

Silicat nur schmutzig-grünes bezw. kaffeebraunes Colloid von trübem Aussehen und geringerer Haltbarkeit.

Es ist zweifellos, dass die so dargestellten Flüssigkeiten colloïdales Metall enthalten, obwohl sie nicht wie die Silberlösungen Paal's gefärbt sind und eher dessen Silberoxydlösungen gleichen.

Mangels genauerer Untersuchungen ist eine Erklärung des Unterschiedes einstweilen nicht möglich.

Nebenbei sei erwähnt, dass auch Versuche mit Goldchlorid und Mercurinitrat angestellt wurden. Ersteres liefert eine blaue Lösung, die kaum noch als colloïdal bezeichnet werden kann, denn sie beginnt nach kürzester Zeit zu sedimentiren. Da bei der Umsetzung des Chlorids mit Wasserglas Chlornatrium entsteht, so ist dies Verhalten¹⁾ erklärlich²⁾.

Die Gegenwart eines Elektrolyten beeinflusst offenbar auch die Existenz colloïdalen Quecksilbers, das sich mit Wasserglas und Formalin nur dann als braune Lösung erhalten lässt, wenn man ganz wenig Mercurinitrat anwendet und sofort in viel Wasser eingießt. Die Lösung ist sehr unbeständig und scheidet in kürzester Frist graues, feinst vertheiltes Quecksilber aus.

Hrn. Prof. Dr. Paal-Erlangen sage ich auch an dieser Stelle besten Dank für das mir freundlichst bewiesene Interesse.

Nürnberg, den 5. Juli 1902.

Chemisches Laboratorium der Kgl. Kreisrealschule.

474. Emil Diepolder: Ueber Oxydationsproducte des *o*-Aminophenols.

(Eingegangen am 21. Juli 1902).

Die Oxydation des *o*-Aminophenols war schon Gegenstand verschiedener Arbeiten, so erhielten G. Fischer durch Oxydation mit rothem Blutlaugensalz und P. Seidel³⁾ durch Oxydation mit Luft, Triphendioxazin. Zincke und Hebebrand⁴⁾ erhielten aus Chinon und *o*-Aminophenol eine Substanz, welcher sie die Formel $C_{24}H_{18}N_2O_2$ beileigten; dieser Stoff wurde von O. Fischer und O. Jonas⁵⁾, sowie O. Fischer und E. Hepp⁶⁾ aus *o*-Aminophenol mit Quecksilberoxyd erhalten und als BI-Aminobenzolazoxindon erkannt.

¹⁾ Laut Privatmittheilung schon von Hrn. Prof. Dr. Paal beobachtet.

²⁾ S. die Angabe Zsigmondy's l. c.

³⁾ Diese Berichte 23, 182 [1890].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 226, 61 [1884].

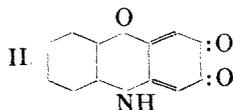
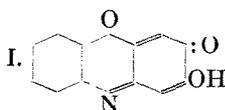
⁵⁾ Diese Berichte 27, 2784 [1894].

⁶⁾ Diese Berichte 28, 296 [1895].

Nachdem aus *o*-Aethyl- und *o*-Methyl-Aminophenol durch Oxydation die entsprechenden Phenoxazinchinone¹⁾ erhalten worden waren, gelang es jetzt, durch Oxydation des *o*-Aminophenols den einfachsten Repräsentanten dieser Verbindungen zu gewinnen.

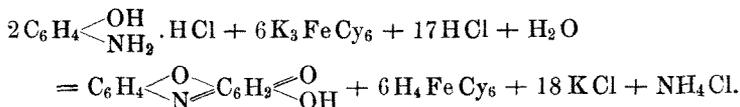
Schon G. Fischer und P. Seidel erwähnen einen amorphen braunen Stoff, welchen sie bei der Darstellung des Triphen-dioxazins als Nebenproduct erhalten haben. Sie zerstörten dieses Nebenproduct durch Sublimation ihres Rohproductes und isolirten so das Triphen-dioxazin.

BI-Oxybenzolazoxindon Phenoxazin-*o*-chinon



Von diesen tautomeren Formeln wurde die Formel I wegen der schwach sauren Eigenschaften des Stoffes angewendet.

