

Über den Oxydationsverlauf bei Arylschwefelaryliden

Von

Erich Gebauer-Fülnegg und Eugen Riesz

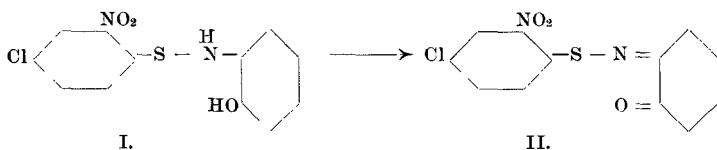
Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1928)

Über die Oxydation der aus 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid und verschiedenen aromatischen Basen hergestellten Anilide war schon in früheren Mitteilungen berichtet worden. Die aus den Chlornitrophenylschwefeloxyaniliden erhaltenen Oxydationsprodukte wurden dem Typus der Chinonschwefelimine zugerechnet¹, während der bei der Oxydation des nicht weiter substituierten Chlornitrophenylschwefelanilids entstehenden Verbindung noch keine endgültige Formel zuerkannt werden konnte².

In vorliegender Arbeit soll über die aus Chlornitrophenylschwefelchlorid einerseits und *o*-Aminophenol, *p*-Phenyldiamin, *o*-Phenyldiamin und asym. Dimethyl-*p*-phenyldiamin andererseits gebildeten Schwefelanilide und ihr Verhalten bei der Oxydation berichtet werden.

Das aus Chlornitrophenylschwefelchlorid und *o*-Aminophenol erhaltene Anilid (I) ließ sich in analoger Weise wie das *p*-isomere zu einer um zwei Wasserstoffatome ärmeren Verbindung oxydieren, die als Chlornitrophenyl-*o*-chinonschwefelimin (II) aufzufassen ist.



Bei der Einwirkung von Chlornitrophenylschwefelchlorid auf *p*-Phenyldiamin wurde das Dianilid (III) erhalten, welches beim



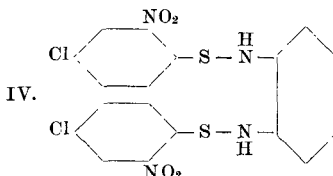
Behandeln mit allen Oxydationsmitteln, sowie auch schon beim längeren Kochen mit Eisessig oder Azeton in ein sehr hoch-

¹ M. f. Ch. 47, 57 (1926), Am. chem. Soc. 49, 1361 (1927).

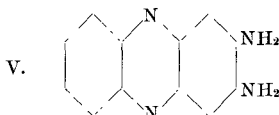
² M. f. Ch. 48, 645 (1927).

schmelzendes, sehr schwer lösliches, rotgefärbtes Produkt überging. Bei sehr langem Behandeln mit siedendem Eisessig wurde außerdem noch ein zweites violett gefärbtes, tiefer schmelzendes Produkt gefaßt. Beim Chlorieren der erwähnten roten Verbindung wurden Chlornitrobenzolsulfochlorid und Chlorammon erhalten. Dieselben Körper wurden auch bei einem analogen Versuche mit dem Dianilid (III) isoliert; man konnte aber während des Einleitens von Chlor das intermediäre Übergehen des Dianilids in sein Oxydationsprodukt durch Farbenumschlag und vorübergehende Abscheidung eines roten Niederschlages konstatieren. Sowohl das rote als auch das violett gefärbte Oxydationsprodukt wurden zwar analysiert, doch wurde von Formulierungen für beide Verbindungen vorläufig Abstand genommen, da zuerst noch weiteres experimentelles Material gesammelt werden soll.

Bei der Einwirkung von Chlornitrophenylschwefelchlorid auf *o*-Phenylendiamin wurde auch ein Dianilid (IV)



und außerdem 2, 3-Diaminophenazin (V) in Form seines salzsauren Salzes

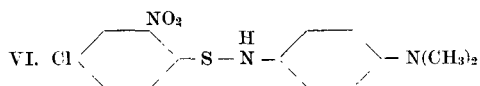


erhalten. Die Entstehung der letzteren Verbindung erklärt sich offenbar durch den kondensierenden Einfluß des im Laufe der Reaktion gebildeten Chlorwasserstoffes. 2, 3-Diaminophenazin entsteht nach Angaben der Literatur¹ durch Einwirkung von Eisenchlorid auf *o*-Phenylendiamin, ferner wurde seine Bildung in jüngster Zeit — schon nach Abschluß vorliegender Versuche — von Battagay und Kern² bei der Einwirkung von Trichlormethansulfonsäurechlorid auf *o*-Phenylendiamin beobachtet. Das Dianilid (IV) geht bei Anwendung von Oxydationsmitteln, bzw. längerem Kochen mit Eisessig in ein rot gefärbtes Oxydationsprodukt über, für welches vorläufig auch noch keine Formel aufgestellt wurde.

