

286. Hans-Joachim Teuber und Gisela Jellinek: Reaktionen mit Nitrosodisulfonat, VII. Mittel.*): Oxydation von primären aromatischen Aminen)**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 29. September 1954)

Primäre aromatische Amine reagieren mit zwei Moll. Kaliumnitrosodisulfonat unter Bildung von roten Chinoniminen. Dabei werden zwei oder drei Moll. des Amins dehydrierend verknüpft, außerdem wird ein Sauerstoffatom eingeführt. Anilin geht in die beiden isomeren Chinonimine $C_{18}H_{15}ON_3$ über, die auch durch Oxydation mit Bromat bzw. Persulfat erhältlich sind. Ist die *para*-Stellung zur Aminogruppe durch einen Alkyl- oder Alkoxyrest (R) besetzt wie im Beispiel des *p*-Toluidins, *p*-Anisidins, *p*-Amino-diphenyls und β -Naphthylamins, so entstehen substituierte Chinonanile der Zusammensetzung $(C_{12}H_8ON_2)_2R_2$. Das aus *p*-Toluidin gewonnene Chinonanil $C_{14}H_{14}ON_3$ ist mit dem durch Säure-Hydrolyse der sog. Barsilowskyschen Base erhaltenen Produkt identisch. — Der Reaktionsverlauf wird erörtert.

Nicht nur Phenole, sondern auch aromatische Amine reagieren mit Kaliumnitrosodisulfonat, wie bereits an mehreren Beispielen gezeigt wurde¹⁾. Im folgenden wird über die Einwirkung auf primäre aromatische Amine berichtet.

F. Raschig²⁾ hatte gefunden, daß das Fremysche Radikal Anilin zu Nitrosobenzol oxydiert. Auch andere Amine, z. B. *m*-Toluidin, werden in die entsprechenden Nitrosoverbindungen übergeführt. Diese stellen jedoch nur Nebenprodukte dar. Hauptsächlich entstehen tief rot gefärbte Substanzen, die Raschig nicht erwähnt. Man gewinnt sie in etwa 90-proz. Ausbeute, wenn man 2 Moll. des Oxydationsmittels auf 1 Mol. Amin einwirken läßt. Die Stoffe sind in Wasser schwer löslich und fallen meist unmittelbar aus der Reaktionslösung aus, oft schon in kristalliner Form.

Das aus Anilin gewonnene, rotbraune Produkt ist nicht einheitlich. Es läßt sich mit Äther in zwei Bestandteile zerlegen, von denen der eine, leichter lösliche ($\sim 35\%$ d.Th.) in reinem Zustand bei $127-128^\circ$, der andere, nahezu unlösliche (49% d.Th.) bei 242° schmilzt. Beide Stoffe sind isomer und besitzen die Brutto-Zusammensetzung $C_{18}H_{15}ON_3$. Sie sind mit bereits bekannten Verbindungen identisch.

H. Caro³⁾, später R. Willstätter und R. Majima⁴⁾ haben durch Oxydation von Anilin mit Persulfat eine rote Substanz in etwa 20-proz. Ausbeute isoliert, der sie die Struktur I eines substituierten Benzochinon-imins zuschreiben. Mit dieser Verbindung ist das durch Einwirkung des Fremyschen Radikals gewonnene Produkt vom Schmp. 242° identisch, was u. a. aus der Gleichheit

*) VI. Mittel.: H.-J. Teuber u. G. Staiger, Chem. Ber. 87, 1251 [1954].

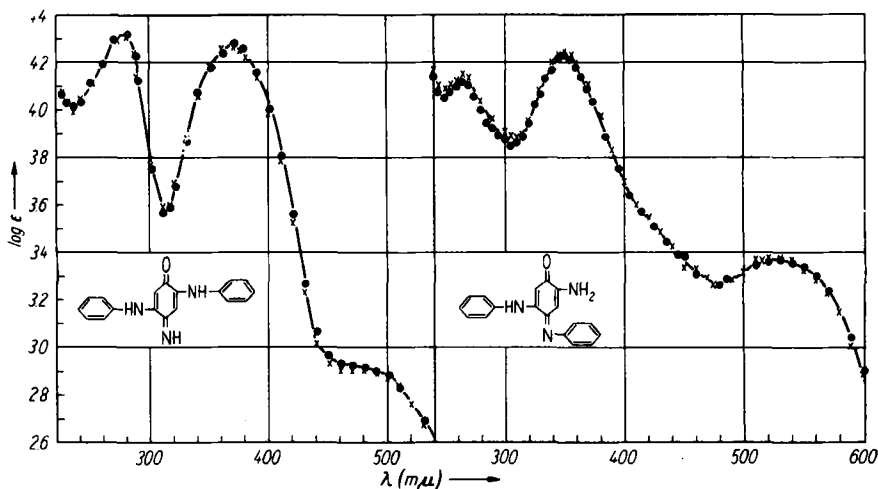
**) Teil der Dissertat. von G. Jellinek, Heidelberg 1953.