Darstellung: 1. Man oxydirt *o*-Aminophenolchlorhydrat in wässriger Lösung nach der Gleichung:



Die Salzsäure beschränkt die Bildung des Triphen-dioxazins. Nach dreitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war die Oxydation beendet. Der braunschwarze Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit der 50-fachen Menge Xylol ausgekocht. Ungelöst blieb ein schwarzer Stoff, welcher eisenhaltig und vielleicht ein Doppelsalz einer Oxoniumverbindung ist. Aus dem Filtrate krystallisirte ein Gemenge zweier Substanzen: Braune, moosartig gruppirte Kryställchen und dunkelrothe, bläulich glänzende Nadeln. Zur Trennung behandelt man das Gemisch mit viel stark verdünntem Ammoniak; es lösen sich dann die braunen Krystalle, indem sie sich hellroth färben, zu einer tief gelbrothen Flüssigkeit, während die andere Substanz nur wenig angegriffen wird.

Die filtrirte Lösung enthält das BI-Oxybenzolazoxindon, aber auch noch wenig Triphen-dioxazin in so feiner Vertheilung, dass es durch alle Filter geht; daher wurde Alaunlösung zugefügt, damit das ausfallende Aluminiumoxydhydrat²⁾ die Poren des Filters verkleinere.

¹⁾ Diese Berichte 31, 495 [1898]; 32, 3521 [1899].

²⁾ Dadurch wird auch ein grosser Theil des BI-Oxybenzolazoxindons neben Verunreinigungen gefällt; es gelang nur auf diese Art, ein Product zu erhalten, dessen Lösungen keine grüne Fluorescenz mehr zeigten.

Das Filtrat wurde so oft auf dasselbe Filter wieder aufgegossen, bis eine Probe, mit Aether geschüttelt, keine Fluorescenz mehr zeigte. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert; nach einiger Zeit setzte sich ein ockergelber Niederschlag ab (bei sehr grosser Verdünnung kleine Kryställchen), welcher abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus der 100-fachen Menge Xylol, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt wurde. Das BI-Oxybenzolazoxindon wurde so in hübschen braunen Nadeln mit bläulichem Schimmer erhalten.

2. Vortheilhafter gewinnt man das BI-Oxybenzolazoxindon durch Oxydation einer auf dem Wasserbade erhitzten Lösung von *o*-Aminophenolchlorhydrat mit Eisenchlorid. Damit die Entstehung des Triphenyldioxazins verhindert wird, muss die Luft abgehalten werden. Reinigung wie oben bei 1. Auch hier entsteht ein in Xylol unlöslicher, schwarzer, eisenhaltiger Stoff, aber nicht das in dunkelrothen, bläulich glänzenden Nadeln krystallisirende Product. Die verbesserungsfähige Ausbeute betrug ca. 10 pCt.

3. Auch aus Dioxychinon und *o*-Aminophenol lässt sich BI-Oxybenzolazoxindon darstellen, wie von Kehrman¹⁾ vorausgesagt wurde. Die Darstellung scheint bei Wasserbadtemperatur glatter zu verlaufen. Gereinigt wurde das Product wie bei 1. Es wurden aber bei dieser Methode auch Producte erhalten, welche fast 2 pCt. Kohlenstoff zu viel enthielten.

Für die Analysen wurden die nach 1, 2 und 3 dargestellten Substanzen aus Eisessig umkrystallisirt, wobei sie in charakteristischen S-förmigen Kryställchen erhalten wurden, welche man mit Aether wusch. Zerrieben bildeten sie ein gelbbraunes Pulver, welches bei ca. 130° getrocknet wurde.

1. 0.123 g Sbst.: 0.3074 g CO₂, 0.0411 g H₂O. — 0.1399 g Sbst.: 8.7 ccm N (21°, 733 mm). — 2. 0.1130 g Sbst.: 0.2813 g CO₂, 0.04 g H₂O. — 0.1289 g Sbst.: 7.8 ccm N (18°, 740 mm). — 3. 0.1245 g Sbst.: 0.3106 g CO₂, 0.0432 g H₂O. — 0.1448 g Sbst.: 9.05 ccm N (20°, 727 mm).

C₁₂H₇O₃N. Ber. C 67.57, H 3.31, N 6.58.
Gef. » 68.16, 67.89, 68.04, » 3.72, 3.95, 3.88, » 6.86, 6.83, 6.87.

