

Zum Schluß müssen wir noch erwähnen, daß, wenn es auch nicht gelingen sollte, Peroxyde der organischen Basen darzustellen, dennoch unsere Ansicht über die Konstitution der von uns erhaltenen Salze nicht zu verwerfen sein wird, nach welcher sie als Verbindungen der Übertitansäure mit organischen Peroxydbasen zu betrachten sind, da die Aminperoxyde, wenn auch nicht im freien Zustande existenzfähig, möglicherweise aber salzartige Verbindungen liefern können. Das ist um so gewisser, als das Ammoniumperoxyd, welches eine außerordentlich unbeständige Verbindung darstellt und sehr schwer isolierbar ist, dennoch ziemlich stabile Salze mit Übertitansäure liefert.

Odessa, 18. Dezember 1910.

## 29. Rikō Majima: Zur Kenntnis der Oxydation von Anilin. II<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 13. Januar 1911.)

Die Oxydation von Anilin mit Chlorsäure ist mit Rücksicht auf die Darstellung des technisch wichtigen Anilinschwarz besonders viel untersucht worden. Aber in Bezug auf andere Sauerstoffsäuren der Halogene sind nur wenige Versuche bekannt. Die Oxydation mit unterchloriger Säure haben Bamberger und Tschirner<sup>2)</sup> ausgeführt, und es ist diesen Forschern gelungen, aus dem Oxydationsprodukt neben viel Teer Azobenzol, *p*-Amido-diphenylamin, *p*-Amidophenol und Chlorchinon-monoimin zu isolieren. Bromsäure hat zuerst Landenberger<sup>3)</sup> für die Oxydation von Anilin angewandt. Im vorigen Jahre wandten auch Ostrogowich und Silbermann<sup>4)</sup> dieses Verfahren an und ferner die Oxydation mit Jodsäure. Sie haben in Gegenwart von Essigsäure gearbeitet und isolierten als Hauptprodukt mit Bromsäure Dianilinochinon-monanil, und mit Jodsäure Azophenin.

Im Laboratorium von Prof. Willstätter habe ich die Oxydation von Anilin mit Bromsäure untersucht und später im Einverständnis mit ihm im »Davy-Faraday Research Laboratory« die Versuche fortgesetzt. Die Oxydation wurde bei 0° in Gegenwart von

<sup>1)</sup> Vergl. I. Mitteilung: Willstätter und Majima, B. 43, 2588 [1910].

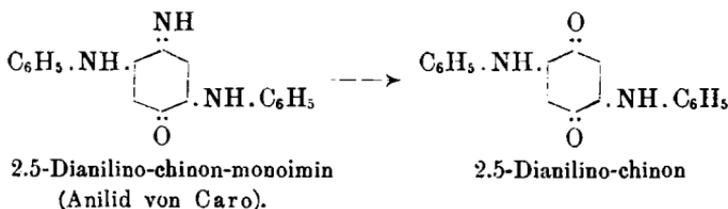
<sup>2)</sup> B. 31, 1522 [1898]; A. 311, 78 [1900].

<sup>3)</sup> Dies war als eine Angabe der Patent-Literatur von Prof. Céresol mitgeteilt; deren genaues Datum konnte ich aber im hiesigen »Patent Office Library« nicht finden.

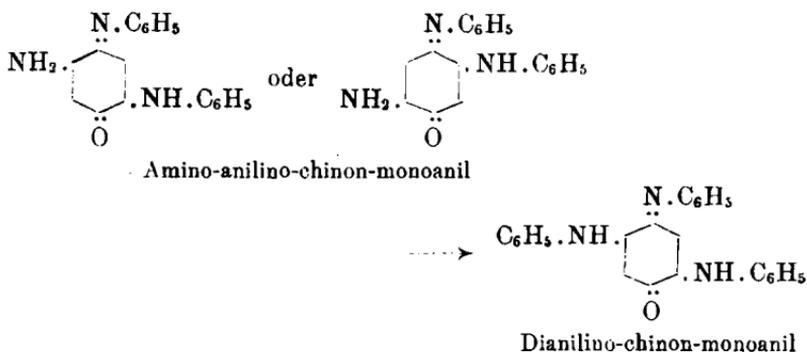
<sup>4)</sup> C. 1908, I, 266.