1) Vergl. die VI. Mittel.*) und die I. Mittel.: H.-J. Teuber u. G. Jellinek, Chem. Ber. 85, 95 [1952].

2) Schwefel- und Stickstoffstudien, Verlag Chemie, Leipzig und Berlin (1924), S. 147ff.

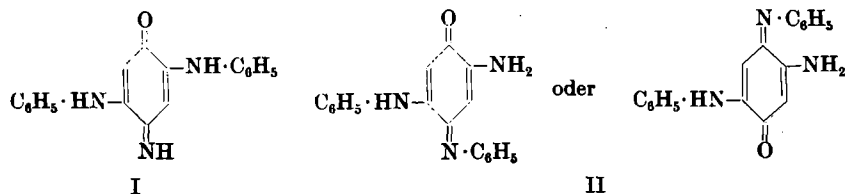
3) Z. angew. Chem. 11, 845 [1898]. 4) Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 2593 [1910].

der Spektren (einschl. des Ultrarot-Spektrums) hervorgeht (Abbild. 1). Der isomere, bei 127–128° schmelzende Stoff ist das substituierte Chinonanil II, das bereits R. Majima⁵⁾ aus Anilin durch Oxydation mit Bromat in essigsaurer Lösung gewonnen hatte, allerdings in nur 10.5-proz. Ausbeute. Die Absorptions- und Ultrarot-Spektren der nach beiden Verfahren hergestellten Substanz sind identisch (Abbild. 1).



Abbild. 1, links: Absorptionsspektrum von 2,5-Dianilino-benzochinon-(1,4)-monimid (I), dargestellt aus Anilin + Persulfat nach R. Willstätter u. R. Majima⁴⁾ (Kreuze) bzw. Anilin + Nitrosodisulfonat (fette Punkte). — Rechts: Absorptionsspektrum von 2-Amino-5-anilino-benzochinon-(1,4)-anil-(1 oder 4) (II), dargestellt mit Nitrosodisulfonat (Kreuze) bzw. mit Bromat (fette Punkte). — I wurde in Dioxan, II in Methanol gelöst

Die leichte Weiteroxydation des Anilins läßt verstehen, daß es bei der Umwandlung von *d*-Glucose-phenylosazon in *d*-Glucose-phenylosotriazol⁶⁾ mit Nitrosodisulfonat nicht gefaßt werden kann. Vielmehr beobachtet man eine intensive Rotfärbung, die auf der Bildung der oben genannten Stoffe beruht.



Die Reaktion kann nach Gleichung (1) formuliert werden.

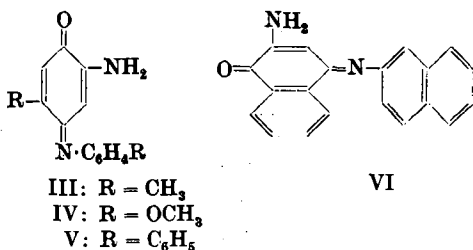


Etwas andere Verhältnisse trifft man bei primären aromatischen Aminen mit besetzter *para*-Stellung an, obwohl die Reaktion auch hier 2 Moll. Nitroso-

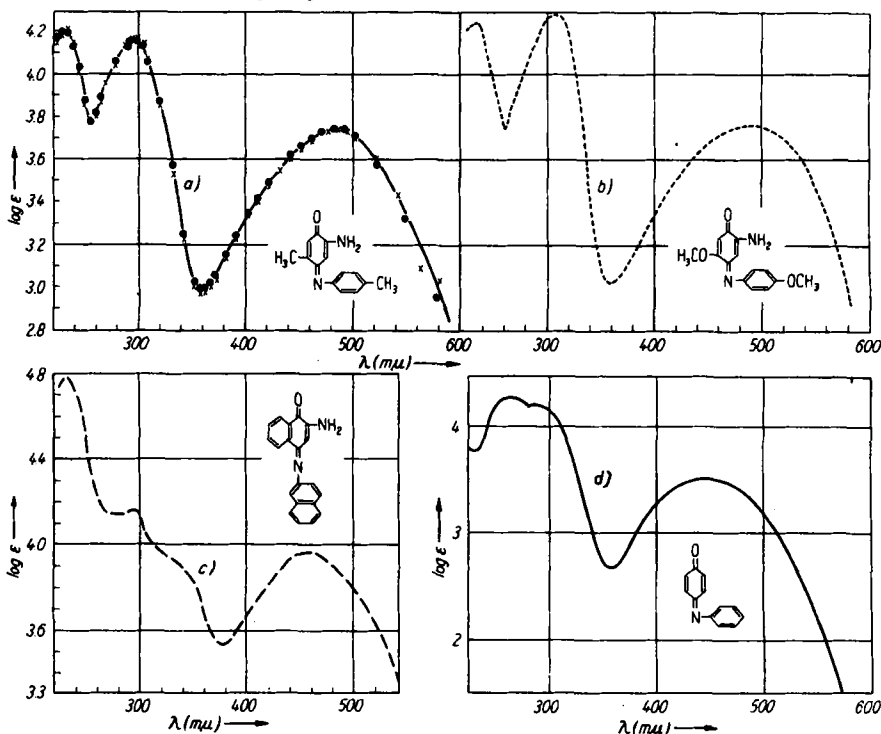
⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 231 [1911].

