

517. Emil Diepolder: Ueber Methyl-*o*-anisidin, Methyl-*o*-aminophenol und dessen Oxydationsproduct (*N*-Methylphenoxasin-*o*-chinon).

(Eingegangen am 8. December.)

Das Methyl-*o*-aminophenol wurde zuerst von Seidel<sup>1)</sup> erhalten; sein Verfahren erfordert eine zweimalige Behandlung im Rohr mit concentrirter Salzsäure; es wurden deshalb die folgenden Versuche in der Absicht unternommen, die Darstellungsweise zu verbessern.

Als Ausgangsmaterial diente anfangs das *o*-Nitranisol, welches mit Zinn und Salzsäure in *o*-Anisidin übergeführt wurde; dabei entsteht jedoch, wie schon Herold<sup>2)</sup> fand, ein Chloranisidin, dessen Constitution,  $C_7H_5(OCH_3)(NH_2)(Cl)(1.2.5.)$ , von Frédéric Reverdin und F. Eckard<sup>3)</sup> ermittelt wurde.

Dieses Basengemenge wurde destillirt, einige Zeit mit concentrirter Ameisensäure gekocht und das Gemisch in kaltes Wasser gegossen, die Formylverbindungen der beiden Basen fielen aus; in der Lösung blieb nur eine geringe Menge Formylanisidin, welche beim Abdampfen harzig erhalten wurde. Die Trennung der beiden Formylverbindungen gelingt sehr gut mit verdünntem Alkohol (1 Vol. Alkohol mit 2 Vol. Wasser). Erwärmt man das gepulverte Gemenge damit auf ca. 40°, so löst sich nur das Formyl-*o*-anisidin, der 5-Chlor-2-formylaminophenolmethyläther bleibt ungelöst. Beim Erkalten der filtrirten Lösung schied sich Formyl-*o*-anisidin in schönen, langen, farblosen Nadeln ab, welche bei 83.5° schmelzen. Beim Einengen der Mutterlauge erhält man noch mehr davon. Zur Analyse diente ein aus Ligroin in weissen Nadeln erhaltenes Präparat.

0.1326 g Subst.: 0.3088 g CO<sub>2</sub>, 0.0764 g H<sub>2</sub>O.

0.1852 g Subst.: 16.8 ccm N (25°, 727 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 63.52, H 6.01, N 9.29.

Gef. » 63.51, » 6.45, » 9.66.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht löslich in Aether und in heissem Wasser, beim Erhitzen mit Letzterem schmilzt es und löst sich dann auf, beim Erkalten in schönen Nadeln auskrystallisirend. Schwer löslich in Ligroin.

Später diente zur Darstellung dieser Verbindung käufliches *o*-Anisidin. 100 g davon, mit 60 g concentrirter Ameisensäure 2 Stunden gekocht und dann in Wasser gegossen, gaben 106 g lufttrocknes Formyl-*o*-anisidin (86.1 pCt. der Theorie); aus der Mutterlauge wurden noch 7.7 g harzig erhalten.

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 42, 453 (1890).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 1684.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 2624.

Der 5-Chlor-2-formylaminophenolmethyläther wurde zur Reinigung aus heissem 96-procentigem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt, bei langsamem Erkalten erhält man ziemlich dünne, farblose Tafeln, bei rascher Abkühlung viereckige Blättchen, welche bei 177—178° schmelzen.

0.2013 g Sbst.: 14 ccm N (18°, 728 mm).

0.2774 g Sbst.: 0.2198 g AgCl (Glühen mit Kalk).

$C_8H_8O_2NCl$ . Ber. N 7.56, Cl 19.10.

Gef. » 7.68, » 19.59.

Die Substanz ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem, ebenso in Benzol; schwer löslich in Aether und heissem Wasser, sehr schwer in Ligroin. Durch kochende Natronlauge wird die Verbindung leicht gespalten in Ameisensäure, welche mit Silberlösung nachgewiesen wurde, und in das bereits von Herold beschriebene, bei 52° schmelzende Chloranisidin.