Essigsäure ausgeführt; diese tiefere Temperatur bei der Reaktion bildet den Hauptunterschied gegenüber dem Verfahren von Ostrogowich und Silbermann. Die Reaktion ging natürlich viel langsamer vor sich; ein neuer, schön rot gefärbter Körper von der Formel  $C_{18}H_{15}ON_3$  wurde als Hauptprodukt isoliert. Die Bildung von Dianilino-chinon-monoanil trat stark zurück. In diesem neuen roten Körper liegt ein Isomeres des Oxydationsproduktes von Anilin mit Persulfat<sup>1)</sup> vor, über welches vor kurzem Willstätter und ich in dieser Zeitschrift Mitteilung gemacht und das wir kurzweg nach seinem ersten Entdecker das Anilid von Caro<sup>2)</sup> genannt haben.

Inzwischen gelang es mir, die Hydrolyse des Anilids von Caro zum 2.5-Dianilino-chinon glatt auszuführen und die Konstitution des ersteren als 2.5-Dianilino-chinon-monoimin festzustellen.



So bleibt für das neue Oxydationsprodukt mit Bromsäure, da es ebenso leicht wie das Anilid von Caro mit Anilin unter Bildung von Dianilino-chinon-monoanils reagiert, nur die Konstitution eines Amino-anilino-chinon-monoanils übrig, und es sind dafür nur die folgenden zwei Strukturannahmen möglich:



Die Entscheidung zwischen den beiden Formeln läßt sich noch nicht treffen.

<sup>1)</sup> Es findet sich in der I. Mitteilung ein Druckfehler, nämlich: B. 43, Heft 13, S. 2590, 11 mm v. o. lies: » $C_{18}H_{15}ON_3$ « statt » $C_{21}H_{19}ON_3$ «.

<sup>2)</sup> Z. Ang. 11, 845 [1898].

Bei der Oxydation von Anilin mit Persulfat wurde auch die Bildung von Dianilino-chinon-monoanil neben dem Anilid von Caro bemerkt. Demnach bedeuten die beiden Isomeren — Dianilino-chinon-monoimin und Amino-anilino-chinon-monoanil — nichts anderes als Zwischenprodukte der Bildung von Dianilino-chinon-monoanil. Die Entstehung des letzteren aus Anilin wurde, abgesehen von den in der ersten Abhandlung zitierten Fällen, auch von O. Fischer und Trost<sup>1)</sup> bei der Oxydation von Anilin mit Natriumsuperoxyd in Essigsäure bemerkt. Ferner hat Gibbs<sup>2)</sup> durch Oxydation von Anilin bei gewöhnlicher Temperatur mit Luft im Sonnenlicht dasselbe erhalten. Auch hat W. Küster<sup>3)</sup> kürzlich eine früher als »Monoäthylester der Anhydrohämaterinsäure,  $C_{86}H_{36}O_3N_4$ «, betrachtete Verbindung, die bei der Einwirkung von Anilin auf Hämin auftrat, als Dianilino-chinon-monoanil erkannt. Dessen Bildung aus Anilin ist also nicht mehr so selten. Aber die eben beschriebenen schönen Zwischenprodukte sind noch nicht beobachtet. Ferner ist es interessant, daß bei verschiedenen Arten von Oxydationsmitteln dasselbe Endprodukt mit mannigfachen Zwischenstufen sich bildet, und es zeigt sich wiederum, wie sehr der Oxydationsverlauf des Anilins von der Natur des Reagens abhängig ist.

#### Oxydation von Anilin mit Bromsäure.

##### Amino-anilino-chinon-monoanil, $C_{18}H_{15}ON_3$ .

Bei Gegenwart von Mineralsäure wird Anilin durch Bromsäure zu Anilinschwarz oxydiert. Aber in essigsaurer Lösung bildet sich unter bestimmten Bedingungen ein neuer Farbstoff. Das folgende Verfahren hat sich dabei am besten bewährt.

80 g Anilin wurden in einem Gemisch von 400 g Eisessig und 250 g Wasser gelöst, und andererseits 80 g Natriumbromat in 1 l Wasser. Die beiden Lösungen wurden auf 0° abgekühlt und das Bromat zur Anilinlösung gegossen. Dabei wird das Anilin unter Ausscheidung von rötlich-braunen, krystallinischen Niederschlägen allmählich oxydiert. Natriumchlorat, statt des Bromates angewandt, bleibt unter denselben Umständen ohne Wirkung. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 0° gehalten, dann filtriert und der Rückstand mit kaltem Wasser gut gewaschen. Gute Abkühlung ist die Hauptbedingung für die Reaktion. Bei gewöhnlicher Temperatur verharzt der größte Teil des Produktes. Nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure wog der Niederschlag 14.5 g. Unter dem Mikro-

<sup>1)</sup> B. 26, 3088 [1893].    <sup>2)</sup> C. 1910, II, 558.    <sup>3)</sup> B. 43, 2962 [1910].