⁶⁾ I. Mitteil.: l. c.¹⁾

disulfonat benötigt. Man erhält in 90-proz. Ausbeute ein einheitliches Reaktionsprodukt. Untersucht wurden *p*-Toluidin, *p*-Anisidin, *p*-Amino-diphenyl und β -Naphthylamin. Diesen Beispielen ist gemeinsam, daß infolge der Anwesenheit des *para*-ständigen Substituenten nur 2 Moll. der Base oxydativ vereinigt werden. Es entstehen die substituierten Chinonanile III–VI⁷⁾, von denen dasjenige aus *p*-Toluidin (III) bereits bekannt ist und mit der nach der Literatur⁸⁾ dargestellten Verbindung III identifiziert werden konnte (UV- und UR-Spektrum).



Die UV-Spektren des Toluidin- und Anisidin-Produkts (III, IV) (Abbild. 2) stimmen weitgehend überein; der geringe Unterschied ist durch die stärker auxochrome Wirkung



Abbild. 2. a) Absorptionsspektrum von 2-Amino-5-methyl-benzochinon-(1.4)-*p*-tolylimid-(4) (III), dargestellt aus *p*-Toluidin + Nitrosodisulfonat (Kreuze) bzw. durch Hydrolyse der Barsilowskyschen Base⁸⁾ (fette Punkte). b) Absorptionsspektrum von 2-Amino-5-methoxy-benzochinon-(1.4)-*p*-anisidylimid-(4) (IV). c) Absorptionsspektrum von 2-Amino-naphthochinon-(1.4)- β -naphthylimid-(4 oder 1) (VI). d) Absorptionsspektrum von Chinonanil. Chinonanil wurde in Dioxan gelöst, die übrigen Stoffe in Methanol

⁷⁾ In VI könnten der Sauerstoff und Anil-Rest auch vertauscht sein.

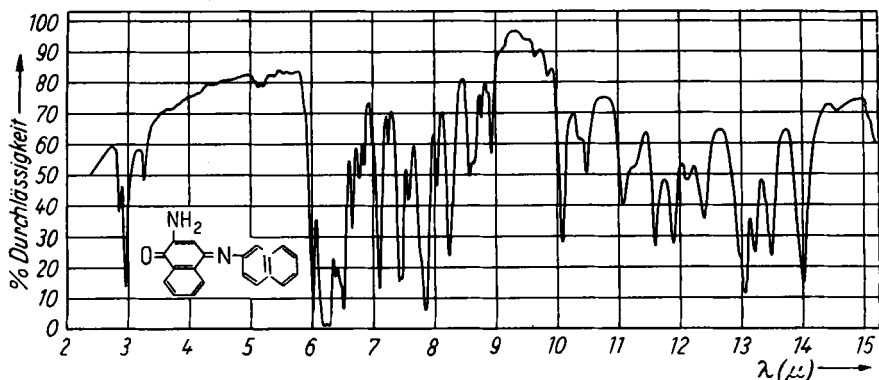
⁸⁾ A. G. Green, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 2775 [1893]; J. chem. Soc. [London] 1898, 1400.

der Methoxygruppe bedingt. Im Falle des β -Naphthylamins (VI) liegt das langwellige Maximum bei 455 statt bei 480–490 $m\mu$ (III, IV, V), was darauf hindeutet, daß der im Naphthalin- bzw. Naphthochinon-Gerüst zusätzlich vorhandene Benzolring weniger farbvertiefend als die CH_3 , OCH_3 - und C_6H_5 -Gruppe wirkt. Das unsubstituierte Chinonanil zeigt das entsprechende Maximum (in methanol. Lösung) bei 435–440 $m\mu$ ⁹).

Die 3 Banden der soeben genannten Chinonanile finden sich auch im Spektrum des niedriger schmelzenden Oxydationsprodukts aus Anilin (II) wieder (Abbild. 1). Ein Vergleich von II und III lehrt, daß der Ersatz der am Chinonkern haftenden Methylgruppe durch den Anilinrest eine Verschiebung sämtlicher 3 Banden um 35–55 $m\mu$ nach langen Wellen hervorruft (gegenüber 5–15 $m\mu$ beim Ersatz durch Methoxyl).