#### Methylierung des Formyl-*o*-anisidins nach Pictet und Crepieux<sup>1)</sup>.

50 g Formyl-*o*-anisidin wurden mit 100 g Holzgeist übergossen und die berechnete Menge Natrium (7.6 g), in der zehnfachen Menge Holzgeist gelöst, dazu gegeben, dabei schied sich die Natriumverbindung theilweise in derben, weissen Stücken aus. Nachdem noch 50 g Jodmethyl (etwas mehr als die berechnete Menge) zugefügt waren, blieb die sich selbst erwärmende Mischung einen Tag am Rückflusskühler unter häufigem Schütteln stehen. Dann wurde langsam zum Sieden erhitzt, nach längerem Kochen wurde der Alkohol abdestillirt, die Formylverbindungen zur Abspaltung der Formylgruppe mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, schliesslich wurden die Basen mit Natronlauge und Aether isolirt. Die trocknen Basen wogen 41 g, sie wurden wieder in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit der für Methyl-*o*-anisidin berechneten Menge Natriumnitrit in wässriger Lösung vorsichtig versetzt. Das Nitrosamin wog getrocknet 24.6 g. Aus der ausgeätherten Lösung wurden mit überschüssigem Natriumnitrit noch 2 g erhalten, welche jedoch nicht rein waren. Dieses Nitrosamin wurde schon von O. Fischer und Th. T. Best<sup>2)</sup> erhalten. Dieselben fanden auch, dass mit überschüssigem Natriumnitrit leicht *p*-Nitronitrosamin gebildet wird.

Das reine Nitrosamin (24.6 g) wurde zur Entfernung der Nitroso-Gruppe mit Zinnchlorür (120 g) und concentrirter Salzsäure (300 ccm) behandelt; schon während des Eintragens fällt ein Theil des Zinndoppelsalzes aus, beim Erkalten der Rest. Das Zinndoppelsalz wurde

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 3422; 21. 1106.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 255, 177 (1889).

abgesaugt, mit concentrirter Salzsäure gewaschen, in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Durch Eindampfen wurden 20.7 g salzsaures Methyl-*o*-anisidin als hellbraune krystallinische Masse gewonnen. Ausbeute: 35.9 pCt. der Theorie (auf Formyl-*o*-anisidin berechnet). Aus der Mutterlauge des Zinndoppelsalzes wurden nur noch 0.6 g unreine Base gewonnen.

Bei einem zweiten Versuch wurden 23 g nicht getrocknetes Nitrosamin mit Zinnchlorür und Salzsäure wie oben behandelt, die Base mit Natronlauge frei gemacht und mit Wasserdampf destillirt, wobei sie als farbloses Oel überging; sie wurde mit Aether isolirt und unter vermindertem Druck fractionirt. Bei 46—47 mm Druck ging zwischen 141—143° (Badtemp. 153—154°) der grösste Theil über und erstarrte bald zu langen Säulen, welche ganz schwach röthlich gefärbt waren. Fehling'sche Lösung wirkte auch beim Kochen nicht auf die Base ein. Die Krystalle (12.8 g) schmolzen bei 33—33.5°, nachdem sie sich vorher etwas zusammengezogen hatten.

Methyl-*o*-anisidin ist also bei gewöhnlicher Temperatur fest, im Gegensatz zu den Angaben früherer Beobachter, welche es nur als Flüssigkeit erhalten hatten.

Die Base ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Zur Analyse wurden die Krystalle zwischen Filtrirpapier abgepresst, um sie von ganz geringen Mengen flüssiger Antheile zu befreien.

0.1161 g Sbst.: 10.7 ccm N (17°, 746 mm).

$C_8H_{11}ON$ . Ber. N 10.23. Gef. N 10.49.

