

Über die Einwirkung von Anilin auf Chinonphenylimid und Diphenylparazophenylene. Synthese des Dianilidochinonanils und des Azophenins

von

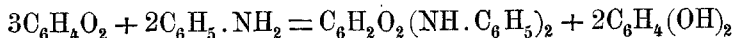
Dr. Ernst v. Bandrowski.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1888.)

In meiner vorigen Abhandlung¹ habe ich bewiesen, dass die Bildung des Chinonphenylimids aus Paraoxydiphenylamin und des Diphenylparazophenylens aus Diphenylparaphenylen-diamin in eine Parallele mit der Bildung des Chinons aus Hydrochinon gestellt werden kann. Hieraus glaubte ich den Schluss ziehen zu können, dass sowohl Chinonphenylimid wie auch Diphenylparazophenylene ein dem Chinon analoges Verhalten zeigen werden.

Ich erlaube mir meine ersten Versuche in dieser Richtung schon jetzt vorzulegen; dieselben behandeln das Verhalten des Chinonphenylimids und des Diphenylparazophenylens gegen Anilin.

Gemäss den Untersuchungen von Hoffmann², Wiech-
haus³ u. A. wirkt Anilin auf Chinon nach der Gleichung



d. h. es wird neben Hydrochinon das sogenannte Chinondianilid gebildet.

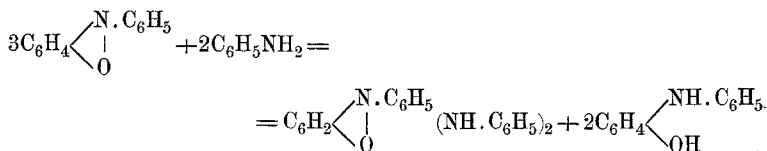
¹ Monatshefte für Chemie, 1888, Februar-Heft.

² Jahresbericht 1863, 15. Beilstein's Handbuch, I. Auflage, 1709.

³ Berichte 5, 851.

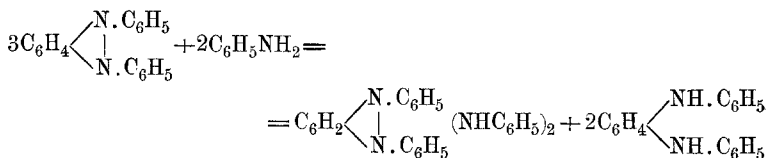
Falls meine eingangs angedeutete Vermuthung zutreffend ist, sollte

a) aus Chinonphenylimid gemäss der Gleichung



neben Paraoxydiphenylamin das zuerst von Zincke¹ dargestellte Dianilidochinonanil zu erhalten sein; dagegen

b) aus Diphenylparazophenylen gemäss der Gleichung



neben Diphenylparaphenylendiamin, ein Körper von der Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_4$ gebildet werden. Da nun nach einer vor Kurzem² publicirten Ansicht von O. Fischer und E. Hepp eben diese Formel und obige Structur dem Azophenin zukommen sollen, gewann die eventuelle Reaction zwischen Diphenylparazophenylen und Anilin um so mehr Interesse, als dieselbe, falls sie wirklich zu Azophenin führen würde, einen experimentellen Beweis der Ansichten O. Fischer's und E. Hepp's bilden könnte.

Meine diesbezüglichen Erfahrungen sind folgende:

I.

Chinonphenylimid und Anilin reagiren gegenseitig sehr leicht — denn schon bei gewöhnlicher Temperatur — doch langsam. Ich operirte also nach folgender Vorschrift: Ein Theil Chinonphenylimid wurde mit 15—20 Theilen Anilin im Wasserbade durch etwa 30 Minuten erwärmt, sonach Weingeist in grossem Überschusse hinzugethan. Es fällt ein dunkelrothbrauner, durchwegs einheitlich krystallinischer Niederschlag, der auf dem Filter

¹ Berichte 18, 787.

² Berichte XXI, 4. Heft.

vom überschüssigen Anilin durch Weingeist befreit und aus letzterem umkrystallisirt wurde. Es sind dies kleine, dunkelrothbraune, fettglänzende Krystalle, welche in Wasser ganz, in Weingeist schwer löslich sind. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist dunkelblutroth. Der Schmelzpunkt der Verbindung ist bei $196-197^{\circ}$, sonst besass es alle von Zincke l. c. angeführten Eigenschaften.

