

Untersuchungen über Chinone. 2. Mitt.:

Azinbildung durch Umsetzung von p-Chinonen mit o-Diaminen

Von

R. Ott

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität
Graz

(Eingegangen am 26. September 1959)

Die in der 1. Mitteilung¹ beim Dibenzpyrenchinon beobachtete Phenazinbildung tritt allgemein bei der Reaktion von p-chinoiden Verbindungen mit o-Diaminen ein, wie die Umsetzungen von 2,8-Chrysenchinon, 1,4-Naphthochinon und seiner Sulfonsäure sowie p-Benzochinon mit o-Phenylendiamin und 1,2-Naphthylendiamin zeigen. Zum Unterschied von der bekannten Reaktion der o-Chinone entstehen jedoch stets Hydroxy-derivate. Als Nebenreaktion tritt die Oxydation der o-Diamine zu o-Diaminophenazinen mehr oder weniger in Erscheinung, je nach Redoxpotential des Chinons, pH-Wert der Reaktionslösung und Oxydierbarkeit des Amins. Der Reaktionsmechanismus wird erörtert.

In einer schon länger zurückliegenden Mitteilung¹ wurde über die Reaktion von o-Phenylendiamin mit einer p-chinoiden Mehrkernverbindung, nämlich dem 1,2,4,5-Dibenzpyren-3,7-chinon I berichtet, bei der ein Hydroxy-azin II entsteht.

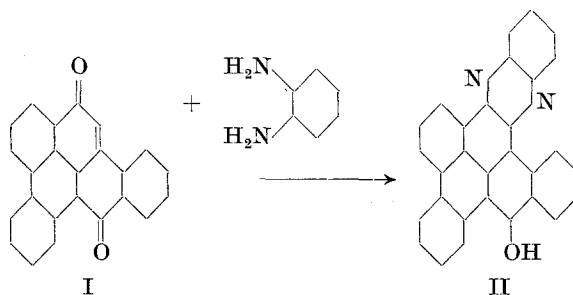
Eine Azin- bzw. Chinoxalinbildung gilt seit ihrer Entdeckung durch O. Hinsberg² bzw. G. Körner³ als charakteristisch für die Reaktion von o-Diaminen mit 1,2-Dicarbonylverbindungen bzw. o-Chinonen und dient bekanntlich seither als Nachweisreaktion für jede der beiden Kompo-

¹ Mh. Chem. **86**, 622 (1955); diese Abhandlung gilt als 1. Mitt. dieser Reihe.

² Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 1531 (1883); **17**, 318 (1884); Ann. Chem. **237**, 327 (1887).

³ Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, R 572 (1884).

ten⁴. Die Entstehung eines Azinkörpers aus dem 1,2,4,5-Dibenzpyrenchinon und o-Phenylendiamin hatte dementsprechend auch, neben einigen anderen Befunden, ursprünglich zur Annahme geführt, daß dieses ein o-Chinon sei⁵. Der nach der endgültigen Klärung der Struktur des Chinons in der genannten Mitt.¹ vorgeschlagene Mechanismus für die Reaktion von I mit o-Phenylendiamin ließ eine allgemeinere Gültigkeit dieser Azinbildung zwischen einer p-chinoiden Verbindung und o-Diaminen voraussehen und, wie l. c. Fußnote 1 angeführt, schon damals Versuche in dieser Richtung führen, die aus verschiedenen Gründen bisher nicht veröffentlicht werden konnten*. Da in der Zwischenzeit vereinzelt in Arbeiten verschiedener Autoren⁶⁻⁸ ebenfalls eine Umsetzung dieser Art beobachtet wurde und von N. S. Amonkar u. Mitarb.⁷ die Priorität der Entdeckung der Phenazinbildung bei einem α -Chinon in Anspruch genommen wird, soll nun über diese Untersuchungen eingehender berichtet werden.



Wie schon in der 1. Mitt.¹ erwähnt, wurde zunächst das 2,8- oder amphi-Chrysenchinon III auf seine Reaktion mit o-Phenylendiamin untersucht, da es sowohl in seiner Struktur wie in seinen Eigenschaften dem Chinon I weitgehend ähnelt¹. Es reagiert im Gegensatz zum Dibenzpyrenchinon I, bei dem energischere Bedingungen nötig sind¹, leicht und glatt in alkohol. Lösung. Schon in der Kälte tritt eine Umsetzung ein, die gelbe Chinon-Lösung färbt sich beim Zusatz des Diamins sofort dunkelbraunrot. Beim Erwärmen auf Wasserbadtemperatur erstarrt das Re-

⁴ Houben-Weyl, Meth. organ. Chem., 3. Aufl., Thieme, Leipzig, Bd. III (1930), S. 600, 821; Bd. IV (1941) S. 613, siehe auch 4. Aufl., Thieme, Stuttgart, Bd. XI/2 (1958), S. 89. — H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittl. organ. Verb., 6. Aufl., Springer, Wien 1938, S. 574, 669.

⁵ A. Zinke und W. Zimmer, Mh. Chem. **81**, 783 (1950); A. Zinke, W. Zimmer und R. Ott, Mh. Chem. **82**, 348 (1951); W. Berndt und E. Schauenstein, ibid. **82**, 480 (1951).