#### Methylierung des Formyl-*o*-anisidins mit dem Verfahren von P. Hepp<sup>1)</sup>.

3 g (d. ber. Menge) metallisches Natrium wurden in 200 g Xylol fein granulirt<sup>2)</sup> und, als es fest geworden war, 20 g Formyl-*o*-anisidin zugegeben; es trat sogleich lebhafte Entwicklung von Wasserstoff ein, die Masse wurde schliesslich durch Ausscheidung der Natriumverbindung so dickflüssig, dass noch 50 g Xylol zugefügt werden mussten; zur völligen Auflösung des Natriums wurde noch einige Zeit gekocht. Nach dem Erkalten wurden 20 g Jodmethyl zugefügt, welches jedoch anscheinend fast nicht einwirkte, auch nicht beim Erwärmen, während doch sonst diese Natriumverbindungen leicht reagiren<sup>3)</sup>, es wurden noch 10 g Jodmethyl zugegeben und auf dem Wasserbade erwärmt, das Gemisch hatte sich auch nach längerem Erhitzen nicht

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 327.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1464.

<sup>3)</sup> Diese mangelhafte Umsetzung dürfte ihre Erklärung durch die in Orthostellung befindliche Methoxylgruppe finden; M. Busch, Journ. prakt. Chem. [2] 55, 357.

verändert. Das Xylol wurde aus dem Oelbad abdestillirt, wobei anfangs ein wenig Jodmethyl überging, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure zur Abspaltung der Formylgruppe gekocht, dann das Xylol und nach dem Alkalisichmachen die Basen mit Dampf übergetrieben. Das *o*-Anisidin und Methyl-*o*-anisidin wurden durch Benzolsulfochlorid<sup>1)</sup> getrennt. Erhalten wurden 45 pCt. der Theorie (auf Formyl-*o*-anisidin ber.) an Benzolsulfonmethyl-*o*-anisidin, der Rest war Benzolsulfon-*o*-anisidin.

Zum Vergleich wurde *o*-Anisidin direct methylirt; der Versuch wurde schon von Mühlhäuser<sup>2)</sup> gemacht, das Verfahren liess sich jedoch wie folgt vereinfachen:

10 g *o*-Anisidin wurden in einem Druckkölbchen mit der berechneten Menge Jodmethyl versetzt und das Kölbchen sofort verschlossen. Es trat eine lebhaft Reaction unter Erwärmung ein. Nach dem Erkalten löste sich die sehr zähflüssige Masse klar in Wasser. Die Basen wurden mit Natronlauge in Freiheit gesetzt, von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und Letztere mit Aether ausgeschüttelt; beim Vereinigen des Aethers mit den vorher abgetrennten Basen schied sich eine geringe Menge Ammoniumjodid ab. Nach dem Trocknen und Abdestilliren des Aethers blieben 10.6 g Basen. Die Untersuchung dieses Basengemisches ergab, dass 48 pCt. Monomethyl-*o*-anisidin und 24.1 pCt. Dimethyl-*o*-anisidin gebildet worden waren, während 16.3 pCt. vom angewandten *o*-Anisidin unverändert blieben.

#### Benzolsulfon-*o*-anisidin

lässt sich sehr gut aus heissem, 96-procentigem Alkohol umkrystallisiren. 13.3 g wurden in ca. 50 g Alkohol gelöst; nach dem Erkalten hatten sich 11 g in weissen, treppenförmigen, aus Tafeln bestehenden Krystalldrusen abgesetzt. Die Krystalle schmolzen nach vorherigem Erweichen bei 89°. Zur Analyse diente das zweimal aus Alkohol umkrystallisirte, im Vacuumexsiccator getrocknete Product.

0.2406 g Sbst.: 0.2156 g BaSO<sub>4</sub> (nach Carius).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NS. Ber. S 12.17. Gef. S 12.80.

In heissem Wasser ist die Verbindung etwas löslich, beim Erkalten trübt sich die Lösung milchig und scheidet Kryställchen aus; leicht löslich in Benzol und Aether, sehr schwer in Ligroin.

Die Natriumverbindung des Benzolsulfon-*o*-anisidins ist in Wasser leicht, schwer in überschüssiger Natronlauge löslich und wird durch Letztere in schönen weissen Nadeln abgeschieden.