Das BI-Oxybenzolazoxindon färbt sich bei 240—250° schwarz und geht bei 278° im Röhrchen in die Höhe. Beim Erhitzen sublimirt ein kleiner Theil. Das BI-Oxybenzolazoxindon ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer mit gelber Farbe löslich; so braucht es von siedendem Xylol oder Eisessig ca. 100 Theile zur Lösung und scheidet sich beim Erkalten sehr vollständig wieder ab. Durch Natronlauge zerfällt es beim Erwärmen glatt in Dioxychinon und *o*-Aminophenol; man benutzt zweckmässig die Unlöslichkeit des

¹⁾ Diese Berichte 26, 2375 [1893].

Dioxychinonnatriums in starker Lauge¹⁾ zur Abscheidung desselben. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich dunkelroth, die Lösung wird mit Wasser rotgelb und scheidet bei passender Concentration einen ockergelben Niederschlag ab.

Versetzt man eine Lösung des BI-Oxybenzolazoxindons, z. B. die eben erwähnte Lösung in verdünnter Schwefelsäure, mit wenig Zinnchlorürlösung, so erhält man eine intensiv blau gefärbte Flüssigkeit; concentrirtere Lösungen scheiden einen blauen Niederschlag ab, viel Zinnchlorür entfärbt die Lösung.

Da viele Substanzen mit Eisenchlorid eine Rothfärbung geben, so ist dieselbe für die *o*-Aminophenole nicht sehr charakteristisch; versetzt man aber diese rothen Lösungen mit Zinnchlorür²⁾, so erhält man, wenn sie geeignete Oxydationsproducte enthalten, eine intensive Blau- oder Grün-Färbung. Diese Reaction gaben *o*-Aminophenol, *o*-Methylamino- und *o*-Aethylamino-Phenol. *o*-Dimethylaminophenol gab nur die Rothfärbung mit Eisenchlorid, welche mit Zinnchlorür in Gelbfärbung überging. Voraussichtlich geben diese Reaction nur solche *o*-Aminophenole, welche zwei freie Parastellen besitzen, und bei welchen kein oder nur ein Wasserstoffatom der Aminogruppe durch Alkyl (Aryl) ersetzt ist. Vielleicht prüfen die Herren Fachgenossen, welche im Besitze von geeigneten Substanzen sind, diese Reaction.

Die bei der Oxydation des *o*-Aminophenols mit rothem Blutlaugensalz erhaltenen, rothen, bläulich glänzenden Nadeln wurden zur Reinigung aus der zwanzigfachen Menge Nitrobenzol umkrystallisirt und so in lebhaft glänzenden, flachen Krystallen erhalten, welche gerundete Umrisse zeigten. Sie wurden zur Analyse mit siedendem, absolutem Alkohol und Aether gewaschen und bei 120—132° getrocknet.

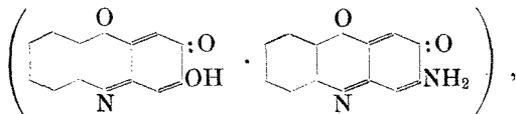
0.1426 g Sbst.: 0.3536 g CO₂, 0.0551 g H₂O. — 0.1499 g Sbst.: 0.3714 g CO₂, 0.0556 g H₂O. — 0.1511 g Sbst.: 13.8 ccm N (24°, 735 mm).

C₂₄H₁₅O₅N₃. Ber. C 67.72, H 3.55, N 9.90.

Gef. » 67.62, 67.57, » 4.32, 4.41, » 9.96.

Diese Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich; sie zeigt bei 200° Zersetzungserscheinungen, färbt sich bei 230° unter Abgabe brauner Dämpfe dunkler, sintert dann zusammen und steigt bei 268° im Röhrchen in die Höhe.

Dieser Stoff ist eine Doppelverbindung von BI-Oxybenzolazoxindon und BI-Aminobenzolazoxindon,



¹⁾ R. Nietzki und F. Schmidt, diese Berichte 22, 1654 [1889].