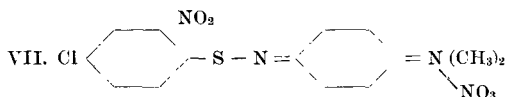
Bei der Einwirkung von Chlornitrophenylschwefelchlorid auf asym. Dimethyl-*p*-phenylendiamin entstand das Anilid (VI), welches nach

¹ J. pr. 3, 144 (1871); B. 5, 202 (1872); B. 22, 356 (1889); B. 35, 4303 (1902).

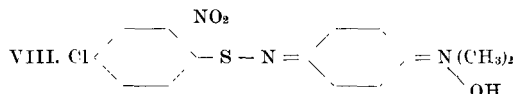
² Bull. Soc. Chim. de France [4] 47, 34 (1927), C 1927. I. 1815.



verschiedenen Methoden der Oxydation unterworfen wurde. Es zeigte sich hiebei, daß das erwartete Oxydationsprodukt nur bei Anwendung gewisser Oxydantien isoliert werden konnte und in vielen Fällen, z. B. bei Anwendung von Wasserstoff-superoxyd nur das intermediäre Vorhandensein des Oxydationsproduktes aus einem starken, leicht erkennbaren Farbumschlag auf Rot konstatiert wurde, während sich dann eine braune Verbindung abschied. Am besten gelang die Darstellung des Oxydationsproduktes bei Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf das Anilid (VI) direkt oder auf eine Eisessiglösung desselben. Die so gewonnene Substanz konnte aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisiert werden und stellt jedenfalls ein salpetersaures Salz dar (VII).



Die in Form roter Nadeln erhaltene Verbindung zeigte Eigenschaften eines basischen Farbstoffes, färbt also Schafwolle direkt sowie gebeizte Baumwolle an. Genau so wie das Farbsalz selbst gegen Wasser unbeständig ist und beim Kochen mit diesem in einen braun gefärbten Körper übergeht — die Substanz kann daher nicht aus Wasser, sondern nur aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisiert werden —, wird auch die auf der Faser erzeugte Färbung durch siedendes Wasser leicht wieder zersetzt. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des roten Farbstoffes mit Ammoniak scheidet sich ein amorpher, brauner Körper ab, der offenbar die freie Base (VIII) vorstellt und mit dem beim Kochen des



salpetersauren Salzes mit Wasser gebildeten Zersetzungsprodukte und mit der bei der Oxydation des Anilids (VI) mit H_2O_2 gefaßten Verbindung identisch ist. Wird auf diese Farbbase Säure einwirken gelassen, so bildet sich wieder ein Farbsalz zurück, was durch Farbumschläge, bzw. Isolierung des Salzes konstatiert werden konnte. Derartige nur vorübergehende Farbumschläge wurden bei der Einwirkung von Salzsäure, Weinsäure und Oxalsäure auf die Base beobachtet, ohne daß die entsprechenden Salze hätten gefaßt werden können, während bei der Einwirkung von Salpetersäure das schon erwähnte salpetersaure Salz gewonnen wurde.

Bei Einwirkung einer wässerigen Chromsäurelösung auf eine azetonische Lösung des Anilids (VI) wurde ein rotbraun

gefärbter, chromhaltiger Körper erhalten, bei dessen Entstehung die Chromsäure offenbar analog wie früher die Salpetersäure die Funktion sowohl des oxydierenden als auch des sauren Bestandteiles übernommen hatte. In Übereinstimmung mit dieser Annahme konnte die chromhaltige Verbindung mit Salpetersäure in das früher angeführte salpetersaure Salz (VII) umgewandelt werden, während andererseits aus ihr beim Behandeln mit Alkalien oder auch schon beim Kochen mit Wasser die freie Base (VIII) erhalten wurde. Letztere Verbindung entstand auch meistens bei der Oxydation des Anilids (VI) in Eisessiglösung mit Natriumbichromat; das chromhaltige Oxydationsprodukt ist nach dieser Methode nur schwer zu isolieren.

Versuchsteil.