<sup>1)</sup> Hinsberg, diese Berichte 23, 2962.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 207, 247.

Benzolsulfonmethyl-*o*-anisidin.

Es wurde bei den obigen Trennungen in ätherischer Lösung erhalten, beim Verdunsten des Aethers blieb es als Oel zurück, welches nach einiger Zeit fest wurde. Der Körper wurde durch Verdunsten einer Aether-Ligroin-Lösung im Exsiccator in prachtvoll ausgebildeten, glashellen Tafeln und Prismen erhalten, welche bei 60° schmolzen.

0.2126 g Subst.: 0.1818 g BaSO<sub>4</sub> (nach Carius).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NS. Ber. S 11.56. Gef. S 11.74.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Ligroin.

Derselbe Körper wird in grösserer Reinheit erhalten durch Behandeln von Benzolsulfon-*o*-anisidin-natrium in methylalkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Jodmethyl<sup>1)</sup>. Ausbeute: 81.7 pCt. der Theorie, der Rest des Benzolsulfon-*o*-anisidins wurde zurückgewonnen.

*o*-Methoxyphenylglycin.

Es erschien möglich, durch Kohlensäureabspaltung aus dem *o*-Methoxyphenylglycin reines Methyl-*o*-anisidin darzustellen. Das *o*-Oxyphenylglycin selbst zu dieser Reaction zu benutzen, um so direct Methyl-*o*-aminophenol zu gewinnen, wie dies L. Paul<sup>2)</sup> vor einiger Zeit gethan hat, welcher so Methyl-*p*-aminophenol gewann, war nicht angängig wegen der beim Erhitzen von *o*-Oxyphenylglycin eintretenden Anhydridbildung.

Das nach Vater<sup>3)</sup> dargestellte *o*-Methoxyphenylglycin bildete in rohem Zustande eine halb feste Masse, welche mit Aether behandelt wurde; der schwer lösliche Theil bestand aus Glycin, welchem in geringer Menge dünne Tafeln beigemischt waren; dieses Präparat schmolz bei 147°. Es gelang einmal, aus 2 g dieses Productes durch Erhitzen auf 170—200° 0.7 g reines Methyl-*o*-anisidin zu erhalten, welches nach seiner Isolirung, ohne weitere Reinigung, beim Impfen erstarrte. In der Folge wurden stets Gemenge von primärer und secundärer Base erhalten. Der Versuch sollte deshalb mit unzweifelhaft reinem Material wiederholt werden.

C. A. Bischoff und A. Hausdörfer<sup>4)</sup> haben gezeigt, dass aus Chloressigsäure und Anilin verschiedene Körper entstehen, während die Reaction mit Chloressigester glatt verläuft.

Diese Reaction wurde auf das *o*-Anisidin übertragen. Der aus 20 g *o*-Anisidin und 10 g Chloressigester durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade erhaltene *o*-Methoxyphenylglycinäthylester wurde in rohem Zustand mit starker Kalilauge verseift, die alkalische Lösung

<sup>1)</sup> Hinsberg, Ann. d. Chem. 265, 179.

<sup>2)</sup> Chem. Centr.-Bl. 1897, I, 833.

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 29, 292.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 25, 2270.

mit Aether ausgezogen — zur Entfernung von Verunreinigungen — und aus der alkalischen Lösung das Glycin mit verdünnter Salzsäure gefällt. Die Fällung erfolgte fractionirt, der zuerst ausfallende unreine Theil wurde verworfen, es wurden 9 g als hellgelbes krystallinisches Pulver erhalten. Es wurde zur Reinigung wiederholt aus ziemlich viel Benzol unter Zusatz von wenig Alkohol umkrystallisirt, dabei blieb ein gelber, in Benzol unlöslicher Körper zurück. Kleine Mengen krystallisirt man zweckmässige aus Benzol allein um.

Dieses reine Glycin schmolz unter Gasentwicklung bei 153° und änderte diesen Schmelzpunkt bei wiederholtem Umkrystallisiren nicht mehr; Vater giebt 141.5° an. Das Glycin bildete ganz weisse, flache Nadeln. Es wurde für die Analyse bei 100° getrocknet, wobei es sich etwas bräunlich färbte.