skop gesehen, besteht er aus dunkelbraunen, prismatischen Krystallen, aber er ist noch sehr unrein. Für die Reinigung lassen sich die basischen Eigenschaften des gebildeten Farbstoffs mit Vorteil anwenden. Das ganze Produkt wurde in ca. 400 ccm Äther gelöst und von ein wenig unlöslicher Substanz, die hauptsächlich aus Dianilino-chinon-monoanil bestand, abfiltriert; die schön rot gefärbte, ätherische Lösung schüttelte ich mit überschüssiger 4-n. Schwefelsäure durch, wobei sich grünlich-schwarzes, unlösliches Salz bildete. Die noch rot gefärbte, ätherische Lösung wurde dekantiert und der Niederschlag wiederholt mit neuem Äther geschüttelt, bis der Äther sich nur wenig anfärbte, dann filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen. Das saure Filtrat war bräunlich gefärbt. Die ätherische Lösung gab beim Verdampfen ca. 0.4 g Dianilino-chinon-monoanil und einen schwer krystallisierenden Rückstand, den ich nicht weiter untersuchte. Das Sulfat wurde in Wasser suspendiert und mit überschüssigem Ammoniak versetzt, wobei die Farbe in das Bläulichrot der freien Base umschlug; übrigens wird das Salz schon durch viel Wasser teilweise hydrolysiert. Die Base wog 8.6 g. Ich krystallisierte sie aus möglichst wenig heißem Alkohol (von ca. 90%) dreimal um. Sie scheidet sich in etwas bläulich-rot gefärbten Prismen aus, die in der Durchsicht bräunlich-gelbe Farbe zeigen. Das Pulver ist ähnlich gefärbt, aber heller. Die Base krystallisiert am schönsten aus heißem Ligroin (Sdp. 80—100°) in feinen, langen, zu Rosetten vereinigten Prismen mit hellerem Farbenton und Seidenglanz. Sie schmilzt bei 127—128° (unkorr.). Löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Essigäther, Aceton, sehr leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in niedrig siedendem Petroläther, heiß löslich und kalt schwer löslich in höher siedendem Ligroin und unlöslich in Wasser. Die Lösungen haben etwas blautichig rote Farbe und tingieren fast nicht. Verbrennung und Mol.-Gew.-Bestimmung erweisen die Verbindung als isomer mit dem Anilid von Caro.

0.1435 g Sbst.: 0.3909 g CO<sub>2</sub>, 0.0675 g H<sub>2</sub>O. — 0.1409 g Sbst.: 0.3838 g CO<sub>2</sub>, 0.0652 g H<sub>2</sub>O. — 0.1271 g Sbst.: 0.3491 g CO<sub>2</sub>, 0.0590 g H<sub>2</sub>O. — 0.1342 g Sbst.: 17.4 ccm N über 23-proz. Kalilauge (20°, 753.4 mm). — 0.1942 g Sbst.: 24.9 ccm N über 23-proz. Kalilauge (15°, 740.1 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 74.71, H 5.23, N 14.54.  
Gef. » 74.30, 74.28, 74.90, » 5.26, 5.18, 5.19, » 14.70, 14.60.

Mol.-Gew.-Bestimmung ebullioskopisch in Chloroform (K = 26, nach Volumablesung) 17.6 ccm Chloroform, 0.5805 g Sbst.; c = 0.290°. — 18.7 ccm Chloroform, 0.9092 g Sbst.; c = 0.415°.

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>. Mol.-Gew. Ber. 289. Gef. 296, 304.

Das neue Anilid hat schwach basische Eigenschaften und gibt Salze mit mäßig konzentrierten Mineralsäuren. Zur Darstellung des Chlorhydrates wurde die ätherische Lösung des Farbstoffs mit 4-n. Salzsäure geschüttelt. Das gebildete, grünlich-dunkel gefärbte, kristallinische Salz wurde zur Analyse im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt.

0.2759 g Sbst.: 0.1214 g AgCl.

$C_{18}H_{15}ON_3, HCl$ . Ber. Cl 10.90. Gef. Cl 10.88.

In konzentrierter Schwefelsäure löste sich das Anilid mit grüner Farbe, beim Erhitzen gab es schweflige Säure ab ohne wesentliche Farbänderung. Aber beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (2 Tle. Wasser, 1 Tl. Säure) entstand eine schön purpurfarbige Lösung, die sich mit Wasser ohne Farbänderung und Ausscheidung verdünnen ließ.