(Bearbeitet von Oskar Strakosch)

I. Derivate des *o*-Aminophenols.

5 g 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid wurden in 75 cm³ Äther gelöst und mit einer ätherischen Suspension von 5 g sublimiertem *p*-Aminophenols versetzt. Schon in der Kälte war an der Verfärbung des Lösungsmittels das Eintreten der Reaktion zu erkennen. Zu ihrer Vervollständigung wurde noch 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, wobei sich das salzsaure Salz des *p*-Aminophenols abschied. Dieses wurde nun abfiltriert und das ätherische Filtrat zur Trockene eingedampft. Es verblieb ein dunkelroter Rückstand, der in Alkohol und Äther leicht, in Benzol und Chloroform schwerer, in Schwefelkohlenstoff nahezu unlöslich war. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Chloroform erhielt man rotbraune Krystalle, die den konstanten F. P. 143^o aufwiesen (Ausbeute 6.5 g). Die im Vakuum über Chlorealcium zur Konstanz getrocknete Substanz ergab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel C₁₂H₉N₂O₃ SCl eines 4-Chlor-2-nitrophenylschwefel-2'-oxyanilids (I) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1106 g Subst. 0.1968 g CO₂ 0.0317 g H₂O.
 0.2010 g „ 16.3 cm³ N (20°, 763 mm).
 0.0948 g „ 0.0470 g AgCl 0.0778 g BaSO₄.

C₁₂H₉N₂O₃ SCl.

ber. C 48.55; H 3.06; N 9.44; S 10.81; Cl 11.96.
 gef. C 48.53; H 3.21; N 9.48; S 11.27; Cl 12.26.

Behufs Oxydation wurden 3 g dieses *o*-Oxyanilids in der dazu ausreichenden Menge Eisessig in der Hitze gelöst und mit einer warmen gesättigten Lösung von 6 g Natriumbichromat in Eisessig versetzt. Es trat sofort starke Rotfärbung auf und da nach längerem Stehen weder aus der Eisessiglösung etwas auskrystallisierte noch beim Ausgießen in Wasser sich etwas abschied, wurde bei der Wiederholung des Versuchs das noch warme Reaktionsprodukt rasch in kaltes Wasser ausgegossen, wobei sich ein roter, voluminöser Niederschlag abschied. (Beim längeren Stehenlassen des Reaktionsgemisches ging die Oxydation offenbar zu weit, indem wasserunlösliche Verbindungen entstanden.) Es wurde nun mit viel Äther ausgeschüttelt, wobei sich die ätherische Lösung stark rot färbte. Dieselbe wurde mit Sodalösung bis zum Eintritt neutraler Reaktion gewaschen, hierauf über Chlorealcium getrocknet und dann vollkommen abdunsten gelassen. Die auf diese Weise erhaltenen roten Blättchen (2 g) sind in Eisessig, Äther, Aceton, Chloroform leicht, in Benzin und Benzol fast unlöslich. Trotz wiederholter Versuche, das Produkt krystallisiert zu erhalten, konnte die Substanz nur in amorphem Zustand gewonnen werden. Die Reinigung gelang am besten mit Schwefelkohlenstoff, wobei ein konstanter F. P. von 134–135^o ermittelt wurde.

Bei der Oxydation mit Perhydrol in saurer oder neutraler Lösung wurde nur schwache Verfärbung konstatiert, ohne daß ein Produkt gefaßt werden konnte. Bei der Oxydation in alkalischer Lösung konnte hingegen das soeben besprochene Oxydationsprodukt aus der mit Wasser stark verdünnten Lösung durch Ausschütteln mit Äther gefaßt werden. Die im Vakuum über Schwefelsäure zur Konstanz getrocknete Substanz ergab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel $C_{12}H_7O_3N_2SCl$ eines 4-Chlor-2-nitrophenyl-*o*-chinon-schwefelamins (II) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0-1028 g Subst. 0-1851 g CO_2 0-0216 g H_2O .
 0-1138 g „ 0-2030 g CO_2 0-0273 g H_2O .
 0-1021 g „ 8-35 cm^3 N (17° , 756 mm).
 0-1371 g „ 11-45 cm^3 N (18° , 756 mm).
 0-1335 g „ 0-0741 g AgCl 0-1270 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_7O_3N_2SCl$.

ber. C 48-88; H 2-40; N 9-51; S 10-88; Cl 12-04.

gef. C 49-11, 48-65; H 2-35, 2-68; N 9-58, 9-74; S 11-36; Cl 11-94.