Das Dianilino-benzochinon-imin (I) besitzt ein Zweibandenspektrum, dessen Maxima unterhalb von 400 $m\mu$ liegen. Eine Schulter ist bei 460–470 $m\mu$ angedeutet.

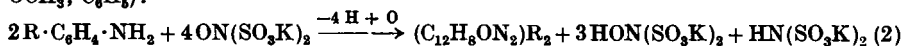
Zum Beweis der Chinonstruktur sei das Ultrarotspektrum von VI wiedergegeben (Abbild. 3), dessen Bande bei 6.0 μ dem Vorhandensein einer α,β -ungesättigten Carbonylfunktion entspricht. Die Banden bei 11.9, 12.4 μ und 13.5 μ sind für die β -Substitution charakteristisch.



Abbild. 3. UR-Spektrum von 2-Amino-naphthochinon-(1.4)- β -naphthylimid-(4 oder 1) (VI) (in Kaliumbromid)

Die Verbindungen I–VI, bei deren Bildung der Luftsauerstoff keine Rolle spielt, wie Versuche unter Stickstoff zeigen, werden durch Dithionit entfärbt; diese Lösungen oxydieren sich an der Luft wieder.

Die Reaktion der *para*-substituierten Aniline gehorcht formal der Gleichung ($R = CH_3$; OCH_3 ; C_6H_5):



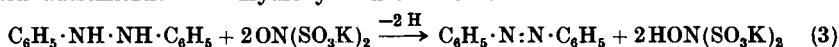
Diese Gleichung folgt aus der empirisch (durch Bestimmung der maximalen Ausbeute in Reihenversuchen) und titrimetrisch am Beispiel des *p*-Anisidins ermittelten Stöchiometrie, ferner aus der Bruttoformel der Endprodukte (III–VI), die die Abspaltung von 4 Wasserstoffen und die Einführung eines Sauerstoffatoms, bezogen auf 2 Moll. Amin, verlangt. Das Fremysche Radikal betätigt im vorliegenden Fall somit durchschnittlich $\frac{3}{4} = 1.5$ Oxydationsäquivalente. Es verhält sich damit formal anders als bei der Oxydation des Anilins und von sekundären Aminen^{*}. Denn nach Gl. (1) werden aus 3 Moll. Anilin 6 Wasserstoffe entfernt, und 1 Sauerstoff wird eingeführt, was der Abgabe von 1.33 Oxydationsäquivalenten pro Nitrosodisulfonat-Ion entspricht.

⁹ Die genauen Werte lauten: λ_{max} 262 (4.25), 282 (4.16), 437 (3.48) $m\mu$. In Abbild. 2d ist das Spektrum der Dioxan-Lösung wiedergegeben, dessen Maxima bei 262 (4.26), 287 (4.20), 448 (3.51) $m\mu$ liegen. Dieses Spektrum wurde von Hrn. G. Staiger aufgenommen.

Obwohl das stöchiometrische Verhältnis bei der Umsetzung der bisher untersuchten aromatischen Amine mit Kalium-nitrosodisulfonat dasselbe ist, nämlich konstant 1:2 beträgt, hat man offenbar mehrere Reaktionstypen zu unterscheiden, je nachdem, ob das Fremysche Radikal im Mittel 1, 1.33, 1.5 oder 2 Oxydationsäquivalente wirksam werden läßt.

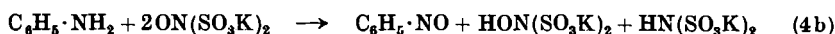
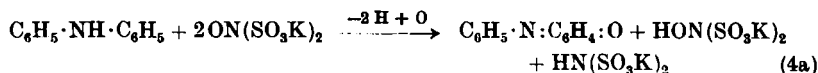
Beispiele für die Betätigung von 1.33 und 1.5 Oxydationsäquivalenten geben die Gleichungen (1) und (2).

Nur 1 Oxydationsäquivalent erfordern reine Dehydrierungsreaktionen, z. B. die Dehydrierung von Hydrazo- zu Azobenzol¹⁰), Dihydroindol zu Indol*), Acridan zu Acridin**) und Hydrochinon zu Chinon. Die dabei verbrauchten 2 Moll. Nitrosodisulfonat werden ausschließlich zur Hydroxylamin-Stufe reduziert:



Auch die hypothetische Bildung von Azobenzol aus Anilin (Toluidin usw.), die nach den chromatographischen Befunden in geringem Umfang stattfinden könnte, wäre so zu formulieren¹¹): $2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 + 4\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + 4\text{HON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ (3a)

Durchschnittlich 2 Oxydationsäquivalente betätigt Kalium-nitrosodisulfonat immer dann, wenn es hälftig zu Imidodisulfonat reduziert wird, was in der Stickstoff-Reihe beim Diphenylamin, Calycanthin und bei der Bildung von Oxyindolen aus Dihydroindolen*) der Fall ist (Gleichung 4a). Auch das Beispiel des Nitrosobenzols könnte hierher gehören (Gleichung 4b). Es beweist, daß das Oxydationsmittel den abgegebenen Sauerstoff nicht nur am Kohlenstoff sondern auch am Stickstoff anzugliedern vermag.