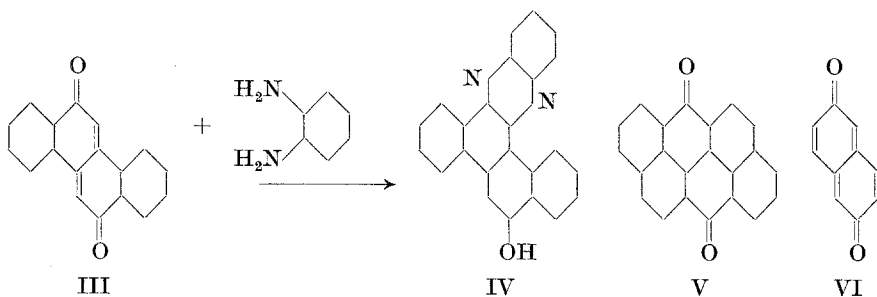
⁶ V. C. Barry, J. G. Belton, J. F. O'Sullivan und D. Twomey, J. Chem. Soc. [London] **1956**, 888, 896.

⁷ N. S. Amonkar, D. V. Joshi und A. B. Kulkarni, Current Sci. **1957**, 48.

⁸ W. Flaig und J.-Ch. Salfeld, Ann. Chem. **618**, 135 (1958).

* Patentanmeldung (Schweiz) vom 4. 5. 1957.

aktionsgemisch in wenigen Minuten zu einem Brei von gelben Nadelchen. Diese sind identisch mit dem von *E. Beschke* und *F. Diehm*⁹ beschriebenen 8-Hydroxychrysophenazin IV, das die genannten Autoren aus 8-Hydroxy-1,2-chrysenchinon und o-Phenylendiamin erhalten hatten. Das Reaktionsprodukt fällt schon sehr rein in einer Ausbeute von etwa 75% d. Th. ohne wesentliche Nebenprodukte an. Diese Umsetzung ist gleichzeitig ein weiterer Beweis, daß dem 1,2,4,5-Dibenzpyrenchinon die l. c. Fußnote 1 angegebene Struktur I zukommt.



Von den in der Literatur bekannten Chinonen mit derselben Anordnung der Carbonyle wie in I bzw. III kommt Anthanthron V für eine Umsetzung dieser Art nicht in Frage, da es keine chinoide Äthylenbindung mehr besitzt, an der die für die erste Reaktionsstufe angenommene Anilidbildung¹ eintreten könnte, dagegen müßte das einfachste Chinon dieser Reihe, das 2,6- oder amphi-Naphthochinon VI, seiner Formel nach dazu befähigt sein. Die große Zersetzlichkeit dieser Verbindung und ihre Empfindlichkeit gegen alle Lösungsmittel sowie ihr hohes Oxydationspotential veranlaßten mich jedoch, die mit ihr begonnenen Versuche vorerst zurückzustellen und zunächst das Verhalten der einfachsten p-chinoiden Systeme, nämlich 1,4-Naphthochinon und p-Benzochinon, bei denen die Anilidbildung ja schon vor langem eingehend studiert wurde, gegen o-Phenylendiamin näher zu untersuchen.

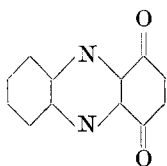
Trotz der intensiven Bearbeitung, die die Umsetzung von p-Benzochinon und 1,4-Naphthochinon mit den verschiedensten aromatischen Aminen und ihren Substitutionsprodukten (unter anderem auch mit p-Phenylendiamin¹⁰) erfahren hatte, wurde die Reaktion mit o-Phenylendiamin bisher merkwürdigerweise nicht näher untersucht. Einzig *J. Leicester*¹¹ hat in einer Arbeit „Über die Einwirkung von Chinonen auf o-Diamine und o-Nitranilin“ dahingehende Versuche unternommen. Seiner Ansicht nach sollten aus Chinon und o-Phenylendiamin Mono- bzw. Di-(o-Aminoanilido)-chinon oder 1,4-Phenazinchinon VII bzw. Fluorindin-

⁹ Ann. Chem. **384**, 173 (1911).

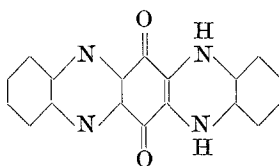
¹⁰ *R. Pummerer* und *K. Brass*, Ber. dtsch. Chem. Ges. **44**, 1647 (1911).

¹¹ Ber. dtsch. Chem. Ges. **23**, 2793 (1890).

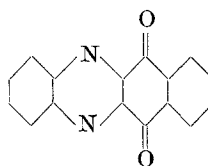
chinon-(6,13) VIII entstehen. Von seinen diesbezüglichen Versuchen schreibt er jedoch nur, daß „die Einwirkung in der Tat zu einem schwer trennbaren Gemenge von Substanzen führt, so daß ich, um die Reaktion verfolgen zu können, zunächst die Einwirkung auf o-Nitrobasen studierte“. Bei dieser Umsetzung erhält er die entsprechenden o-Nitranilidochinone und durch Reduktion mit Ammonsulfid unter Druck Verbindungen, die er für Fluorindinchinon VIII bzw. bei der Einwirkung von Naphthochinon für Benzophenazinchinon IX hält¹².