II. Derivate des *p*-Phenylendiamins

10 g 4-Chlor-2-nitrophenylschwefelchlorid wurden in 150 cm^3 Äther gelöst und mit einer Lösung von 5 g *p*-Phenylendiamin in 400 cm^3 Äther versetzt, wobei sogleich ein lichtbrauner Niederschlag ausfiel. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, der Niederschlag hierauf abfiltriert und dann mit Wasser gründlich ausgekocht. Im Wasserauszug konnte *p*-Phenylendiaminchlorhydrat mit Silbernitrat nachgewiesen werden. Der wasserunlösliche Rückstand ist in Eisessig, Chloroform, Essigester und Aceton leicht, in Äther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzin sehr schwer löslich. Es wurde zuerst aus Aceton und dann mehrmals aus Essigester umkristallisiert, wobei der konstante F. P. 212° ermittelt wurde. Beim Eindampfen des erwähnten ätherischen Filtrats wurden ganz geringe Mengen derselben Verbindung erhalten. Die Analyse der über Chlorcalcium im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergab Werte, die mit den für die Formel $C_{18}H_{12}O_4N_4S_2Cl_2$ eines sym. Bis-(4'-chlor-2'-nitrobenzolsulfonyl)-1,4-diaminobenzols (III) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0-0967 g Subst. 0-1576 g CO_2 0-0212 g H_2O .
 0-1023 g „ 0-1691 g CO_2 0-0251 g H_2O .
 0-0856 g „ 9-1 cm^3 N (22° , 737 mm).
 0-1401 g „ 0-0850 g AgCl 0-1339 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{12}O_4N_4S_2Cl_2$.

ber. C 44-70; H 2-50; N 11-60; Cl 14-68; S 13-27.

gef. C 44-45, 45-08; H 2-45, 2-74; N 11-93; Cl 15-01; S 13-13.

Zwecks Oxydation des Bis-(chlornitrobenzolsulfonyl)-diaminobenzols wurden 5 g dieser Substanz in zirka 200 cm^3 Aceton gelöst und mit einer Lösung von 6 g Natriumbichromat in 20 g konzentrierter Salzsäure versetzt, wobei sofort eine starke Rotfärbung beobachtet werden konnte. Es wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunde am Wasserbad gekocht, der nach dem Verdünnen mit Wasser ausfallende, stark rot gefärbte Niederschlag abfiltriert und mit heißem Wasser gründlich nachgewaschen. Die Ausbeute an Rohsubstanz betrug 5 g. Das Produkt ist in Chloroform, Benzol, Alkohol, Aceton und Äther nur sehr wenig, in Tetrachloräthan etwas mehr, in Benzin und Schwefelkohlenstoff dagegen gar nicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure ist es mit tiefblauer Farbe löslich, die beim Verdünnen mit Wasser wieder in Rot übergeht. Mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, zeigt es keine Veränderung. Zur Reinigung des Oxydationsproduktes wurde erst mit Aceton gekocht und dann aus Tetrachloräthan mehrmals umgelöst, wobei ein hellrot gefärbtes, amorphes Produkt erhalten wurde, das unter Zersetzung bei $264-270^\circ$

schmolz. Andere Oxydationsversuche in Aceton- oder in Eisessiglösung mit Perhydrol ergaben das gleiche Produkt, wie durch einen Mischschmelzpunkt nachgewiesen wurde. Die Analyse des im Vakuum über Chlorcalcium getrockneten Produktes ergab nachstehende Werte:

0-0989 g Subst. 0-1555 g CO₂ 0-0166 g H₂O.
 0-0975 g „ 0-1536 g CO₂ 0-0185 g H₂O.
 0-0903 g „ 8-85 cm³ N (22°, 736 mm).
 0-0958 g „ 0-0612 g AgCl 0-0965 g BaSO₄.
 0-0781 g „ 0-0501 g AgCl 0-0800 g BaSO₄.

gef. C 42-88, 42-97; H 1-88, 2-12; N 10-98; Cl 15-80, 15-87; S 13-83, 14-07.

Bei längerem (einstündigem) Kochen des Bis-(chlornitrobenzolsulfonyl)-diaminobenzols mit überschüssigem Eisessig am Rückflußkühler wurde das Entstehen eines roten flockigen Niederschlages auch ohne Zusatz eines Oxydationsmittels beobachtet, der mit dem schon beschriebenen Oxydationsprodukt identisch war. Dasselbe konnte auch bei langem Kochen der erwähnten Verbindung mit Aceton allein, bzw. auch mit alkoholischer Kalilauge oder mit starken Säuren erhalten werden.

