen oder mit Wasser erleidet die Substanz Zersetzung.

Anilino-chinon krystallisiert in scharf ausgebildeten, rhombenförmigen Täfelchen, die bronzebraune Farbe mit pyritähnlichem Glanze und in der Durchsicht braunstichig gelbe Farbe zeigen. Das Pulver ist dunkelbordeauxfarbig, beim Reiben metallglänzend. Die Lösungen sind schön und intensiv rot, zugleich violett und etwas braunstichig gefärbt, während Dianilino-chinon nur braune Lösungen gibt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Anilino-chinon leicht mit rotvioletter Farbe. Es schmilzt bei 117—118°, kurz vorher erweichend; es ist nicht sublimierbar.

0.1006 g Sbst.: 0.2688 g CO₂, 0.0416 g H₂O. — 0.1008 g Sbst.: 0.2689 g CO₂, 0.0418 g H₂O. — 0.1097 g Sbst.: 7.2 ccm N (19°, 712 mm). — 0.1017 g Sbst.: 6.6 ccm N (19°, 706 mm).

C₁₂H₉O₂N. Ber. C 72.36; H 4.52, N 7.03.

Gef. > 72.86, 72.86, > 4.63, 4.63, > 7.20, 7.00.

Mol.-Gew.-Bestimmung ebullioskopisch in Chloroform (K = 36). 30.0 g Chloroform, 0.3204-g Sbst.; $c = 0.185^\circ$. — 34.1 g Chloroform, 0.6156 g Sbst.; $c = 0.305^\circ$.

C₁₂H₉O₂N. Mol.-Gew. Ber. 199. Gef. 209, 217.

Anilino-chinon reagiert beim Erhitzen mit Anilin schnell unter Abscheidung von Dianilino-chinon, das durch den Schmp. 345° und

die Analyse identifiziert wurde. Gegen schweflige Säure ist Anilino-chinon beständig, von Zinkstaub und Eisessig wird es zum entsprechenden Dioxydiphenylamin reduziert. Mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure gibt Anilino-chinon in der Kälte nur spurenweise, beim Verdünnen und Erwärmen recht deutlich Chinon.

Oxydation mit Persulfat.

Wir führten die Oxydation von Anilin in neutraler Lösung nach den Angaben von H. Caro aus, indem wir z. B. 400 ccm zwei-prozentiges Anilinwasser mit der gesättigten Lösung von 16 g Kaliumpersulfat versetzten und mit 5 g gefälltem Calciumcarbonat schüttelten. Nach einer Stunde filtrierten wir den orangebraunen Niederschlag ab, aus dem wir durch Extrahieren mit Benzol das Oxydationsprodukt von Caro als prächtig rote Krystallisation isolierten, die nach weiterem Umkrystallisieren aus Xylol völlig rein war. Sie besitzt die Zusammensetzung eines Dianilino-chinon-monoimins.

0.1031 g Sbst.: 0.2828 g CO₂, 0.0496 g H₂O. — 0.1115 g Sbst.: 14.6 ccm N (17°, 706 mm).

C₁₈H₁₅ON₃. Ber. C 74.71, H 5.23, N 14.54. .
Gef. » 74.80, » 5.38, » 14.32.

Schmp. 252° (unkorr.), nicht sublimierbar. Die Substanz bildet glänzende, bläulich-braunrote, in der Durchsicht gelbe bis bräunlich-gelbe, rhombenförmige Blättchen mit häufigen Zwillingsbildungen. Sie löst sich ziemlich schwer in heißem Alkohol und zwar mit hellbraun-oranger Farbe, sehr schwer in kaltem Alkohol, sowie in Äther, in warmem Aceton auch nur wenig mit Orangefarbe. Beim Kochen mit Anilin und Eisessig wird Zinckes¹⁾ Dianilino-chinon-monoanil vom Schmp. 202° gebildet, das noch reiner beim Erwärmen mit verdünntem Anilin unter Entwicklung von Ammoniak entsteht.

0.1031 g Sbst.: 10.8 ccm N (22°, 703 mm).

C₂₄H₁₉ON₃. Ber. N 11.51. Gef. N 11.21.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Anilid von Caro braunviolett; beim Verdünnen mit Alkohol und Erwärmen schlägt die Farbe in schönes Violett um. Aus der Farbstofflösung scheiden sich in kleiner Menge Krystalle aus, welche die Sublimierbarkeit und die Farbreaktionen von Dianilino-chinon zeigen.

Mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure reagiert das Dianilino-chinonimin nur schwer, erst beim Erwärmen tritt deutlicher Chinon-Geruch auf.

¹⁾ Th. Zincke und D. v. Hagen, diese Berichte 18, 785 [1885].