Die Gleichungen (1)–(4) besagen, daß entweder überhaupt kein Fremysches Radikal oder aber jedes sechste, vierte bzw. zweite zu Imidodisulfonat reduziert wird.

Bezüglich der Frage, wie diese Auswahl zustande kommt, ist darauf hinzuweisen, daß nicht der p_{H} -Wert¹²) der Lösung die Zahl der vom einzelnen Nitrosodisulfonat-Ion abgegebenen Oxydationsäquivalente (1 oder 3) bestimmt, wodurch sich das Fremysche Salz von anderen Oxydationsmitteln unterscheidet. Vielmehr ist das formal verschiedenartige Verhalten des Fremyschen Radikals letzten Endes in der Struktur bzw. der verschiedenen Reduktionsfreudigkeit des zu oxydierenden Partners begründet. Dies zeigt bereits die Gegenüberstellung von einwertigen Phenolen und Hydrochinonen. Die hier vorhandenen 2 Reaktionsmöglichkeiten sind bei aromatischen Aminen auf mindestens 4 erweitert, entsprechend der um eins größeren Wertigkeit des Stickstoffs, verglichen mit dem Sauerstoff und der folglich größeren Zahl von dehydrierbaren Wasserstoffen.

¹⁰) Vergl. die I. Mitteil.¹). Ob auch Chinon-phenylhydrazon bzw. die tautomere Oxyazo-Verbindung entsteht, ist noch nicht sicher.

¹¹) Als Zwischenstufe käme das Radikal Phenylstickstoff $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot$ in Betracht. Vergl. St. Goldschmidt und Mitarbb., Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 2734 [1914]; **53**, 30 [1920]; **55**, 2455, 3220 [1922].

¹²) Soweit dieser wegen der Zersetzlichkeit des Oxydationsmittels variiert werden kann.

Dabei spielt die Verknüpfung von 2 bzw. 3 Moll. des Amins im Endprodukt eine besondere Rolle, da hierdurch die Reaktionsweisen nach Gln. (3) und (4) entspr. den Gln. (1) und (2) kombiniert werden.

Die Chinonanil-Bildung aus Anilin, Toluidin usw. (Gl. (1) und (2)) kann theoretisch auf 2 Wegen vor sich gehen. Entweder wird der Sauerstoff in das monomere Amin eingeführt unter Bildung eines reaktiven Chinonimins, an das sich eine zweite, noch nicht oxydierte Molekel der Base anlagert, oder aber die Chinonbildung (Sauerstoffaufnahme) erfolgt erst nach der Molekül-Verdoppelung.

Für die erste Annahme spricht die bekannte Neigung der Chinone, Amine zu addieren. Auch ließe sich die Bildung von I so vielleicht besser deuten. Die zweite Vorstellung wird durch die glatte Oxydation von Diphenylamin zu Chinonanil* gestützt, obwohl man einwenden könnte, daß aus Phenolen keine Diphenyläther erhalten werden¹³⁾.

Die Carbonylfunktion der Verbindungen I–VI entsteht dagegen sicher nicht durch nachträgliche Hydrolyse einer Chinonimino-Gruppe, da die Zahl der Stickstoffatome hierdurch vermindert werden müßte.

Über das Verhalten von tertiären aromatischen Aminen, z.B. von Dimethylanilin, das mit Kalium-nitrosodisulfonat unter intensiver Rotviolettffärbung reagiert und dabei Formaldehyd abspaltet, wird gesondert berichtet.

Beschreibung der Versuche

Oxydation des Anilins: 0.93 g Anilin (10 mMol) werden in 10 ccm Methanol + 50 ccm Wasser gelöst und mit der Lösung von 5.4 g Kalium-nitrosodisulfonat (20 mMol) in 300 ccm Wasser + 80 ccm *m/6* KH_2PO_4 versetzt (Farbumschlag nach Rot). Das Reaktionsgemisch wird bald trüb und scheidet ein rotes, violett fluoreszierendes Pulver ab, das nach etwa 3 Stdn. abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet wird. Anschließend wird es mit Äther erschöpfend extrahiert (Soxhlet). Die rote äther. Lösung wird eingedampft und ihr Rückstand aus Benzol (Sdp. 80–100°) zu zarten rötlichen, violett fluoreszierenden Nadeln vom Schmp. 127–128° umgelöst. Misch-Schmp. mit dem aus Anilin durch Oxydation mit Kaliumbromat in essigsaurer Lösung erhaltenen 2-Amino-5-anilino-benzochinon-(1.4)-anil-(1 oder 4)⁶⁾ (II) ebenso. Ausb. 34.3% d.Th. (Rohprodukt vom Schmp. 126°).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ (289.3) Ber. C 74.73 H 5.22 N 14.52 Gef. C 74.81 H 5.34 N 14.56

