

512. Otto Fischer und Oscar Jonas: Beitrag zur Oxydation der aromatischen Orthodiamine und Orthoamidophenole. [Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. Oktober.)

Durch die früher mitgetheilten Versuche von O. Fischer und E. Hepp ist festgestellt, dass bei der Oxydation des *o*-Phenylendiamins mit Eisenchlorid aus 2 Mol. des Diamins 6 Wasserstoffatome austreten und sich Diamidophenazin bildet. O. Fischer und Heiler (diese Berichte, 26, 378) haben dann ferner gezeigt, dass auch bei der Oxydation von *o*-Amidodiphenylamin ein gleicher Vorgang stattfindet, indem 6 Wasserstoffatome aus 2 Mol. austreten und $C_{24}H_{18}N_4$ (B I. Anilidophenylindulin) entsteht. Am Schlusse der citirten Abhandlung wurde dann die Vermuthung aufgestellt, dass auch die Oxydationsproducte des *m-p*-Toluylendiamins und *o*-Amido-*p*-ditolylamins in ähnlicher Weise zu erklären seien, obschon hierbei sauerstoffhaltige Producte entstehen, die bei den Analysen von O. Fischer und L. Sieder (diese Berichte, 23, 3798) etwas zu hohe Wasserstoffzahlen ergaben. Ihrem Verhalten nach mussten diese sauerstoffhaltigen Producte den Benzolindonen zugetheilt werden.

Für das Oxydationsproduct aus Orthoamidoditolylamin stellten O. Fischer und L. Sieder die Entstehungsgleichung



auf. Der Unterschied in der Zusammensetzung einer 2 Wasserstoff-Atome weniger enthaltenden Verbindung ist gering und einige neuere mit sehr sorgfältig vorbereitetem Material angestellte Analysen gaben weniger Wasserstoff, wie früher.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{27}N_3O$.

Procente: C 79.8, H 6.4, N 9.9.

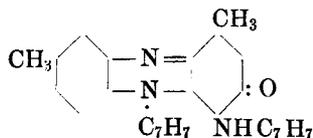
Gef. (frühere Analyse) » » 79.8, 80.1, » 6.6, 6.5, » 10.0.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{25}N_3O$.

Procente: C 80.2, H 5.96, N 10.0.

Gef. (neue Analyse) » » 80.1, 80.1, » 6.3, 6.2,

Wir glauben daher annehmen zu dürfen, dass die thatsächliche Zusammensetzung des rothen Körpers durch die Formel $C_{28}H_{25}N_3O$ auszudrücken ist. Vielleicht ist daher die Substanz das folgende Indon:



Man hätte a priori auch an ein noch grösseres Molekül denken können, aber verschiedene Moleculargewichtsbestimmungen nach

Beckmann'scher Methode in Benzollösung gaben Zahlen, welche für die einfache Formel $C_{28}H_{25}N_3O$ sprechen.

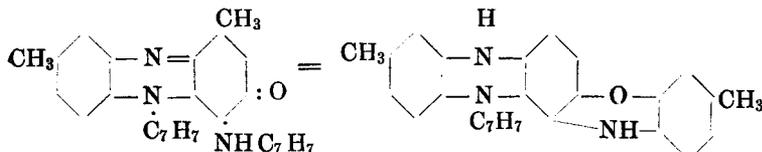
Interessant ist die Umlagerung dieses Productes beim Kochen mit 10 procentiger alkoholischer Kalilauge. 1 Mol. des Oxydationsproductes wurde 30 Stunden lang mit $2\frac{1}{2}$ Mol. 10procentiger alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten waren am Boden rothbraune Nadeln abgeschieden, welche mit heissem Wasser ausgekocht und schliesslich aus siedendem Alkohol umkrySTALLISIRT in hochrothen schönen Nadeln gewonnen wurden; das Filtrat dieses Körpers enthielt etwas Ammoniak und andere Zersetzungsproducte; es roch stark nach Isonitrilen. Aus $2\frac{1}{2}$ g des Oxydationsproductes (Schmp. 188°) wurden 1.5 g des neuen Körpers rein gewonnen. Derselbe schmilzt bei 260°, löst sich in conc. Schwefelsäure violett und ist stärker basisch als das ursprüngliche Oxydationsproduct. Dahingegen wurden bei der Analyse dieselben Werthe gefunden.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{25}N_3O$.

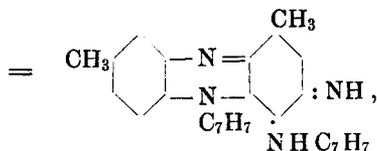
Procente: C 80.2, H 5.96, N 10.0.

Gef. » » 79.8, » 6.45, » 10.24.

Die Moleculargewichtsbestimmung in siedendem Benzol gab die Zahl 466 (Ber. Mol.-Gew. 419). Es kann also keine Polymerisation eingetreten sein. Vielmehr scheint in Folge der grösseren Basicität der hochrothen Substanz eine zweite Ringbildung nach Art der Fluorindine und des Triphendioxazins eingetreten zu sein.