VII



VIII



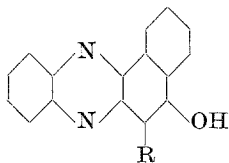
IX

Wie jedoch meine Versuche zeigten, entstehen auch bei der Umsetzung von α -Naphthochinon und p-Benzochinon mit o-Diaminen die entsprechenden Hydroxyphenazine. Es findet also nach der Anilidbildung der Ringschluß zum Phenazin über den Carbonyl-Sauerstoff durch Wasserabspaltung statt und nicht, wie *Leicester*¹¹ vermutete, durch neuerliche Anilidbildung am Nachbar-Kohlenstoffatom. Eine derartige Dianilidbildung in 2,3-Stellung zu den Chinon-sauerstoffen ist ja auch bislang unbekannt. Wohl treten hier Nebenreaktionen, insbesondere beim p-Benzochinon, stärker in Erscheinung, so daß tatsächlich ein Gemenge von Substanzen entsteht, das sich jedoch relativ einfach auftrennen läßt. Vor allem läßt sich aber durch entsprechende Führung der Reaktion und Wahl des Lösungsmittels die Reaktion lenken, so daß die Hydroxyphenazine in recht guten Ausbeuten erhältlich sind. Die Umsetzung erfolgt wie bei der bekannten Chinoxalinbildung⁴ sowohl in essigsaurer, wie in alkoholischer als auch in wäßriger Lösung. Meist erhält man im erstgenannten Medium reinere Reaktionsprodukte, doch kann sich seine Anwendung, wie später gezeigt wird, in bestimmten Fällen verbieten. Die Wahl des Reaktionsmilieus hängt demnach von der Art der beiden Reaktionspartner ab.

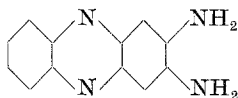
Bei der Umsetzung von 1,4-Naphthochinon mit o-Phenylendiamin arbeitet man vorteilhafterweise im essigsauren Medium. In Alkohol bzw. Wasser werden dunklere bzw. schmutziggroße Reaktionsprodukte erhalten, zudem ist die Löslichkeit des Naphthochinons in letzterem so gering, daß die Umsetzung nur sehr inhomogen erfolgt. Doch auch in essigsaurem Medium zeigen sich Unterschiede, je nachdem, ob man in

¹² Vgl. auch *G. Meyer* und *H. Suida*, *Ann. Chem.* **416**, 181 (1918).

Eisessiglösung arbeitet oder in verdünnter Essigsäure. Im ersten Falle konnte aus dem abgeschiedenen, dunkelroten, kristallinen Reaktionsprodukt neben dem als Hauptprodukt entstandenen, laugenlöslichen 3-Hydroxy-1,2-benzophenazin X eine laugenunlösliche rote Substanz isoliert werden, für die noch keine Strukturformel festgelegt werden konnte und über die in einer späteren Mitteilung noch berichtet werden soll. Sie gibt in der Siedehitze eine gelbe Küpe, aus der sie sich bei Luftzutritt wieder in karminroten Flocken ausscheidet, und löst sich in konz. H_2SO_4 dunkelgrün, in dicker Schicht rot. Bei der zweiten Arbeitsweise enthält das diesmal hellorangerote Reaktionsprodukt neben X ebenfalls eine geringe Menge eines laugenunlöslichen Anteils, der aber bräunlichgelb ist, nicht küpt, sich in konz. H_2SO_4 grün löst und als 2,3-Diaminophenazin XI identifiziert werden konnte. Die Ausbeute an X ist beim zweiten Verfahren größer, obwohl sie sich auch beim erstgenannten durch Wasserzusatz zur Reaktionsmutterlauge erhöhen läßt. Das dabei ausfallende Produkt enthält nun aber neben den beiden obengenannten Substanzen auch noch 2,3-Diaminophenazin XI. Dieses entsteht offenbar durch die oxydierende Wirkung des 1,4-Naphthochinons aus 2 Molekülen o-Phenylendiamin, ähnlich wie dies schon *H. Hillemann*¹³ bei der Kondensation von 3-Methoxy-o-benzochinon mit o-Phenylendiamin beobachtet hat. Aus der Reaktionsmutterlauge scheidet sich bei allen diesen (auch den später angeführten) Umsetzungen meist schon kurze Zeit nach dem jeweiligen Filtrieren und beim Stehen an der Luft immer wieder etwas Reaktionsprodukt ab. Die Umsetzung durch Oxydationsmittel, wie Wasserstoffperoxyd oder ein zweites Mol des eingesetzten p-Chinons, zu beschleunigen bzw. zu vervollständigen, hat sich in den meisten Fällen nicht als günstig erwiesen, da hierbei vermehrt dunkle Nebenprodukte auftraten. Die Reaktion erfolgt sogar bei Einsatz von 2 Mol Diamin auf 1 Mol Chinon rascher und unter Bildung hellerer Reaktionsprodukte, ohne jedoch die Ausbeute an X zu erhöhen; außerdem färbt sich die Reaktionsmutterlauge beim Stehen an der Luft bald dunkel unter Abscheidung schwarzbrauner Schmierer. Es wurden auch die übrigen Reaktionsbedingungen in verschiedenster Weise variiert. Am günstigsten erwies sich das Eintragen des 1,4-Naphthochinons als heiße Lösung in



X: R = H
Xa: R = SO_3H

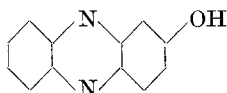


XI

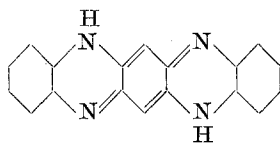
¹³ Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 34 (1938).