Die Analyse ergab:

0.16 g gaben 0.4602 g CO_2 und 0.0765 g H_2O

erhalten
C = 78.44
H = 5.31

Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$ verlangt
C = 78.89
H = 5.23

In der vom Dianilidochinonanil restirenden Mutterlauge konnte das Paraoxydiphenylamin sehr leicht aufgefunden werden. Zu dem Zwecke wurde aus der Mutterlauge der Weingeist vertrieben und der Rückstand im Wasserstoffstrom destillirt. Nachdem das Anilin übergegangen, steigt die Temperatur weit über 300 und es destillirt Paraoxydiphenylamin. Dasselbe kann auch auf eine bequemere Weise abgeschieden werden. Man digerirt das vom Weingeist befreite Filtrat mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure und fügt zur Lösung Natriumacetat im Überschusse. Die Lösung trübt sich durch ausgeschiedenes Paraoxydiphenylamin, das nach einiger Zeit sich krystallinisch abscheidet. Nach einmaligem Umkrystallisiren schmolz das Paraoxydiphenylamin bei 70° , auch konnte es mittels Quecksilberoxyd in benzolischer Lösung in das so charakteristische Chinonphenylimid umgewandelt werden.

Es soll noch hervorgehoben werden, dass ich neben Paraoxydiphenylamin keine anderen Reductionsproducte aufgefunden habe.

Ich versuchte zuletzt den Reactionsverlauf quantitativ zu verfolgen, umsomehr als das Dianilidochinonanil überaus wenig in kaltem Weingeist löslich ist. Zu diesem Zwecke wurde Chinonphenylimid in Mengen von 0.1 g mit 2—3 g Anilin in

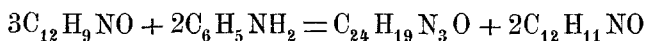
³ Berichte XVIII, Zincke gab den Schmelzpunkt $202-203^{\circ}$ an.

Eprouvetten während 30 Minuten im Wasserbade bei 100° erwärmt, sonach mit Weingeist das Dianilidochinonanil gefällt und dasselbe auf einem gewogenen Filter getrocknet und gewogen.

Die erhaltenen Resultate sind:

- I. 0·1 g Chinonphenylimid gaben 0·060 g des Anils, d. h. 60 Procent,
- II. 0·1 g Chinonphenylimid gaben 0·066 g des Anils, d. h. 66 Procent,
- III. 0·2 g Chinonphenylimid gaben 0·128 g des Anils, d. h. 64 Procent.
- IV. 0·1 g Chinonphenylimid gaben 0·067 g des Anils, d. h. 67·00 Procent,

oder im Mittel gaben 0·1 g Chinonphenylimid 0·0642 des Anils, d. h. 64·2 Procent statt 66·48, welche von der Gleichung:



verlangt werden.

II.

Zwischen Diphenylparazophenylen und Anilin verläuft die Reaction ganz analog. Ich hielt mich an folgende Vorschrift:

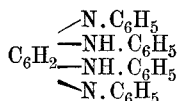
Ein Theil Diphenylparazophenylen wurde mit 15 bis 20 Theilen Anilin in einem Kölbchen bei einer Temperatur von 100—110° während 15—30 Minuten erwärmt. Beim Erkalten fallen kleine, granatrothe Blättchen nieder, da jedoch ein Theil der Verbindung im angewandten Anilin gelöst bleibt, so fällte ich nach vollendeter Reaction den Körper durch einen grossen Überschuss von Weingeist. Ich erhielt einen granatrothbraunen Niederschlag, welcher auf dem Filter mit kochendem Weingeist gewaschen wurde. Derselbe ist, wie die später angeführte Analyse (I) zeigt, vollkommen rein, doch habe ich vorsichtshalber denselben aus Benzol umkrystallisirt. So erhielt ich einen aus granatrothen, glänzenden Blättchen bestehenden Körper, der bei 232° schmolz, in Weingeist fast unlöslich, dagegen von Benzol, Toluol, Anilin oder Nitrotoluol gelöst wird. Auch gibt er mit concentrirter Schwefelsäure eine rothviolette Lösung, welche bei etwa 300° kornblumenblau wird und mit Wasser verdünnt, eine prachtvolle, carmoisinrothe Fluorescenz zeigte.

Die Resultate der Analysen sind:

- I. 0·2029 g (der nicht umkrystallisirten) Substanz gaben 0·6068 g CO₂ und 0·1072 g H₂O.
 II. 0·1792 g (der aus Benzol umkrystallisirten) Substanz gaben 0·536 g CO₂ und 0·0925 g H₂O.
 III. 0·1896 g Substanz gaben 21·5 cm³ Stickstoff bei B = 737·5 w = 15·357 t = 18.

also erhalten			Formel C ₃₀ H ₂₄ N ₄ verlangt
I	II	III	
C = 81·56	81·58		C = 81·81
H = 5·87	5·85		H = 5·45
N = —	—	12·69	N = 12·74

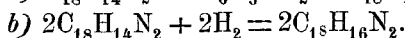
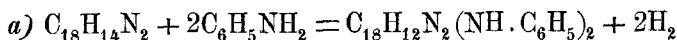
Dieses Ergebniss und obige Eigenschaften beweisen, wie ich glaube, dass erstens aus Diphenylparazophenylen und Anilin wirklich Azophenin gebildet wird, zweitens dass letzterem wirklich die Formel C₃₀H₂₄N₄ zukommt und nicht die seinerzeit von Witt angenommene C₃₆H₂₉N₅ endlich drittens, dass thatsächlich dem Azophenin die von O. Fischer und E. Hepp entwickelte Constitutionsformel:



zugeschrieben werden darf.