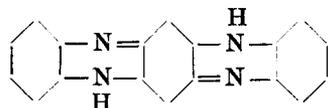
Bemerkenswerth und noch nicht erklärlich ist der Umstand, dass bei der Oxydation des Orthoamidoparaditolylamins die sauerstofffreie Base, welche sich aller Wahrscheinlichkeit gemäss im ersten Stadium der Reaction bildet, nicht fassbar war, während sich bei der Oxydation des vollkommen analogen Orthoamidodiphenylamins kein Ammoniak abspaltet. Es scheint das Indulin $C_{28}H_{26}N_4$,



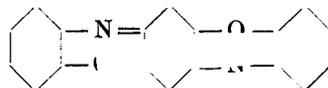
welches man bei der Oxydation erwarten sollte, sehr wenig beständig zu sein. Die analogen Verhältnisse bei der Oxydation des *m-p*-Toluyldiamins werden noch genauer untersucht.

Andererseits fanden wir, dass auch bei der Oxydation des *o*-Amidophenols dieselben Verhältnisse zu constatiren sind, wie bei der Oxydation des *o*-Phenylendiamins.

Bekanntlich ist nach den Versuchen von G. Fischer sowie von Paul Seidel (diese Berichte, 23, 182) das Orthoamidophenol sehr leicht oxydabel. Nach Seidel wird dasselbe schon durch den Sauerstoff der Luft in complicirte Körper verwandelt, von denen ein schönes Oxydationsproduct als Triphendioxazin erkannt wurde. Diesen letzteren Körper fanden Otto Fischer und Eduard Hepp (diese Berichte, 23, 2788) auch bei der Oxydation des *o*-Amidophenols durch salzsaures Amidoazobenzol. Schon früher machten O. Fischer und Hepp (diese Berichte 23, 2792) darauf aufmerksam, dass das Triphendioxazin den Fluorindinen analog constituirte sei. Das aus *o*-Phenylendiamin entstehende Homofluorindin verhält sich zum Triphendioxazin wie das Phenazin zum Phenoxazin



Homofluorindin.



Triphendioxazin.

Es war daher, trotz der sehr leichten Oxydirbarkeit des *o*-Amidophenols zu complicirten Substanzen, zu erwarten, dass es unter geeigneten Verhältnissen gelingen müsse, die dem Diamidophenazin entsprechende Oxydationsphase des *o*-Phenylendiamins auch beim Orthoamidophenol zu erhalten. Dies ist in der That gelungen durch Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd.

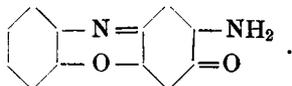
2 g *o*-Amidophenol wurden in 120 g thiophenfreiem Benzol unter Zusatz von einigen Cubikcentimetern absoluten Alkohols gelöst. In die siedende Lösung wurden nun allmählich 12 g feingeriebes Quecksilberoxyd eingetragen. Die Lösung färbt sich dunkelroth. Nach dem Filtriren vom Quecksilberoxydul wurde eingeeengt, worauf sich ein dunkelrothbraunes Pulver abschied. Der Körper wurde aus siedendem Alkohol, worin er schwer löslich ist, in kleinen dunkelrothen Krystallwarzen vom Schmp. 249° gewonnen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz schön violett; diese Farbe wird durch Wasserzusatz roth.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8N_2O_2$.

Procente: C 67.9, H 3.77, N 13.2.

Gef. (bei 110° getrocknet) » » 67.86, » 4.09, » 13.0.

Da die Substanz alkaliumlöslich ist und basischen Charakter besitzt, so muss man derselben folgende Formel ertheilen:



Hiernach erscheint die Substanz als das Analogon des Diamidophenazins. Sowie Letzteres beim Erhitzen mit salzsaurem Orthophenylen-diamin Homofluorindin bildet, so lässt sich das analoge Product des *o*-Amidophenols beim Erhitzen mit salzsaurem Amidophenol in Triphenyldioxazin verwandeln.

Salzsaures Salz. Dasselbe wird in alkoholischer Lösung in glänzenden dunkelbraunen Nadeln gewonnen, sehr schwer löslich in Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8N_2O_2HCl$.

Procente: Cl 14.68.

Gef. (bei 110° getrocknet) » » 14.33.

Das Platinsalz, in siedender alkoholischer Lösung gewonnen, bildet schön ausgebildete, tiefrothe, glänzende Krystalle, welche sich in Wasser fast gar nicht lösen.

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_8N_2O_2HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 23.38.

Gef. (Subst. bei 120° getrocknet) » » 23.41.

Goldsalz. Giebt man zu der kochenden Lösung der Base in Alkohol zunächst Salzsäure und dann Goldchlorid, so scheiden sich aus der eingeeengten rothen Lösung schöne bronceglänzende Nadeln ab.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_8N_2O_2HCl + AuCl_3$.

Procente: Au 35.68.

Gef. (Subst. bei 110° getrocknet) » » 35.4.

Aus den bisher bekannt gewordenen Untersuchungen über die Oxydation der Benzolorthodiamine und Orthoamidophenole geht unverkennbar die Tendenz dieser Körper hervor, zu zwei Molekülen, unter Bildung von Phenazin- resp. Phenoxazinringen, zusammenzutreten, ein Verhalten, welches abweicht von dem der Naphtalinderivate, bei welchen entschiedene Neigung zur Orthochinonbildung vorhanden ist. Es ist sehr auffallend, wie leicht z. B. *o*-Amidonaphtol die Stickstoffgruppe abspaltet, während die Amidogruppe im *o*-Amidophenol sehr fest sitzt. Daher stammt wohl auch die Schwierigkeit, Orthochinonderivate des Benzols in analoger Weise, wie in der Naphtalinreihe, zu gewinnen.