Eisessig bzw. als heiße Suspension in verdünnter Essigsäure in die heiße essigsäure Lösung des o-Phenylendiamins.

p-Benzochinon und o-Phenylendiamin treten in verdünnter Essigsäure ebenfalls schon in der Kälte sofort in Reaktion, doch scheidet sich aus der tief rotbraunen Lösung kein Reaktionsprodukt ab. Erst durch Alkalischemachen erhält man einen dichten Niederschlag von braungelben mikroskopischen Nadeln, die sich als 2,3-Diaminophenazin XI erwiesen. Der erhaltenen Ausbeute nach wird nahezu das gesamte Diamin durch das p-Benzochinon zu XI oxydiert. Nimmt man die Umsetzung jedoch in alkoholischem oder wäßrigem Medium vor, scheidet sich aus der sofort dunkelrotbraun gewordenen Lösung sehr bald ein kristalliner Niederschlag ab, der bis auf einen geringen dunkelbraunen Rückstand vollkommen in Lauge löslich ist. Aus der alkalischen Lösung erhält man auf Zusatz von Essigsäure das bekannte 2-Hydroxyphenazin XII als rotbraunen kristallinen Niederschlag. Die Reaktions-mutterlauge enthält hier bei einem Molverhältnis Diamin zu Chinon 1:1 noch unverändertes o-Phenylendiamin, wie sich dies beim Eindunsten zeigt, wobei es sich in farblosen Plättchen neben dunkelbraunen Kristallen abscheidet. Durch Zusatz von einem zweiten Mol Chinon läßt sich demnach hier die Ausbeute erhöhen und beträgt dann etwa 90%. Damit ist ein Weg zur Synthese des 2-Hydroxyphenazins gegeben, der an Einfachheit der Durchführung und Leichtzugänglichkeit der Ausgangsmaterialien die bisherigen übertrifft.



XII



XIII

Beim p-Benzochinon wäre im Gegensatz zum 1,4-Naphthochinon die Möglichkeit der Reaktion mit 2 Molen o-Phenylendiamin gegeben, da es mit primären und sekundären Aminen, wie aus den Untersuchungen von H. und W. Suida¹⁴ bekannt ist, Mono- und 2,5-Dianilidochinone gibt, je nachdem ob man in schwach essigsaurer bzw. wäßriger oder in alkoholischer Lösung arbeitet. In diesem Falle wäre Fluorindin XIII als Reaktionsprodukt zu erwarten. Es konnte bisher jedoch nicht erhalten werden, doch sollen die Versuche in dieser Richtung fortgesetzt werden. Auch in dem vorhin genannten geringen laugenunlöslichen, dunkelbraunen Rückstand konnte es nicht nachgewiesen werden, obwohl es F. Kehrman und F. Cherpillod¹⁵ bei der Darstellung von 2-Hydroxy-

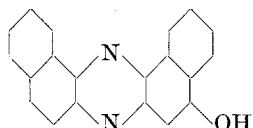
¹⁴ Ann. Chem. **416**, 113 (1918).

¹⁵ Helv. chim. Acta **7**, 973 (1924).

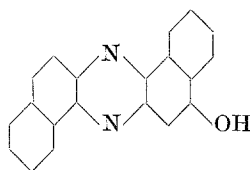
phenazin aus Hydroxy-p-chinon und o-Phenylendiamin als Nebenprodukt erhielten.

Diese neue Hydroxy-phenazinsynthese ist einer weitgehenden Variation fähig, wie einige weitere Beispiele zeigen sollen, da sich sowohl die Chinon- als auch die Diaminkomponente abwandeln läßt, wodurch man zu Substitutionsprodukten ebenso wie zu Benzologen kommt.

So ist aus 1,4-Naphthochinon und 1,2-Naphthylendiamin das Hydroxydibenzo-phenazin XIV oder XV oder ein Gemisch der beiden Isomeren zu erwarten. Die Umsetzung erfolgt trotz der im Vergleich zu o-Phenylendiamin leichteren Oxydierbarkeit des 1,2-Naphthylendiamins und der damit verbundenen vermehrten Bildung eines braunen, laugenunlöslichen Nebenproduktes besser in verdünnter Essigsäure, da in Alkohol keine Abscheidung eines Reaktionsproduktes erfolgt und beim Eindunsten nur ein schwarzbrauner Rückstand verbleibt, der nach der blauen Lösungsfarbe in H_2SO_4 wohl etwas Dibenzophenazin enthält, sich aber nur schlecht aufarbeiten läßt. In essigsaurer Suspension erhält man schon in der Kälte ein hellbraunes kristallines Reaktionsprodukt, dessen in alkoholischer Lauge löslicher Anteil aus Nitrobenzol bzw. Benzoesäuremethylester in gelben Nadeln erhalten wurde, die in ihren Eigenschaften wohl dem schon bekannten 3-Hydroxy-1,2;7,8-dibenzophenazin XIV