In dem Filtrat vom Azophenin befindet sich nur das Diphenylparaphenylendiamin C₁₈H₁₆N₂. Dasselbe habe ich aus dem vom Weingeist befreiten Filtrate mittels verdünnter Salzsäure abgeschieden, wobei das vorhandene Anilin in Lösung übergeht. Das Diphenylparaphenylendiamin bildete nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin graulich silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 132°, welche sich mit concentrirter Salpetersäure purpurroth färbten, ausserdem in benzolischer Lösung mittels Quecksilberoxyd sehr leicht in das Diphenylparazophenylen übergeführt werden konnten.

Auf Grund obiger Thatsachen komme ich zu dem Schlusse, dass die Einwirkung von Anilin auf Diphenylparazophenylen thatsächlich nach folgenden Gleichungen verläuft:



Da das Azophenin in Alkohol fast unlöslich ist, so versuchte ich auch obige Gleichungen quantitativ zu verfolgen, wobei ich mich derselben Methode wie früher bediente. Die erhaltenen Resultate sind:

- I. 0·2 g Diphenylparazophenylen gaben 0·121 = 60·5 Procent Azophenin,
- II. 0·1 g Diphenylparazophenylen gaben 0·061 = 61·0 Procent Azophenin,
- III. 0·1 g Diphenylparazophenylen gaben 0·059 = 59·0 Procent Azophenin,
- IV. 0·1 g Diphenylparazophenylen gaben 0·058 = 58·0 Procent Azophenin,
- V. 0·1 g Diphenylparazophenylen gaben 0·061 = 61·0 Procent Azophenin,

es wurden somit im Mittel 59·9 Procent Azophenin gebildet statt 56·84, welche nach obigen Gleichungen entstehen sollten.

Dieses um 3 Procent zu hohe Resultat könnte auf die Weise erklärt werden, dass der nach der Gleichung *a*) entstehende Wasserstoff nicht quantitativ zur Reduction nach Gleichung *b*) verwendet wird, sondern dass ein kleiner Theil desselben unbenutzt fortgeht, demzufolge wird mehr wie ein Drittel des Diphenylparazophenylens in Azophenin umgewandelt. Daraus wäre weiter zu folgern, dass bei der Einwirkung von Anilin in Gegenwart von oxydirenden Agentien auf Diphenylparazophenylen, letzteres quantitativ in Azophenin überzuführen wäre. Diese Reaction würde die beste Methode zur Darstellung des Azophenins bilden und wird dies der Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Schliesslich versuchte ich zu ermitteln, in wie weit die Ausbeute an Azophenin von der Temperatur abhängig ist.

Die diesbezüglichen Zahlen sind:

- I. 0·1 g Azophenylen gaben bei 80° während 30 Minuten 0·0592 Azophenin.
- II. 0·1 g Azophenylen gaben bei 100—110° während 30 Minuten 0·0586 Azophenin.

- III. 0·1 g Azophenylen gaben bei 120—130° während 30 Minuten
0·0620 Azophenin.
- IV. 0·1 g Azophenylen gaben bei 140—150° während 60 Minuten
0·0604 Azophenin.
- V. 0·1 g Azophenylen gaben bei 160—170° während 30 Minuten
0·560 Azophenin.
- VI. 0·1 g Azophenylen gaben bei 170—180° während 30 Minuten
0·0404 Azophenin.
- VII. 0·1 g Azophenylen gaben bei 170—180° während 60 Minuten
0·0420 Azophenin.

Diese Zahlen zeigen, dass beim Verlauf der Reaction oberhalb 160 die Ausbeute an Azophenin sich verringert. Es stimmt dies mit der von O. Witt einerseits und O. Fischer und E. Hepp andererseits festgestellten Thatsache, dass auch bei Anwendung anderer Darstellungsmethoden das Quantum an Azophenin bei höheren Temperaturen immer kleiner wird und zuletzt ganz verschwindet, wogegen andere verwandte Körper entstehen, welche mit dem Namen Induline bezeichnet werden. Ich halte es nun für möglich, dass jene Körper zum Theile Producte einer weiteren analogen Einwirkung des Anilins auf Azophenin sind, was in Betracht der Constitution desselben umso wahrscheinlicher erscheint, als dasselbe noch zwei Wasserstoffatome jedenfalls in derselben Lage besitzt, in welcher die im Diphenylparazophenylen durch Anilinreste vertreten waren.