²⁾ Man kann auch andere Oxydations- und Reductions-Mittel anwenden.

welche in ähnlicher Weise eine Doppelverbindung bilden, wie sich Chinon mit Hydrochinon vereinigt. Dies wurde auch dadurch bewiesen, dass beim Auflösen der Componenten in siedendem Nitrobenzol die gleiche Verbindung entsteht. Weil sie BI-Oxybenzolazoxindon enthält, giebt sie die Blaufärbung mit Reductionsmitteln; BI-Aminobenzolazoxindon wird nur entfärbt. Mit Natronlauge zerfällt diese Doppelverbindung in Dioxychinon, *o*-Aminophenol und Ammoniak. Dies gab Veranlassung, auch die Zerlegung des BI-Aminobenzolazoxindons¹⁾ mit Natronlauge zu untersuchen. Diese Reaction ist schon von Zincke und Hebebrand²⁾ studirt worden; sie erhielten als Spaltungsproducte *o*-Aminophenol und Ammoniak und erwähnen, dass saure Körper in Lösung bleiben. Dieser saure Körper (es wurde unter den eingehaltenen Bedingungen nur einer gefunden) erwies sich als Dioxychinon, welches damals noch nicht bekannt war und daher von Zincke und Hebebrand anscheinend nicht weiter beachtet wurde.

Es erübrigte noch, im BI-Aminobenzolazoxindon die Aminogruppe durch Hydroxyl zu ersetzen, um auch auf diese Art zum BI-Oxybenzolazoxindon zu gelangen. Dies erreicht man auf einfache Weise durch Kochen mit 50-procentiger Essigsäure. Man erhält nach ca. 1 $\frac{1}{4}$ -stündigem Kochen die oben erwähnte Doppelverbindung³⁾ und nach ca. 10-stündigem Kochen BI-Oxybenzolazoxindon. Daneben erfolgt in geringem Maasse eine vollständige Spaltung; man kann *o*-Aminophenol und aus Letzterem entstandenes Triphenyldioxazin nachweisen.

Acetyl-BI-Oxybenzolazoxindon.

Die Acetylierung wurde durch 3-stündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bewirkt und das Product nach dem Waschen mit Wasser durch wiederholte Krystallisation aus Eisessig gereinigt.

0.1334 g Sbst.: 0.3237 g CO₂, 0.0514 g H₂O.

C₁₄H₉O₄N. Ber. C 65.85, H 3.55.

Gef. » 66.17, » 4.31.

Orangelgelbe, goldglänzende Blättchen (Drusen). Schmp. 225—226°.

Die Acetylierung wurde auf verschiedene Arten bewirkt, sie verlief niemals glatt; es entstanden stets auch höher schmelzende, Kohlen-

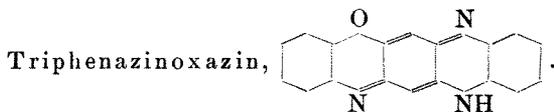
¹⁾ Ein käufliches rothgefärbtes *o*-Aminophenol enthielt ca. 35 pCt. BI-Aminobenzolazoxindon. Schmp. 250°. 0.1366 g Sbst.: 16.6 ccm N (23°, 733 mm).

C₁₂H₉O₂N₂. Ber. N 13.23. Gef. N 13.22.

²⁾ Ann. d. Chem. 226, 63 [1884].

³⁾ Auch beim Auflösen von BI-Aminobenzolazoxindon in warmer verdünnter Salzsäure scheint diese Umwandlung schon einzutreten.

stoff- und Wasserstoff-reichere Substanzen, welche aber den für obige Formel berechneten Stickstoffgehalt hatten.

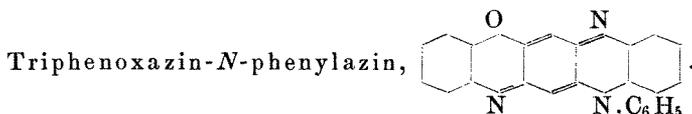


Dieser Stoff wurde schon von O. Fischer und E. Hepp¹⁾ aus BI-Aminobenzolazoxindon und *o*-Phenylendiaminchlorhydrat, ferner aus Dioxypyhenazin und *o*-Aminophenolchlorhydrat erhalten. Er entsteht auch in Eisessiglösung aus BI-Oxybenzolazoxindon, *o*-Phenylendiaminchlorhydrat und Natriumacetat auf dem Wasserbade. Zur Analyse wurde die Base aus Nitrobenzol umkrystallisirt.

0.1108 g Sbst.: 0.3064 g CO₂, 0.0426 g H₂O.

C₁₈H₁₁ON₃. Ber. C 75.73, H 3.88.

Gef. » 75.41, » 4.30.