XIV



XV

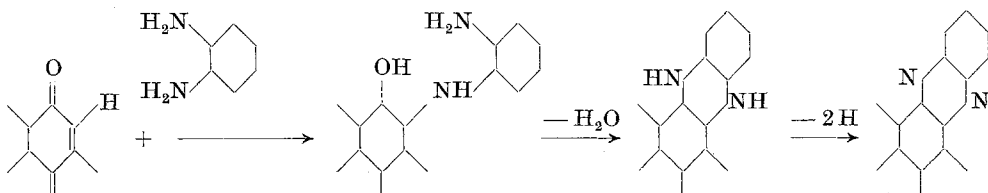
ähneln, in einigen sich jedoch unterscheiden. Sie wurden daher der Zinkstaubdestillation unterworfen, wobei sich das erhaltene gelbe Sublimat seinen Eigenschaften nach als 1,2;5,6-Dibenzophenazin erwies. Demnach ist das laugenlösliche Reaktionsprodukt zumindest vorwiegend oder sogar ausschließlich 3-Hydroxy-1,2;5,6-dibenzophenazin XV. Der erwähnte laugenunlösliche braune Rückstand, der sich in H_2SO_4 ebenfalls blau löst, jedoch noch nicht weiter untersucht wurde, dürfte analog der Bildung des 2,3-Diaminophenazins bei den Umsetzungen mit o-Phenylendiamin ein aus 2 Molen 1,2-Naphthylendiamin entstandenes o-Diaminodibenzo-phenazin oder ein Gemisch der möglichen Isomeren sein.

Als Beispiel eines substituierten Chinons, bei dem nur mehr eine unsubstituierte Stelle zur Anilidbildung frei ist, wurde die 1,4-Naphthochinonsulfonsäure-(2) mit o-Phenylendiamin zur Reaktion gebracht. Die verhältnismäßig gute Löslichkeit ihres Kaliumsalzes gestattet die Umsetzung in Wasser, die schon bei Zimmertemperatur rasch und ohne Nebenreaktionen zum Phenazinderivat führt, das völlig rein anfällt und

dem nach Bildungsreaktion und Analyse nur die Konstitution einer 3-Hydroxy-1,2-benzo-phenazin-sulfonsäure-(4) Xa zukommen kann. Aus dem bei der Reaktion in prächtigen roten Nadeln anfallenden Kaliumsalz ist die freie Säure durch Zusatz starker Mineralsäuren in dunkelgelben Nadeln erhältlich.

Wie die Untersuchungen zeigen, erfolgt die Phenazinbildung von o-Diaminen mit p-chinoiden Verbindungen ebenso glatt und leicht wie mit den o-Chinonen bzw. 1,2-Dicarbonylverbindungen, nur werden mit ersteren zum Unterschied von letzteren stets Hydroxyderivate erhalten. So wurde sogar in der Zwischenzeit von *W. Flaig* und *J.-Ch. Saljeld*⁸ bei der Umsetzung von 2-Hydroxy-3-methyl-p-benzochinon mit o-Phenylendiamin nicht 1-Methyl-2-hydroxyphenazin, sondern 1-Methyl-2,3-dihydroxyphenazin erhalten. Hier wird also trotz der vorhandenen Sauerstoffe in o-Stellung und damit der Möglichkeit zur üblichen Azinbildung der andere Reaktionsweg bevorzugt, ganz im Gegensatz zum unsubstituierten 2-Hydroxy-p-benzochinon¹⁵. Dieses unterschiedliche Verhalten könnte auf einen unterschiedlichen Gehalt an der tautomeren o-chinoiden Form der beiden Chinone in der Reaktionslösung zurückzuführen sein. Die genannten Autoren konnten in diesem Falle auch ein Zwischenprodukt fassen, das in dem in der 1. Mitt.¹ angegebenen Reaktionsschema hypothetisch angenommen worden war, nämlich das entsprechende Anilidochinon, das allerdings wegen seines leichten Überganges in das Phenazinderivat nur als Rohprodukt gefaßt werden konnte.

Trotzdem wäre aber, zumindest in einigen anderen Fällen, auch noch eine etwas andere Reaktionsfolge in Erwägung zu ziehen, nämlich nach der Addition des Amins an das Chinon zum Anilidohydrochinon nicht erst Oxydation zum Anilidochinon und dann Ringschluß unter Wasserabspaltung zum Hydroxyphenazin, sondern nach der Addition erst Ringschluß unter Wasserabspaltung zum Hydroxy-dihydrophenazin und dann Dehydrierung zum Hydroxyphenazin:



Für dieses zweite Schema könnten folgende Beobachtungen und Überlegungen sprechen: Die Hydroxy-dihydrophenazine sind allgemein sehr instabil an der Luft und überaus autoxydabel¹⁶. So ist auch 3-Hy-

¹⁶ *Ch. Dufraisse, E. Toromanoff und Y. Fellion*, C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. **241**, 1673 (1955); *Y. Fellion*, Ann. Chim. [Paris] **[13] 2**, 426 (1957).