Wurde dagegen das Bis-(chlornitrobenzolsulfonyl)-diaminobenzol lange Zeit im offenen Becherglas gekocht, so daß der Eisessig verdunsten konnte, so kristallisierte bei genügender Konzentration nach dem Abkühlen der Lösung ein dunkelvioletter Niederschlag aus, der in Aceton und Essigester sehr leicht, in Alkohol, Eisessig, Chloroform schwerer, in Benzin und Äther unlöslich war. Es wurde mehrmals aus Eisessig umkristallisiert, worauf das Produkt sich in Form von Warzen abschied, die bei 212° unter Zersetzung schmolzen. Mit alkoholischer Lauge gekocht, färbte sich die Lösung der Substanz braun, mit Zink und Eisessig wurde sie entfärbt. Mit konzentrierter Schwefelsäure geht das Produkt mit blauer Farbe in Lösung. Die Analysen des im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Produktes ergaben folgende Werte:

0-1003 g Subst. 0-1549 g CO₂ 0-0156 g H₂O.
 0-0993 g „ 0-1510 g CO₂ 0-0126 g H₂O.
 0-1073 g „ 7-85 cm³ N (20°, 743 mm).
 0-1026 g „ 0-0852 g AgCl.

gef. C 42-12, 41-47; H 1-74, 1-42; N 8-33; Cl 20-54.

Zwecks Spaltung wurden 3 g des vorher besprochenen roten Oxydationsproduktes in zirka 200 cm³ Chloroform suspendiert und in der Kälte trockenes Chlorgas eingeleitet. Nach 3 Stunden war die Substanz gänzlich in Lösung gegangen, wobei das Chloroform entfärbt wurde. Beim teilweisen Eindampfen der Chloroformlösung fielen geringe Mengen (0-8 g) eines weißen Körpers aus, der als Ammonchlorid identifiziert wurde. Der Rest der Lösung wurde nun zur Trockene eingedampft und hiebei als Rückstand eine schwach gelb gefärbte Krystallmasse erhalten. Dieselbe wurde mehrmals aus Petroläther umkristallisiert und zeigte hierauf den konstanten F. P. 75°. Die laugen farblosen Nadeln (1-5 g) wurden durch Mischschmelzpunkt mit dem von Blanksma¹ bereits beschriebenen und auch bei der Chlorierung des Chlornitrophenylschwefelanilids² erhaltenen 4-Chlor-2-nitrobenzolsulfochlorid identifiziert. Wurde Bis-(chlornitrobenzolsulfonyl)-diaminobenzol in Chloroformlösung der Chlorierung unterworfen, so schied sich nach einiger Zeit eine rote Verbindung ab, die mit dem Oxydationsprodukt identifiziert werden konnte. Bei weiterem Chloreinleiten ging das ausgefallene Produkt jedoch wieder in Lösung und als Endprodukte wurden auch in diesem Falle Chlornitrobenzolsulfochlorid und Ammonchlorid erhalten.

¹ R. 20, 131 (1901).

² M. f. Ch. 48, 645 (1927).

III. Derivate des *o*-Phenylendiamins.

5 g Chlornitrophenylschwefelchlorid wurden in 70 cm³ Äther gelöst und mit einer Lösung von 2.5 g reinem *o*-Phenylendiamin in 100 cm³ Äther versetzt. Schon in der Kälte fiel ein orangegegelber Niederschlag aus, der hauptsächlich aus *o*-Phenylendiaminchlorhydrat bestand. Nach kurzem vorsichtigen Erwärmen wurde die vom gelben Niederschlage getrennte, rot gefärbte ätherische Lösung langsam im Vakuum so weit abgedunstet, bis feine rote Krystallnadeln ausfielen. Diese sind in Äther, Essigester und Aceton leicht, in Benzol und Chloroform weniger, in Alkohol, Benzin und Tetrachlorkohlenstoff fast unlöslich. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther zeigten sie den konstanten F. P. 181°. Wurde die Krystallisation mit höher siedenden Lösungsmitteln, z. B. Benzol, vorgenommen, so entstanden Umwandlungsprodukte des primär entstandenen Körpers vom F. P. 181°, die erst aufgeklärt werden müssen. Die roten Nadeln vom F. P. 181° (3 g) gaben, nachdem sie über Chlorcalcium im Vakuum zur Konstanz gebracht worden waren, bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel C₁₈H₁₂O₄N₄S₂Cl₂ eines sym. Bis-(4'-chlor-2'-nitrobenzolsulfonyl)-1,2-diaminobenzols (IV) berechneten in Übereinstimmung standen.

0.1007 g Subst. 0.1642 g CO₂ 0.0248 g H₂O.
 0.1002 g „ 10.00 cm³ N (18°, 755 mm).
 0.1226 g „ 12.5 cm³ N (19°, 751 mm).
 0.1710 g „ 0.1025 g AgCl 0.1661 g BaSO₄.

C₁₈H₁₂O₄N₄S₂Cl₂.

ber. C 44.70; H 2.50; N 11.60; Cl 14.68; S 13.27.

gef. C 44.47; H 2.75; N 11.63, 11.78; Cl 14.83; S 13.34.