0.1984 g Sbst.: 14 ccm N (20°, 742 mm).

$C_2H_{11}O_3N$ . Ber. N 7.75. Gef. N 7.87.

0.7 g von diesem Glycin wurden eine Stunde auf 160° erhitzt, wobei eine andauernde schwache Gasentwicklung bemerkbar war. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging ein Oel über, welches nach seiner Isolirung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte; es zeigte die Reaction eines Gemenges von primärer und secundärer Base<sup>1)</sup>.

#### Versuch zur Darstellung des Methyl-*o*-aminophenols aus Diacetyl-*o*-aminophenol.

Letztere Verbindung,  $C_6H_4(O \cdot COCH_3) \cdot (NH \cdot COCH_3)$ , wurde vor ca. 3 Jahren von R. Meldola, P. H. Walcott und Ed. Wray<sup>2)</sup> zuerst erhalten; es war beabsichtigt, das am Stickstoff befindliche Wasserstoffatom nach der Methode von Hepp<sup>3)</sup> durch Methyl zu ersetzen und durch Abspaltung der Acetylgruppen das Methyl-*o*-aminophenol zu gewinnen. Die Verbindung wird jedoch in kochender Xylollösung von Natrium nicht merkbar angegriffen; auch als zur Lösung des Natriums Methylalkohol zugefügt und dann mit Jodmethyl erwärmt wurde, konnte nach der Abspaltung der Acetylgruppen nur *o*-Aminophenol gewonnen werden, welches bei 167° und nach einmaligem Umkrystallisiren bei 170° schmolz.

#### Methyl-*o*-aminophenol.

Sowohl das Methyl-*o*-anisidin als auch das Benzolsulfonmethyl-*o*-anisidin werden durch rauchende Salzsäure im Rohr bei 170° gespalten in Methyl-*o*-aminophenol und Chlormethyl, im letzteren Falle

<sup>1)</sup> Vergl. Bischoff und Hausdörfer, diese Berichte 25, 2271.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 69, 1321—1334; diese Berichte 29, Ref. 853.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 10, 327.

entsteht noch Benzolsulfosäure. Das Methyl-*o*-aminophenol wurde in üblicher Weise gewonnen und aus Aether und niedrig siedendem Ligroin umkrystallisirt. Bei der Spaltung von salzsaurem Methyl-*o*-anisidin betrug die Ausbeute 73.4 pCt. der Theorie. Das Methyl-*o*-aminophenol ist besonders gegen Wärme empfindlich; ein scharfer Schmelz- oder Zersetzungs-Punkt konnte nicht beobachtet werden, die Verbindung färbte sich über 80°<sup>1)</sup> dunkel, dann wird sie unter Verflüssigung schwarz. Filter und Thonteller, worauf sie getrocknet wird, werden roth gefärbt.

#### Nitrosamin des Methyl-*o*-aminophenols.

Dieses erhält man leicht aus einer verdünnten schwefelsauren Lösung des Methyl-*o*-aminophenols mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung, es fällt sogleich aus; zur Vervollständigung der Abscheidung lässt man das Ganze einige Zeit stehen. Behufs Reinigung löst man das Nitrosamin in wenig Alkohol unter gelindem Erwärmen und bringt es mit Wasser wieder zur Abscheidung, es bildet so kleine, fast ganz weisse Nadeln. Setzt man wenig Wasser zu und lässt die Lösung langsam erkalten, so erhält man flache, lange Nadeln, welche jedoch immer etwas gefärbt sind. Die reine Substanz färbt sich über 100° allmählich dunkel und zersetzt sich bei 121° unter lebhafter Gasentwicklung.

0.1804 g Subst.: 29.5 ccm N (19°, 737 mm).

$C_7H_8O_2N_2$ . Ber. N 18.45. Gef. N 18.21.