droxy-1,2-benzophenazin oder 2-Hydroxyphenazin nur sehr schwer durch Küpensenz reduzierbar, die reduzierten gelben Lösungen reoxydieren sich sehr rasch wieder, insbesondere beim Ansäuern werden sofort wieder die roten Hydroxyphenazine abgeschieden. Dagegen ist zur Oxydation der Anilido-hydrochinone zu den Anilidochinonen längere Einwirkung von Luftsauerstoff oder ein zweites Mol Chinon als Oxydationsmittel nötig. In der Lösung befindet sich demnach eine Reihe von Redoxsystemen, wobei die sich ausbildenden Redoxgleichgewichte durch die nachfolgenden Reaktionsstufen verschoben werden. Für die Ausbildung solcher Gleichgewichte spricht auch die stets erneute baldige Neubildung von Reaktionsendprodukt nach Abtrennen des zuerst gebildeten. Es wird nun das jeweilige Verhältnis der Redoxpotentiale von Chinon/Hydrochinon, Anilidohydrochinon/Anilidochinon und Hydroxy-dihydrophenazin/Hydroxyphenazin zueinander in dem betreffenden Lösungsmittel sowie die Luftsauerstoffaufnahme und die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserabspaltung beim Anilidohydrochinon bzw. beim Anilidochinon den Reaktionsverlauf vorwiegend nach der einen oder anderen Art bestimmen.

Die am stärksten in Erscheinung tretende Nebenreaktion ist, wie schon erwähnt, die Oxydationswirkung des Chinons auf das Diamin, wobei das entsprechende Diaminophenazin entsteht. Das Maß ihres Auftretens hängt einerseits von dem Oxydationspotential des Chinons, das sich noch durch den pH-Wert des Reaktionsmilieus verschieben läßt, und andererseits von der leichten Oxydierbarkeit des Diamins ab. Dies zeigt der Vergleich der Reaktionen von 1,4-Naphthochinon mit o-Phenylendiamin und 1,2-Naphthylendiamin bzw. erstere und p-Benzochinon mit o-Phenylendiamin bzw. letztgenannte in essigsaurer und alkoholischer Lösung, wobei im vorletzten Falle durch Erhöhung des Oxydationspotentials in saurer Lösung diese Nebenreaktion zur Hauptreaktion wird. Eben diese Oxydationswirkung des p-Benzochinons haben *V. C. Barry* und Mitarb.⁶ benützt, um mono-N-substituierte o-Phenylendiamine zu N-substituierten Diamino-phenyl-phenazinderivaten (Anilino-apo-safraninen und den Isomeren) zu oxydieren. Die genannten Autoren führen die Umsetzung nämlich zwar in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung, jedoch mit den o-Phenylendiamin-hydrochloriden, also in saurem Medium, durch. Neben den beiden möglichen isomeren 2,3-Diaminophenazin-abkömmlingen erhielten sie jedoch auch schon unter diesen Bedingungen beim 2-Aminodiphenylamin in ganz geringer Menge als Nebenprodukt Aposafraon durch Kondensation mit dem p-Benzochinon. Bei Mono-, Di- und Tri-chlor-2-amino-diphenylaminen nimmt mit zunehmender Chlorierung die Bildung von chlorierten Aposafronen zu, vermutlich infolge zunehmender Beständigkeit der Amine gegen Oxydation mit zunehmendem Chlorgehalt. Nach diesen Autoren soll jedoch bei Durch-

führung der Reaktion mit den freien 2-Aminodiphenylaminbasen eine Mischung von gefärbten Produkten entstehen, die bis auf das Isomere des Anilinoaposafranins von denen gänzlich verschieden sind, die man mit den Hydrochloriden erhält. Nach den vorstehenden Ausführungen dürfte es sich jedoch dabei vorwiegend um die möglichen isomeren Hydroxy-phenazinderivate handeln, die durch Umsetzung mit dem p-Benzochinon entstanden sind, also nur um eine Verschiebung zugunsten dieser zweiten Reaktionsmöglichkeit durch Veränderung des pH-Wertes.

Die Untersuchungen werden in verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Experimenteller Teil

Mikroanalysen: *H. Trutnovsky*

2,8-Chrysenchinon und o-Phenylendiamin

Zur Suspension von 0,1 g feingepulvertem 2,8-Chrysenchinon in 5 ml Alkohol fügt man 0,1 g o-Phenylendiamin. Nach halbstündigem Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad und Erkalten saugt man den in gelben Nadelchen abgeschiedenen Kristallbrei (0,1 g) ab und kristallisiert aus Eisessig um. Das Reaktionsprodukt ist nach allen seinen Eigenschaften identisch mit dem 8-Hydroxychrysophenazin IV von *E. Beschke*⁹. Hinzuzufügen ist, daß dieses sich in konz. H₂SO₄ mit grüner Farbe löst. Zur weiteren Identifizierung wurde es, wie bei *Beschke*⁹ angegeben, in das *Benzoylderivat* übergeführt. Jedoch gelingt auch hier die Benzoylierung viel rascher und besser in acetonisch-alkalischer Lösung, wie das schon früher beim Hydroxydibenzpyreno-phenazin beschrieben wurde¹. Die hellgelben feinen Nadelchen mit den Eigenschaften wie l. c. Fußnote 9, lösen sich in konz. H₂SO₄ erst mit violetter Farbe, die jedoch rasch in grün übergeht (Verseifung?).