Der früher erwähnte, in Äther unlösliche gelbe Niederschlag wurde nun mit Wasser ausgekocht. Aus dem stark rot gefärbten Wasserauszug, der Chlorreaktion zeigte, schieden sich nach längerem Stehen feine rubinrot gefärbte, vom *o*-Phenylendiaminchlorhydrat gänzlich verschiedene Nadeln aus, die abfiltriert und zur Reinigung mehrmals aus Wasser umkrystallisiert wurden. Beim Kochen mit Alkalilauge ging die salzsäurehaltige Substanz in Lösung und beim Erkalten krystallisierte aus dieser Lösung offenbar die freie Base in Form gelber Nadeln aus. Sowohl beim salzsauren Salz als auch bei der freien Base war die qualitative Probe auf Schwefel negativ, die auf Stickstoff positiv. Beide Substanzen zeigten keinen glatten Schmelzpunkt, sondern zersetzten sich bei hoher Temperatur (über 340°). Nach Angaben der Literatur¹ geht nun *o*-Phenylendiamin bei Anwesenheit von Eisenchlorid in Diaminophenazin über, welches in gelben Nadeln krystallisiert und ein rot gefärbtes salzsaures Salz bildet, das beim Behandeln mit Ammoniak wieder in die gelb gefärbte Base übergeht. Als charakteristische Reaktion für das Diaminophenazin wird angegeben², daß die freie Base mit konzentrierter Schwefelsäure eine grasgrüne Lösung gibt, deren Farbe auf Zusatz von Wasser in Orange-rot umschlägt, ferner daß eine alkoholische oder benzolische Lösung der Base eine starke grüngelbe Fluoreszenz zeigt. Alle diese Reaktionen verliefen bei dem vorliegenden Produkt ganz analog und auch die Analyse der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergab Werte, die mit den für die Formel C₁₂H₁₀N₄ eines 2,3-Diaminophenazins (V) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1064 g Subst. 24.5 cm³ N (19°, 755 mm).
 0.0873 g „ 20.5 cm³ N (19°, 743 mm).

C₁₂H₁₀N₄.

ber. N 26.67.

gef. N 26.74, 26.84.

¹ J. pr. 3, 144 (1871); B. 5, 202 (1872); B. 22, 356 (1889); B. 35, 4303 (1902).

² B. 22, 357 (1889).

In einer übrigens schon nach Abschluß dieser Versuche erschienenen Arbeit von Battagay und Kern¹ wurde eine analoge Bildung von salzsaurem Diminophenazin bei der Einwirkung von Trichlormethansulfonsäurechlorid auf *o*-Phenylendiamin beobachtet.

Behufs Oxydation wurden 5 g des Anilids (IV) in 200 cm³ Eisessig in der Hitze gelöst und mit einer Lösung von 6 g Natriumbichromat in 50 cm³ Eisessig versetzt, wobei eine starke Verfärbung und Ausscheidung eines Niederschlages beobachtet wurde. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde in viel Wasser ausgegossen, wobei ein rotvioletter flockiger Niederschlag ausfiel, der abfiltriert und getrocknet wurde. Die amorphe dunkelviolette Masse zeigte einen Rohschmelzpunkt von 187–193° (Ausbeute 5 g). Sie ist in den meisten niedrig siedenden organischen Solventien unlöslich, in Xylol, Toluol wenig, in Tetrachloräthan leicht löslich. Mit Lauge gekocht, tritt Zersetzung ein. Mit konzentrierter Schwefelsäure geht das Produkt in der Kälte mit hellvioletter Farbe in Lösung und zersetzt sich beim Kochen. Es wurde mehrmals aus Tetrachloräthan umkrystallisiert, wobei sich rotgelbe Krystalldrusen abschieden. Sonderbarerweise liegt der Schmelzpunkt dieser Krystalldrusen bei 172°, also niedriger als der des Rohproduktes, was vielleicht durch eine Umwandlung des letzteren beim Umkrystallisieren erklärt werden könnte.

Wurde das Bis-(4-nitrochlorbenzolsulfonyl)-1, 2-diaminobenzol längere Zeit mit Eisessig gekocht, so schied sich in Analogie zu dem *p*-isomeren ein rotbrauner Niederschlag ab, der sich auch hier, wie dies der Mischschmelzpunkt zeigte, mit dem beschriebenen Oxydationsprodukt als identisch erwies.