Diese Base wurde schon von O. Fischer und C. Giesen²⁾ aus Aposafrafinchlorhydrat und *o*-Aminophenol erhalten (Bildung des Oxazinringes). Nach dieser Methode wurde ein Vergleichspräparat dargestellt. Die Base entsteht auch aus BI-Oxybenzolazoxindon und *o*-Aminodiphenylaminchlorhydrat (Bildung des Azinringes).

2 g BI-Oxybenzolazoxindon und 2.1 g *o*-Aminodiphenylaminchlorhydrat wurden in 100 ccm Alkohol 10 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt, wobei die Röhren häufig gedreht wurden. Der Inhalt bestand aus einer tief violettblauen Flüssigkeit, aus welcher Triphendioxazin und wenig Triphenoxazin-*N*-phenylazinchlorhydrat auskrystallisirt waren. Diese beiden Stoffe lassen sich mit Essigsäure trennen. Das Triphendioxazin wog roh 0.2 g. Die Hauptmenge des Triphenoxazin-*N*-phenylazins befindet sich in der alkoholischen Lösung, aus welcher es nach dem Verdünnen mit Wasser durch Natriumacetat breiförmig abgeschieden wird; beim Erwärmen wird die Fällung pulvrig. In der Mutterlauge befinden sich noch andere Substanzen, darunter eine alkalilösliche, welche gelbe, bei 260—270° schmelzende Krystalle bildet und vielleicht Oxyaposafranon ist; sie konnte jedoch nicht sicher damit identificirt werden. Das Triphenoxazin-*N*-phenylazin wurde aus der ca. 25-fachen Menge Nitrobenzol wiederholt umkrystallisirt, mit siedendem, absolutem Alkohol und Aether gewaschen und zur Analyse bei 120—130° getrocknet.

¹⁾ Diese Berichte 28, 298 [1895].

²⁾ Diese Berichte 30, 2493 [1897].

0.1215 g Sbst.: 0.3550 g CO₂, 0.0482 g H₂O. — 0.1551 g Sbst.: 16.65 ccm N (21°, 729 mm).

C₂₄H₁₅ON₃. Ber. C 79.72, H 4.18, N 11.66.
Gef. » 79.68, » 4.43, » 11.76.

Die Base löst sich in Eisessig leicht mit tief violettblauer Farbe; diese Lösung zeigt einen charakteristischen (rothen) Dichroismus.

Das Chlorhydrat wurde durch Lösen der Base in wenig Eisessig und Zusatz von verdünnter Salzsäure erhalten. Es enthält, lufttrocken, 2 Moleküle Wasser, welche im Vacuumexsiccator fortgehen. Bei 100° verliert es Salzsäure.

0.2314 g Sbst.: 0.0194 g Gewichtsverlust.

C₂₄H₁₅ON₃.HCl + 2H₂O. Ber. H₂O 8.30. Gef. H₂O 8.38.

Das getrocknete Salz wurde mit verdünntem Ammoniak zerlegt und im Filtrat das Chlor bestimmt.

0.212 g Sbst.: 0.0733 g AgCl.

C₂₄H₁₅ON₃.HCl. Ber. Cl 8.91. Gef. Cl 8.54.

Dieses Triphenoxazin-*N*-phenylazin erwies sich als identisch mit der Base aus *N*-Methyltriphenoxazinphenylazoniumsalzen; Alkalien zerlegen diese Salze unter Abspaltung der Methylgruppe und des Säurerestes.

Die in diesen Berichten 34, 2274 [1901] aufgestellte Formel ist daher falsch, und das *N*-Methyltriphenoxazincarbazol aus der Litteratur zu streichen; die Beobachtungsdaten für diese Verbindung sind auf das Triphenoxazin-*N*-phenylazin zu beziehen. Die Procentzahlen für beide Verbindungen zeigen nur geringe Unterschiede.

Für gütige Rathschläge und die Ueberlassung werthvoller Präparate spreche ich Hrn. Prof. Dr. O. Fischer in Erlangen meinen ergebensten Dank aus.

Regensburg, den 19. Juli 1902. (Privatlaboratorium.)

475. O. Wallach: Ueber Cyclo-Methylhexen und Cyclo-Methylhexenon.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 24. Juli 1902.)

Eine im letzten Heft dieser Berichte¹⁾ enthaltene Notiz von N. Zelinsky über Cyclomethylhexen veranlasst mich zu einer kurzen vorläufigen Mittheilung über Versuche, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. stud. M. Franke ausgeführt habe.

¹⁾ Diese Berichte 35, 2492 [1902].