1,4-Naphthochinon und o-Phenylendiamin

a) *In Eisessig*: Zur Lösung von 1,5 g (1/100 Mol) Chinon in 10 ml Eisessig werden 1,1 g (1/100 Mol) o-Phenylendiamin zugegeben. Es tritt sofort dunkelrote Färbung und Erwärmung, bald auch Abscheidung dunkelroter Kristalle ein. Nach 3stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad wurde das dunkelbraunrote kristalline Reaktionsprodukt (1,1 g) abgesaugt. Es wurde mit heißer, verd. Lauge ausgezogen, wobei ein roter Rückstand verblieb, der vollständig verküppbar ist. Aus der blutroten, heißen Laugelösung schieden sich nach Zusatz von konz. NaOH goldfarbige, metallglänzende Plättchen des Natriumsalzes von 3-Hydroxy-1,2-benzophenazin X ab. Die weitere Reinigung erfolgte, wie bei *F. Kehrmann*¹⁷ angegeben. Die aus Eisessig erhaltenen roten Nadeln (0,6 g) sind nach allen ihren Eigenschaften mit 3-Hydroxy-1,2-benzophenazin X identisch. Die Lösungsfarbe in konz. H₂SO₄ ist dichroitisch, in dünner Schicht olivgrün, in dicker blutrot, wie bei 2-Hydroxyphenazin (*M. Gates*¹⁸ beschreibt sie als wunderschön tief purpur) und schlägt auf Wasserzusatz nach goldgelb um. Die blutrote alkalische Lösung wird nur in der Siedehitze auf Zusatz von reichlich Küpensenalz goldgelb. Zur weiteren Identifizierung wurden die roten Nadeln noch durch Zinkstaubdestillation in das 1,2-Benzophenazin übergeführt.

¹⁷ Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 2446 (1890).

¹⁸ J. Amer. chem. Soc. **72**, 228 (1950).

Aus der Reaktionsmutterlauge lassen sich durch Versetzen mit Wasser bei Wasserbadtemp. weitere 1,2 g eines kristallinen rötlichbraunen Niederschlags gewinnen, der analog aufgearbeitet wurde. Der laugenunlösliche Anteil ist nicht vollständig verküppbar und wurde dadurch in zwei Teile getrennt. Aus der Küpe wurde durch Ausblasen mit Luft wieder die rote Substanz erhalten. Der unverküppbare braune Rückstand wurde auf Grund seiner Eigenschaften als 2,3-Diaminophenazin XI identifiziert.

b) *In verd. Essigsäure:* In die Lösung von 1,1 g o-Phenylendiamin in 10 ml 2 n Essigsäure oder in 10 ml 2 n Essigsäure + 20 ml Wasser werden 1,5 g Chinon als Suspension in 20 ml 2 n Essigsäure oder als heiße Lösung in 5 ml Eisessig unter Rühren bei Wasserbadtemp. langsam eingetragen. Es scheidet sich in beiden Fällen sofort ein dunkelbraunes Reaktionsprodukt ab, das nach halbstündigem weiteren Erwärmen orangerot wird. Das hellrote Reaktionsprodukt (1,6 g) wurde wie unter a) aufgearbeitet. Man erhält etwa 1,35 g 3-Hydroxy-1,2-benzophenazin X und 0,17 g 2,3-Diaminophenazin XI. Aus der Reaktionsmutterlauge scheiden sich nach Versetzen mit Wasser und mehrtägigem Stehen weitere 0,6 g eines braunen Produktes ab, aus dem sich 0,4 g X und 0,1 g XI gewinnen lassen.

p-Benzochinon und o-Phenylendiamin

a) *In essigsaurer Lösung:* In die Lösung von 1 g Diamin in 10 ml 2 n Essigsäure wurde 1 g Chinon eingetragen. Sie nimmt sofort tiefdunkle Farbe an, die langsam in dunkelrotbraun übergeht, wobei sie sich erwärmt. Nach einigem Stehen wurde eine Viertelstunde am Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten mit NaOH alkalisch gemacht, wobei sich gelbbraune mikroskopische Nadelchen abschieden (0,75 g), deren Reinigung wie bei *Th. Zincke* und *Ph. Schwarz*¹⁹ erfolgte. Sie sind nach allen ihren Eigenschaften 2,3-Diaminophenazin XI.