IV. Derivate des asym. Dimethyl-*p*-phenylendiamins.

5 g asym. Dimethyl-*p*-phenylendiamin wurden in 250 cm³ Benzin (60–80°) gelöst und mit einer Lösung von 4.1 g Chlornitrophenylschwefelchlorid in 400 cm³ Benzin versetzt, wobei sich sofort in der Kälte ein gelbgrüner Niederschlag abschied. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 2 Stunden am Wasserbad gekocht. Nach Abfiltrieren und gründlichem Ausziehen des Niederschlages mit Äther verblieb als Rückstand am Filter das salzsaure Salz des asym. Dimethyl-*p*-phenylendiamins. Die ätherische Lösung wurde partiell abgedunstet, wobei sich braunrote Krystallnadeln abschieden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther wurde der konstante F. P. 152° gefunden. Die Verbindung ist in Aceton, Chloroform und Eisessig leicht, in Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff schwerer, in Benzin unlöslich. Das über Schwefelsäure im Vakuum zur Konstanz gebrachte rotbraune Produkt ergab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel C₁₄H₁₄O₂N₂SOCl eines 1-Dimethylamino-4(4'-chlor-2'-nitrobenzolsulfonyl)-aminobenzols (VI) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0.1038 g Subst. 0.1975 g CO₂ 0.0366 g H₂O.

0.0999 g „ 11.3 cm³ N (17°, 736 mm).

0.1079 g „ 0.0491 g AgCl 0.0755 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄O₂N₂SOCl.

ber. C 51.91; H 4.36; N 12.98; Cl 10.96; S 9.91.

gef. C 51.89; H 3.95; N 12.90; Cl 11.26; S 9.61.

Behufs Oxydation wurden 2 g der angeführten Verbindung in der Kälte, in 30 cm³ konzentrierter Salpetersäure gelöst, wobei intensive Rotfärbung beobachtet wurde. In Wasser ausgegossen, fiel ein roter flockiger Niederschlag aus, der mehrmals aus stark verdünnter Salpetersäure umkrystallisiert wurde. Auf diese Weise wurden feine rote Nadeln vom konstanten F. P. 102° erhalten. Dieselben sind in Eisessig und Alkohol leicht, in Aceton schwerer, in fast allen anderen organischen Lösungsmitteln unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich mit blauer Farbe, mit Wasser oder mit Alkalien gekocht, tritt unter Abscheidung eines braunen Produktes Zersetzung ein. In der Annahme, daß ein basischer Farbstoff

¹ Bull. Soc. Chim. de France [4] 41, 34 (1927). C. 1927. I. 1815.

in Form seines salpetersauren Salzes vorliege, wurden Färbeversuche auf gebeizter Baumwolle durchgeführt. Diese wurde zuerst rot angefärbt, doch ging die Farbe beim Waschen mit heißem Wasser in Braun über. Dieselbe Unbeständigkeit der Farbe wurde beobachtet, wenn Schafwolle in einer schwach essigsauren Lösung direkt angefärbt wurde. Die im Vakuum zur Konstanz gebrachten roten Nachh ergaben bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel $C_{14}H_{13}O_5N_4SCl$ (VII) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0-0934 g Subst. 0-1481 g CO_2 0-0285 g H_2O .
 0-1063 g „ 0-1702 g CO_2 0-0361 g H_2O .
 0-0819 g „ 0-95 cm^3 N (17°, 756 mm).
 4-340 mg „ 1-530 mg AgCl.

$C_{14}H_{13}O_5N_4SCl$.

ber. C 43-68; H 3-41; N 14-57; Cl 9-22.

gef. C 43-25, 43-67; H 3-42, 3-80; N 14-23; Cl 8-72.

Zur Darstellung der freien Base wurde 1 g des salpetersauren Salzes in Alkohol gelöst und mit Ammoniak bis zur deutlichen alkalischen Reaktion versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in viel Wasser ausgegossen, wobei ein grünbrauner flockiger Niederschlag ausfiel, der nach dem Filtrieren und Trocknen dunkelbraun aussah. Derselbe war in Äther, Chloroform und Benzol leicht, in Alkohol und Schwefelkohlenstoff schwerer, in Benzin fast unlöslich. In konzentrierten Säuren löst er sich im allgemeinen mit roter, in konzentrierter Schwefelsäure jedoch mit violetter Farbe. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol wurde ein konstanter Zersetzungspunkt bei 186° ermittelt (Ausbeute 0-8 g). Die Mischschmelzpunkte mit dem durch Kochen des salpetersauren Salzes mit Wasser oder Alkalien erhaltenen Produkte zeigten keine Depressionen, so daß die Identität dieser auf verschiedene Weise erhaltenen Verbindungen bewiesen erscheint. Diese freie Base wurde auch bei Oxydation des Anilids (VI) mit Wasserstoffsperoxyd in saurer Lösung erhalten. Wird die Base mit wenig konzentrierter Salpetersäure versetzt, so löst sie sich, wie schon gesagt, mit roter Farbe auf. Beim Ausgießen dieser Lösung in Wasser fällt wieder das rote salpetersaure Salz aus, welches nach Umkrystallisieren aus verdünnter Salpetersäure durch einen Mischschmelzpunkt mit dem früher beschriebenen salpetersauren Salz identifiziert wurde. Bei Behandlung der freien Base mit Oxalsäure, Weinsäure und Chromsäure konnte man auch die Bildung der entsprechenden Farbsalze an der auftretenden Rotfärbung erkennen. Außer bei der letztgenannten Säure konnten die dabei entstehenden Produkte wegen ihrer Unbeständigkeit nicht gefaßt werden. Die über Chlorcalcium im Vakuum zur Konstanz getrocknete Substanz vom F. P. 186° ergab bei der Analyse Werte,