Beim Behandeln unter ähnlichen Bedingungen, wie unten bei der Hydrolyse des Caroschen Anilids beschrieben, mit verdünnter Salzsäure, änderte sich die grünlich-braune Farbe der Lösung allmählich in schönes Violett. Aus dem Reaktionsprodukt konnte ich zwei verschiedene Körper isolieren. Der eine davon bildet rötlich-braune Blättchen, und der andere ist eine purpurfarbene Substanz, deren Untersuchung aber noch im Gange ist.

Die ätherische Lösung der Base wurde beim Schütteln mit Zinnchlorür-Lösung leicht reduziert und entfärbt.

In alkoholischer Lösung oder unverdünnt mit Anilin gekocht, änderte sich der Körper nicht, aber beim Erwärmen in Eisessiglösung mit Anilin trat bald Farbenumschlag ein, und beim Erkalten schied sich fast reines Dianilino-chinon-monoanil aus, welches durch den Schmp.  $203^{\circ}$  und die Mischprobe identifiziert wurde.

#### Hydrolyse des Dianilino-chinon-monoimins, $C_{18}H_{15}ON_3$ (Anilid von Caro).

Zur Darstellung des Materials kann man das löslichere Natriumpersulfat statt Kaliumpersulfat bequemer anwenden. Das Dianilino-chinon-monoanil bildet auch hier das Nebenprodukt. Wenn man die in der Vorschrift<sup>1)</sup> angegebene Menge des Persulfats verdoppelt, nimmt die Ausbeute des Nebenprodukts zu auf Kosten des Anilids von Caro. Die hydrolytische Abspaltung der Amidogruppe des Anilids gelang folgendermaßen:

0.4 g Anilid wurden in einem Gemisch von 20 ccm 4-proz. Salzsäure und 180 ccm Alkohol (von 96%) suspendiert, wobei die Flüssigkeit, offenbar unter Bildung von etwas in Alkohol löslichem Salz,

<sup>1)</sup> B. 43, 2593 [1910].

grünlich-braune Farbe annahm. Beim Kochen unter Rückfluß änderte sich die Farbe allmählich in rötlich-violett, und gleichzeitig schied sich eine rötlich-braune, unlösliche Substanz aus. Nach ca. 3-stündigem Kochen wurde der Niederschlag, der ca. 0.3 g wog, abfiltriert und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Durch den Schmp. (345°), die Sublimierbarkeit und andere Reaktionen erkannte ich ihn als identisch mit Dianilino-chinon.

Davy Faraday Research Laboratory, London.\*

### 30. Carl G. Schwalbe und S. Wolff: Zur Kenntnis der Carbazol-Abkömmlinge.

(Eingegangen am 18. Januar 1911.)

Mercaptane des Carbazols sollten sich aus Amidoverbindungen über die Diazoverbindungen und Sulfinsäuren darstellen lassen. Ihre Oxydation würde zu Sulfosäuren mit bestimmter Stellung der Substituenten führen, Sulfosäuren, die bislang unbekannt sind. Wir haben in der Absicht, ein solches Mercaptan zu gewinnen, das 3-Amido-carbazol diazotiert und die Diazoverbindung mit Kupferpulver und Schwefeldioxyd, wie auch mit Kupferrhodanpaste behandelt. Aus den Reaktionsprodukten konnte jedoch ein Mercaptan nicht isoliert werden, dagegen ließ sich Carbazol nachweisen. Dieses entsteht auch schon beim Kochen der Diazolösung des Amidocarbazols.

Ein weiterer Weg zur Gewinnung von Mercaptanen, die Reduktion von Sulfochloriden, kann beim Carbazol nicht zu Mercaptanen mit bestimmter Stellung des Substituenten führen, weil entsprechende Sulfosäuren nicht bekannt sind. Von den bislang dargestellten Di- und Trisulfosäuren haben wir die nach dem Verfahren von Schultz und Hauenstein<sup>1)</sup> gewinnbare eingehend auf ihr Verhalten bei der Reduktion geprüft. Wir konnten aus dem Sulfochlorid aber selbst bei vielfältigem Wechsel der Versuchsbedingungen, Stoffe von den Eigenschaften eines Mercaptans nur in unreinem Zustande und in äußerst geringer Menge darstellen.

Es war nicht ausgeschlossen, daß Monosulfosäuren sich bei der Reduktion günstiger verhielten, als Disulfosäuren. Wir haben uns daher bemüht, solche Monosulfosäuren des Carbazols darzustellen. Wir haben zahlreiche Sulfurierungsversuche mit dem Carbazol angestellt, aber stets nur Disulfosäuren, darunter zwei neue, bisher unbekannte

<sup>1)</sup> Schultz und Hauenstein, J. pr. [2] 75, 336 [1907].