Der in Äther unlösliche, braune Rückstand wird aus Benzol oder Xylol umkristallisiert. Man erhält metallisch glänzende, braunrote Blättchen, die bei 242° schmelzen. Der Stoff ist nach Schmp., UV- und UR-Spektrum mit dem durch Persulfat-Oxydation des Anilins erhaltenen 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-monimid (I) identisch. Den für dieses in der Lit.⁴⁾ angegebenen Schmp. von 252° konnten wir nicht bestätigen. Ausb. 49.3% d.Th. (Rohprodukt vom Schmp. 239–240°).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ (289.3) Ber. C 74.73 H 5.22 N 14.52 Gef. C 74.36 H 5.36 N 14.40

Oxydation von *p*-Toluidin: a) 2.14 g *p*-Toluidin (20 mMol) werden in 50 ccm Methanol gelöst und mit der Lösung von 11.6 g Kalium-nitrosodisulfonat (40 mMol) in 700 ccm Wasser + 300 ccm eines Na_2HPO_4 , KH_2PO_4 -Puffers vom p_{H} 7.5 versetzt. Bereits nach 15 Min. flockt ein roter Niederschlag aus, der sich gut absaugen läßt. Schmp. 143° (Zers.); nach Umlösen aus Methanol + Wasser 143.5–145°. Ausb. 86.5% d.Theorie.

Die Substanz ist mehr oder weniger leicht löslich in Aceton, Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, Dioxan, Essigester und Kohlenstofftetrachlorid. Aus Benzol (Sdp. 80–100°) kristallisiert sie in Form von polyedrischen Säulen, aus Methanol + Wasser in sternförmig gruppierten Prismen, aus Äthanol + Wasser in spitzen Rauten und gefiederten Blättchen,

¹³⁾ Die zweite Hypothese würde daher etwa besagen, daß die aus primären aromatischen Aminen gebildeten Radikale mit Nitrosodisulfonat langsamer weiterreagieren als die Aroxyde und Ketomethyle aus Phenolen.

auch in Nadeln. Zur Analyse wurde sie aus Methanol + Wasser umkristallisiert und bei 60°/1 Torr getrocknet.

$C_{14}H_{14}ON_2$ (226.3) Ber. C 74.31 H 6.24 N 12.38 Gef. C 74.39 H 6.34 N 12.44

Auf Zusatz von $2nHClO_4$ zur alkohol. Lösung kristallisierte das Perchlorat in violetten Nadeln vom Schmp. gegen 205° (Zers.). Es wurde unmittelbar analysiert nach Trocknen bei 65°/1 Torr.

$C_{14}H_{14}ON_2 \cdot HClO_4$ (326.7) Ber. C 51.45 H 4.62 N 8.56 Cl 10.85
Gef. C 50.55 H 4.22 N 8.45 Cl 11.14

b) Zur Identifizierung mit dem Hydrolysenprodukt der Barsilowskyschen Base wird letztere nach Vorschrift⁸⁾ durch Oxydation von *p*-Toluidin (21.2 g) mit Dichromat in schwefelsaurer Lösung bei 5° bereitet. Die Ausbeute an roter Base beträgt 26.7 g vom Schmp. 193° (gegenüber 15 g der Lit.). Zur Reinigung wird das gesamte Rohprodukt mit 800 ccm siedendem Xylol übergossen, die Lösung heiß filtriert und i. Vak. auf 100 ccm eingengt. Dabei kristallisieren dunkelrote Platten, deren Farbe sich durch Waschen mit wenig Äther aufhellt. Schmp. 227° (Zers.) (Lit.: 227°; 244 bis 245°; 216–220°; 220–225°).

Die Barsilowskysche Base wird nach Vorschrift⁸⁾ mit alkohol. Salzsäure hydrolysiert. Das gebildete 2-Amino-5-methyl-benzochinon-(1.4)-*p*-tolylimid-(4) schmilzt bei 143–145° (Zers.) (Lit.: 143–145°). Ausb. 69.7% d. Th. bzw. 23.4% d. Th., bez. auf *p*-Toluidin. Der Misch-Schmp. mit dem durch Oxydation von *p*-Toluidin mit Kaliumnitrosodisulfonat erhaltenen Produkt zeigt keine Erniedrigung. Die Identität folgt ferner aus dem gleichen UV- und UR-Spektrum.