Leicht löslich in heissem Wasser und in verdünnter kalter Natronlauge mit gelber Farbe, ebenso in Alkohol, ziemlich schwer löslich in Benzol, schwer in Ligroin. Giebt die Liebermann'sche Reaction. Färbt gleich dem Methyl-*o*-aminophenol Filter und Thonteller, auf denen es getrocknet wird, roth. Es gelang nicht, den Körper im Sinne der Reaction von O. Fischer und E. Hepp in eine *p*-Nitrosoverbindung umzulagern.

#### Oxydation des Monomethyl-*o*-aminophenols.

Zu den Oxydationsversuchen diente anfangs ein Präparat, welches wie oben beschrieben dargestellt wurde. Später wurde dazu schwefelsaures Monomethyl-*o*-aminophenol<sup>2)</sup> benutzt, welches ich dem gefälligen Entgegenkommen der Firma J. Hauff & Co., Feuerbach bei Stuttgart, verdanke; ich ergreife die Gelegenheit, der genannten Firma auch an dieser Stelle zu danken.

<sup>1)</sup> Vergl. H. J. Wheeler und Bayard Barnes, Chem. Centralblatt 1898, II, 540.

<sup>2)</sup> Schwefelsaures Monomethyl-*o*-aminophenol, mit Hydrochinon gemischt, bildet den unter dem Namen »Ortol« im Handel befindlichen photographischen Entwickler.

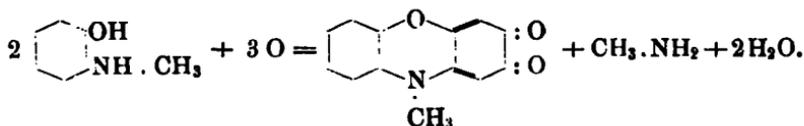
Das feinkrystallinische, fast weisse Pulver gab direct einen zu der Formel  $(C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix})_2 H_2SO_4$  stimmenden Werth bei der Schwefelbestimmung.

0.2314 g Stbst. (im Vacuumexsiccator getrocknet): 0.1534 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. S 9.37. Gef. S 9.10.

In Alkohol ist das Salz schwer löslich, es krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen Säulchen.

Die Oxydation wurde anfangs in derselben Weise vorgenommen, wie früher das Aethyl-*o*-aminophenol<sup>1)</sup> oxydirt worden war. Das Verfahren konnte aber durch Anwendung von Kaliumferricyanid statt Bichromat wesentlich verbessert werden. 50 g schwefelsaures Monomethyl-*o*-aminophenol wurden in 1 L Wasser gelöst, die Lösung wurde durch ein Rührwerk bewegt und eine Lösung von 300 g Kaliumferricyanid in 1 L Wasser eingetropf; dies nahm 2—3 Tage in Anspruch. Das *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon beginnt sich schon bald nach dem Beginn des Eintropfens abzuschneiden. Nachdem Alles eingetropf war, blieb die Lösung noch einige Tage stehen. (Lässt man zu lange stehen, so fällt Berlinerblau aus.) Das Oxydationsproduct wurde abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen, es bildete nach dem Trocknen ein rothbraunes Pulver im Gewichte von 28.4 g. Zur Reinigung zieht man das Rohproduct im Soxhlet-Apparat mit Chloroform aus; setzt man die Extraction so lange fort, dass sich das *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon schon in der Wärme ausscheidet, so erhält man kleine, dunkelrothe, stark grün glänzende Kryställchen, welche direct rein sind (Analyse I); bei langsamer Krystallisation derbe, lanzettförmige oder mehr nadelige, dunkelrothe Krystalle, welche an der Luft matt werden und einen grünen Schimmer zeigen. Bei der Verarbeitung der oben angegebenen Menge wurden 21.2 g reines und 1.3 g unreines Chinon gewonnen; in Chloroform unlöslich waren 3.3 g schwarzes Pulver, der Rest war ein schwarzbraunes Harz. Ausbeute 68 pCt. *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon. Setzt man die Kaliumferricyanidlösung auf einmal zu, so sinkt die Ausbeute an dem Chinon, während die an dem unlöslichen Product steigt. Die Bildung des *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinons verläuft nach folgender Gleichung:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 495.