die auf die Formel $C_{14}H_{14}O_5N_3SCl$ (VIII) hinviesen.

5-107 mg Subst. 9-199 mg CO_2 1-951 mg H_2O .
 0-1010 g „ 11-00 cm^3 N (20°, 756 mm).
 0-1084 g „ 0-0465 g AgCl 0-0781 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}O_5N_3SCl$.

ber. C 49-46; H 4-15; N 12-37; Cl 10-44; S 9-44.

gef. C 49-12; H 4-28; N 12-62; Cl 10-61; S 9-89.

Werden 2 g des aus asym. Dimethyl-*p*-phenylendiamin und Chlornitrophenylschwefelchlorid gebildeten Anilids in Aceton gelöst und mit einer wässrigen Lösung von überschüssiger, freier Chromsäure versetzt, so färbt sich das Gemisch sofort stark rot und scheidet einen roten Niederschlag aus, der durch Ausgießen in Wasser vollständig ausgefällt werden konnte. Der Körper ist getrocknet rotbraun gefärbt (Ausbeute 3-5 g), in fast allen organischen Lösungsmitteln unlöslich, in konzentrierten Säuren leicht löslich. Die Substanz ist unschmelzbar und hinterläßt beim Verbrennen einen grünen Rückstand von Chromoxyd. Mit Salpetersäure erwärmt, geht das Produkt in das früher beschriebene salpetersaure Salz über.

Hiebei konnte im sauren Filtrat das Chrom qualitativ mit Ammoniak als Chromhydroxyd nachgewiesen werden. Beim Kochen mit Wasser sowie auf Zusatz von Alkalilauge scheidet sich aus der Chromverbindung die Base ab, was durch einen Mischschmelzpunkt mit dieser vorher beschriebenen Verbindung nachgewiesen wurde. Versuche, sechswertiges Chrom mit Kaliumjodid qualitativ in der Chromverbindung selbst nachzuweisen, verliefen negativ, da keine Jodabscheidung beobachtet werden konnte. Ebenso ergebnislos war die Probe mit Wasserstoffsuperoxyd und Äther. Die Analysen des über Chlorcalcium im Vakuum zur Konstanz gebrachten Produktes ergaben folgende Werte:

4.948 mg Subst.	6.625 mg CO ₂	1.654 mg H ₂ O	0.883 mg Rückst. (Cr ₂ O ₃).
0.1137 g	„ 0.1563 g CO ₂	0.0356 g H ₂ O.	
0.0938 g	„ 0.1308 g CO ₂	0.0238 g H ₂ O.	
0.0978 g	„ 8.05 cm ³ N (20°, 756 mm).		
0.1215 g	„ 0.0394 g AgCl	0.0708 g BaSO ₄ .	
0.1291 g	„ 0.0243 g Cr ₂ O ₃ .		

gef. C 36.52, 37.49, 38.03; H 3.74, 3.50, 3.33; N 9.54; S 8.00; Cl 8.02; Cr 12.23, 12.88.

Beim Versetzen einer Eisessiglösung des aus Chlornitrophenylschwefelchlorid und asym. Dimethyl-*p*-phenylendiamin hergestellten Anilids mit Natriumbichromat, färbte sich die Lösung sofort dunkelrot. Beim Ausgießen in Wasser fiel nicht, wie im Vorversuch in der Eprouvette, bei dem die Bildung des roten chromhaltigen Oxydationsproduktes beobachtet wurde, ein rotes, sondern ein braunes Reaktionsprodukt aus, das nach der Reinigung den F. P. 186° zeigte und mit der früher beschriebenen Base identisch war.