Oxydation von *p*-Anisidin: a) Die Zahl der benötigten Oxydations-Äquivalente wurde folgendermaßen ermittelt: 0.12 g *p*-Anisidin (1 mMol) werden in 1.5 ccm Methanol gelöst, die Lösung wird mit Wasser auf 10 ccm aufgefüllt und mit 2.5 ccm *m*/6 KH_2PO_4 versetzt. Man fügt dann in verschiedenen Ansätzen 1, 2 oder 3 mMol Kaliumnitrosodisulfonat, die in 20, 40, 60 ccm Wasser gelöst sind, hinzu. Nach 15 Min. wird zur Entfernung des Chinons 5–6mal ausgeäthert und die wäßr. Lösung danach jodometrisch titriert. Es ergibt sich, daß nur im Versuch mit 3 Moll. Nitrosodisulfonat überschüssiges Oxydationsmittel vorhanden ist, und zwar annähernd 1 Mol.

b) 1.23 g *p*-Anisidin werden in 50 ccm Methanol gelöst und mit der Lösung von 5.8 g Kaliumnitrosodisulfonat in 350 ccm Wasser + 150 ccm Phosphat-Puffer p_H 7.5 versetzt. Alsbald kristallisieren rote Nadeln, die nach 1 Stde. abgesaugt werden. Ausb. 1.1 g (85% d. Th.) vom Schmp. 186–187° (Zers.).

Der Stoff ist unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Benzol, Xylol, Äther, Cyclohexan, Kohlenstofftetrachlorid, Dioxan, bereits in der Kälte löslich in Methanol, Äthanol, Aceton, Essigester, Eisessig und Nitrobenzol. Eisessig löst violett, konz. Schwefelsäure blau. Die Substanz kristallisiert aus Benzol in Würfeln und sechseitigen Tafeln, aus Kohlenstofftetrachlorid in sechszackigen Sternen. Aus Methanol erhält man Nadeln und Prismen (oft domatische) sowie gestreckte, sechsseitige Blättchen.

Zur Analyse wird der Stoff durch Auskochen mit Benzin (Sdp. 80–100°) im Soxhlet vorgereinigt. Der Rückstand ist danach nicht mehr rot gefärbt, sondern besteht aus dunklen, fast schwarzen, gelblich schillernden Kristallen, wie sie z. B. auch beim Umlösen aus Äther erhalten werden. Der Schmp. stieg in einem Fall nach dieser Vorbehandlung von 180–182° auf 185–186°. Das gelb gefärbte Benzin hinterläßt beim Abdampfen keinen nennenswerten Rückstand. Man kristallisiert anschließend aus Essigester + Petroläther oder Aceton + Petroläther dreimal um. Das 2-Amino-5-methoxy-benzochinon-(1.4)-*p*-anisidylimid-(4) (IV) schmilzt dann konstant bei 191–192°. Es wird bei 60°/1 Torr getrocknet.

$C_{14}H_{14}O_3N_2$ (258.3) Ber. C 65.09 H 5.46 N 10.85

Gef. C 65.21 H 5.57 N 10.52 Mol.-Gew. (ebulliosk. in Aceton) 251

Bei der Ermittlung des Methoxyl-Gehalts wurde unter den üblichen Bedingungen gefunden: OCH_3 16.88, 17.63, 17.89, 19.93; ber. 24.03. Erst bei Verwendung der zehnfachen Phenolmenge wurde gefunden: OCH_3 22.28, 22.79, 23.15. Dieselbe Beobachtung ergab sich beim Perchlorat (violette Nadeln), das auf 30–40° warmem Methanol mit nachträglichem Zusatz von $2nHClO_4$ umkristallisiert wurde. Schmp. 249–253° (Zers.).

$C_{14}H_{14}O_3N_2 \cdot HClO_4$ (358.7) Ber. C 46.85 H 4.21 N 7.81 Cl 9.88 OCH_3 17.30

Gef. C 46.70 H 4.22 N 7.86 Cl 9.99 OCH_3 16.70, 17.89

Oxydation des β -Naphthylamins: 1.43 g β -Naphthylamin werden in 500 ccm Methanol gelöst und mit der Lösung von 5.4 g Kalium-nitrosodisulfonat in 350 ccm Wasser + 150 ccm Phosphat-Puffer p_H 7.5 (85.2 Tle. $m/6$ Na_2HPO_4 + 14.8 Tle. $m/6$ KH_2PO_4) versetzt (Farbumschlag nach Rot). Nach einigen Stdn. wird das inzwischen ausgefallene rote Pulver abgesaugt. Nach Sintern beginnt es um 135° zu schmelzen, ist aber je nach Erhitzungsgeschwindigkeit erst bei etwa 175° durchgeschmolzen; Verlust bei 100°/15 Torr/20 Stdn. 3.4%; Ausb. 1.32 g (86% d.Th.). Der Stoff ist schwer löslich in Petroläther und Ligroin, mäßig löslich in Äther, Aceton, Methanol, Äthanol, Chloroform und Benzol. Zur Analyse wurde er viermal aus Äther umgelöst (Quader). Man erhielt ein Ätherat, das bei 20°/12 Torr getrocknet wurde.