*N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon

ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich, am leichtesten löst es sich in Chloroform und Eisessig; verdünnte Lösungen zeigen die Farbe einer Kaliumbichromatlösung. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist dunkelroth, sie wird auf Zusatz von Wasser gelbroth. Die Lösungen der Substanz geben mit Zinnchlorürlösung eine sehr schöne grünlichblaue Färbung.

Das *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon schmilzt bei 212—213° unter Zersetzung, der Schmelzpunkt ist von der Art des Erhitzens abhängig.

Die Analyse II bezieht sich auf ein mit Natriumbichromat dargestelltes Präparat, es wurde bei 100—105° getrocknet.

0.1695 g Subst.: 0.4208 g CO <sub>2</sub> , 0.0637 g H <sub>2</sub> O.	} I.
0.1810 g Subst.: 10.6 ccm N (19°, 719 mm).	
0.1818 g Subst.: 0.4566 g CO <sub>2</sub> , 0.0708 g H <sub>2</sub> O.	} II.
0.1883 g Subst.: 10.9 ccm N (17°, 728 mm).	

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 68.68, H 4.00, N 6.18.  
Gef. » 69.17 (I), 68.49 (II), » 4.30 (I), 4.36 (II), » 6.36 (I), 6.43 (II).

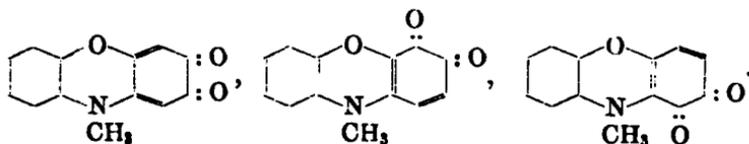
Das bei der Reaction gebildete Methylamin wurde nach dem Zusatz von Natronlauge und Zinkstaub <sup>1)</sup> mit Wasserdampf übergetrieben und in Salzsäure aufgefangen. Das Platinsalz schmolz bei 224—225° unter Zersetzung; es zeigt bei raschem Erhitzen einen höheren Schmelzpunkt.

0.1375 g Subst. (bei 100° getrocknet): 0.0569 g Pt.

C<sub>2</sub>H<sub>12</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 41.29. Gef. Pt 41.38.

Constitution des *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinons.

Möglich erscheinen folgende 3 Formeln:

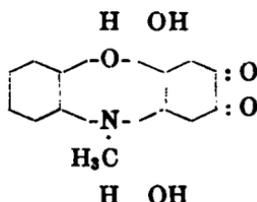


Die erste von diesen hat sich als richtig erwiesen, sie war auch schon in einer früheren Arbeit über das *N*-Aethylphenoxazin-*o*-chinon <sup>2)</sup> als die wahrscheinlichste bezeichnet worden. Schon früher (loc. cit.) war gefunden worden, dass diese Chinone durch Aetzkalkalien leicht zersetzt werden. Diese Zersetzung schien ein Mittel zu bieten, die Constitution aufzuklären, und dies war auch in der That der Fall.

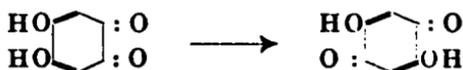
<sup>1)</sup> Der Zinkstaub verhindert die Oxydation des Methylamins durch das überschüssige Kaliumferricyanid. Man erhält ohne diesen Zusatz ein Gemenge von Ammoniak und Methylamin.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 500.