b) *In alkohol. Lösung:* Zur Lösung von 1 g Chinon in 10 ml Alkohol gibt man in der Kälte 1 g o-Phenylendiamin. Sie wird sofort dunkelrot und erwärmt sich, bald scheiden sich rote Kristalle ab. Nach 1stdg. Stehen wird 15 Min. am Wasserbad erhitzt, wobei sich die abgeschiedenen Kristalle gelb färben. Durch Zusatz von etwas Wasser läßt sich die Abscheidung vermehren. Nach dem Erkalten saugt man ab, löst in verdünnter Lauge und filtriert von einem geringen, unlöslichen, dunkelbraunen Rückstand ab. Das gelbrote Filtrat scheidet nach Zusatz von Essigsäure einen rotbraunen, kristallinen Niederschlag (0,85 g) ab. Aus der Reaktionsmutterlauge lassen sich durch Zugabe von etwas Chinon und Eindampfen, sodann Umfällen wie vorher noch weitere 0,95 g Rohprodukt gewinnen. Zur Reinigung wurde in Aceton gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Das Hydroxy-phenazin wird in einer roten Zone festgehalten, die Verunreinigungen werden mit Aceton durchgewaschen. Durch Eluieren mit verd. NaOH und Fällen mit Essigsäure erhält man dunkelrote Nadelchen, die durch Trocknen bei 110° dunkelgelb werden und in allen ihren Eigenschaften mit dem 2-Hydroxy-phenazin XII von *F. Kehrman* und *F. Cherpillod*¹⁵ übereinstimmen. Wie schon *D. L. Vivian*²⁰ angibt, besitzt die Substanz keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich unter Dunkelfärbung ab 250°. Die rote alkalische Lösung wird

¹⁹ Ann. Chem. **307**, 28 (1899).

²⁰ J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1139 (1949); **73**, 457 (1951); *D. L. Vivian*, *J. L. Hartwell* und *H. C. Waterman*, J. org. Chem. **19**, 1136 (1954).

in der Siedehitze auf Zusatz von Küpensenalz gelb und nimmt beim Schütteln mit Luft wieder ihre ursprüngliche Farbe an.

1,4-Naphthochinon und 1,2-Diaminonaphthalin

Zur Suspension von 0,45 g Naphthochinon in 20 ml 2 n Essigsäure werden unter Rühren bei Zimmertemp. 0,45 g 1,2-Diaminonaphthalin zugegeben. Nach 5stdg. weiterem Rühren wird das hellbraune Reaktionsprodukt (0,72 g) abgesaugt und mehrmals mit wenig Alkohol ausgezogen. Den dunkelgelben Rückstand (0,44 g) zieht man mit einer mit reichlich Alkohol versetzten 2 n Natronlauge aus, wobei ein hellbrauner unlöslicher Rückstand (0,05 g) verbleibt. Aus dem tiefroten Filtrat scheidet sich auf Zusatz von HCl das 3-Hydroxy-1,2,5,6-dibenzophenazin XV als gelber Niederschlag (0,39 g) ab. Durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol oder Benzoesäure-methylester erhält man gelbe Nadeln oder Plättchen, die bei 376° (unkorr.) schmelzen, ein in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliches Natriumsalz bilden und deren Lösungsfarbe in konz. H₂SO₄ in dünner Schicht blau, in dicker rotviolett, in Benzoesäure-methylester gelb ohne Fluoreszenz ist.

Die Mikro-zinkstaub-destillation ergab ein gelbes Sublimat, das aus Benzol in gelben Nadeln kristallisiert, die nach allen ihren Eigenschaften 1,2,5,6-Dibenzophenazin²¹ sind.

Naphthochinon-(1,4)-sulfonsäure-(2) und o-Phenylendiamin

2,76 g Kaliumsalz der Naphthochinon-sulfonsäure, das nach L. F. Fieser und M. Fieser²² aus Naphthochinon und Natriumhydrogensulfid erhalten wurde, werden in 25 ml Wasser gelöst bzw. teils suspendiert und 1,1 g o-Phenylendiamin bei Zimmertemp. unter gutem Rühren eingetragen. Es tritt sofort Dunkelfärbung auf und in kurzer Zeit scheidet sich das Kaliumsalz der 3-Hydroxy-1,2-benzophenazinsulfonsäure-(4) in leuchtendroten, goldglänzenden Nadelchen ab. Nach 48 Stdn. Stehen des Reaktionsgemisches wurde abgesaugt (3 g). Auch hier lassen sich weitere Mengen aus der Reaktionsmutterlauge gewinnen. Das Kaliumsalz ist in heißem Wasser mit leuchtendorangeroter Farbe ziemlich, in kaltem sehr wenig löslich; durch Zusatz einer gesättigten KCl-Lösung läßt es sich vollständig ausscheiden. In kalten Alkalien und Alkalicarbonaten (nicht jedoch in Alkalihydrogencarbonaten) löst es sich leicht mit orangegelber Farbe unter Bildung des Dialkalisalzes, das durch gesätt. KCl-Lösung in gelben Nadeln abgeschieden werden kann. Nach zweimaligem Umkristallisieren des Reaktionsproduktes aus Wasser wurde in heißem Wasser gelöst und mit verd. HCl die 3-Hydroxy-1,2-benzophenazinsulfonsäure-(4) (Xa) in dunkelgelben Nadeln ausgefällt.



Sie löst sich in konz. H₂SO₄ mit tiefroter Farbe, die auf Wasserzusatz in gelb umschlägt.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der J. R. Geigy AG., Basel, durchgeführt, wofür ich bestens danke.

²¹ K. Schriever, E. Bamann und Ch. Kraus, Chem. Ber. **90**, 564 (1957).

²² J. Amer. Chem. Soc. **57**, 491 (1935).