$C_{20}H_{14}ON_2 \cdot (C_2H_5)_2O$ (374.4) Ber. C 77.40 H 6.50 N 7.51 Gef. C 77.29 H 6.59 N 7.43

Das UR-Spektrum deutete ebenfalls auf den Äthergehalt hin (Banden bei 8.25 und 10.05 μ).

Das Perchlorat kristallisiert aus alkoholischer Lösung beim Zusatz von $2nHClO_4$. Rotviolette Nadeln, die gegen 300° unter Zers. schmelzen. Zur Analyse wurde es bei 80°/12 Torr getrocknet.

$C_{20}H_{14}ON_2 \cdot HClO_4$ (398.8) Ber. C 60.23 H 3.79 N 7.02 Cl 8.90

Gef. C 60.53 H 3.83 N 6.87, 7.11 Cl 9.43

Oxydation von *p*-Amino-diphenyl¹⁴): Die Lösung von 4.08 g (24 mMol) *p*-Amino-diphenyl in 480 ccm Aceton wird mit der Lösung von 14.4 g Kalium-nitrosodisulfonat in 720 ccm Wasser + 240 ccm $m/6$ KH_2PO_4 vereinigt (Farbumschlag nach Rot). Der bereits nach wenigen Min. ausfallende, rote Stoff wird nach 1½ Stdn. abgesaugt: 3.63 g vom Schmp. 151°. Diese werden in 60 ccm trockenem Benzol gelöst, wobei 180 mg farblose (aschehaltige, jedoch aus Äthanol umkristallisierbare) Substanz zurückbleiben. Die rote Lösung wird an Aluminiumoxyd chromatographiert; ein geringer Vorlauf wird verworfen. Dann wird solange mit Benzol nachgewaschen, bis am oberen Ende der Säule eine dunkle, Verunreinigungen enthaltende Zone getrennt erkennbar wird; sie wird mechanisch entfernt. Man eluiert dann die übrige Säule mit Chloroform. Die vereinigten Benzol-Chloroform-Eluate werden i.Vak. auf 15 ccm eingeeengt, wobei 2.98 g rote Prismen, Keile und Blättchen kristallisieren, die um 100° sintern und bei 157° schmelzen. Die Mutterlauge wird i.Vak. eingedampft; sie hinterläßt 440 mg dunkelrote Schollen, die durch Lösen in Pyridin und Zugabe von Wasser kristallisieren.

Aus der Mutterlauge der ursprünglichen 3.63 g gewinnt man durch Chloroform-Extraktion weitere 310 mg rotes Harz, nach Chromatographieren 300 mg, die mit Pyridin + Wasser kristallisieren. Die Gesamtausb. beträgt mehr als 90% d.Theorie. Zur Analyse wird wiederholt aus Pyridin (20 Tle.) ohne Erwärmen umgelöst, indem man nach und nach bis zu 80 Tle. Wasser zufügt; Blättchen vom Schmp. 158° nach Sintern um 105°. Getrocknet wurde bei 20°/15 Torr/12 Stdn. + 60°/15 Torr/6 Stdn.

$C_{24}H_{18}ON_2 + \frac{1}{2} C_5H_5N$ (389.9) Ber. C 81.62 H 5.30 N 8.98

Gef. C 81.20 H 5.50 N 8.98, 8.76

Das Chromatographieren kann entbehrt werden, wenn man das Rohprodukt in etwa 60 Tln. heißem Äthanol löst, etwa 40 Tle. heißes Wasser zufügt und langsam erkalten läßt. Dabei kristallisieren Quader und Prismen, die nach Umlösen konstant bei 158.5° schmelzen, ohne vorher zu sintern. Sie zeigen beim Trocknen keinen Verlust.

$C_{24}H_{18}ON_2$ (350.2) Ber. C 82.24 H 5.18 N 8.00 Gef. C 82.25 H 5.43 N 7.85

Ein aus Benzol kristallisiertes Präparat verlor nach Trocknen bei 100°/15 Torr/8 Stdn. 9.2%, ein aus Pyridin + Wasser gewonnenes unter denselben Bedingungen 3.7%.

m-Nitroso-toluol aus *m*-Toluidin: *m*-Toluidin wird in der üblichen Weise mit Kalium-nitrosodisulfonat umgesetzt (Rotfärbung). Durch Ausäthern und Abdampfen des Äthers gewinnt man ein rotes Öl, das mit Wasserdampf destilliert wird. Das grün gefärbte Destillat scheidet (besonders im Kühler) farblose Kristalle von *m*-Nitroso-toluol ab, die bei 53° schmelzen.

¹⁴) Unter Mitwirkung von Frl. M. Hasselbach und Hrn. K. H. Bloss.