Uebergiesst man das *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon in gepulvertem Zustand mit starker Natronlauge und erwärmt gelinde, so löst es sich mit dunkelviolettbrauner Farbe auf, die Lösung wird bald heller und scheidet ein rothes Krystallpulver ab. Die Spaltung erfolgt in folgender Weise:



in Methyl-*o*-aminophenol und Dioxychinon. Das jedenfalls zunächst entstehende Dioxy-*o*-chinon lagert sich in das von Nietzki und Schmidt<sup>1)</sup> entdeckte *p*-Dioxychinon um, unter Verschiebung eines Hydroxylwasserstoffatoms an das dazu in Metastellung befindliche Chinonsauerstoffatom:



Das erhaltene Dioxychinon zeigt mit einem nach Nietzki und Schmidt dargestellten Dioxychinon eine so weitgehende Uebereinstimmung<sup>2)</sup>, dass man beide Körper für identisch halten muss. Verglichen wurden die freien Chinone, sie zeigten die gleiche Löslichkeit in Methylalkohol und krystallisirten gut daraus in schwarzbraunen Rhomben; verglichen wurden ferner die Natriumsalze, die Baryumsalze und die aus beiden dargestellten Dianilidochinone.

Das Dioxychinon gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0.2233 g Sbst.: 0.4208 g CO<sub>2</sub>, 0.0664 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 51.41, H 2.88.

Gef. » 51.39, » 3.33.

Das bei der Spaltung entstandene Methyl-*o*-aminophenol wurde in Substanz oder in Form des oben beschriebenen Nitrosamins isolirt.

Es lag nun nahe, den Versuch zur Synthese des *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinons aus Methyl-*o*-aminophenol und Dioxychinon auszuführen. Das Dioxy-*p*-chinon müsste dann wieder in Dioxy-*o*-chinon übergehen und mit den beiden Hydroxylgruppen in Reaction treten. Diese Ansicht wird gestützt durch die Beobachtung von Nietzki und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2374; 22, 1654.

<sup>2)</sup> Geringe Unterschiede, welche vielleicht in einer Verunreinigung ihren Grund haben, sind vorhanden, es wird eventuell darüber nähere Mittheilung erfolgen.

Hasterlik <sup>1)</sup>, welche beobachteten, dass sich das Dioxy-*p*-chinon dem *o*-Phenylendiamin gegenüber wie ein *o*-Chinon verhält, indem dieses damit das von O. Fischer und E. Hepp <sup>2)</sup> auf anderem Wege erhaltene Dioxyphenazin bildet; in diesem Falle reagiren die beiden Ketogruppen.

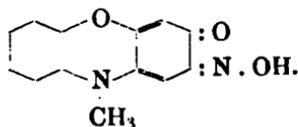
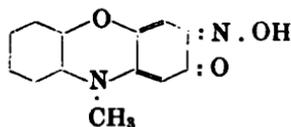
Einige Versuche in kleinem Maassstab unter verschiedenen Bedingungen ergaben als Hauptproduct einen schwarzen, schwer löslichen, amorphen Körper, doch konnte mit Chloroform ein Auszug gewonnen werden, welcher die Farbe des *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinons zeigte, er gab beim Verdunsten einen rothen Rückstand, welcher sich in concentrirter Schwefelsäure dunkelroth löste, die Lösung wurde mit Wasser gelbroth und zeigte mit Zinnchlorür-Lösung die charakteristische blaue Farbe. Es wird hierdurch sehr wahrscheinlich, dass in der That das *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon entsteht.

Weitere Versuche über diese Reaction wurden mit Rücksicht auf Hrn. Kehrman <sup>3)</sup> nicht vorgenommen, welcher die Bearbeitung dieses Gebietes schon vor 6 Jahren in Aussicht stellte.

#### *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon und Hydroxylamin.

Das Chinon wurde mit salzsaurem Hydroxylamin in methylalkoholischer Suspension zuerst gekocht und dann wegen des heftigen Stossens 30 Stunden <sup>4)</sup> auf 65° erwärmt. Es war nur ein Monoxim entstanden, welches nach dem Erkalten der Flüssigkeit abgesaugt und aus Holzgeist umkrystallisirt wurde.

Für dasselbe kommt eine der beiden folgenden Formeln in Betracht:



Die Substanz wurde zur Analyse im Vacuumexsiccator getrocknet.

0.1719 g Subst.: 0.4044 g CO<sub>2</sub>, 0.0713 g H<sub>2</sub>O.

0.1133 g Subst.: 11.6 ccm N (19°, 734 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 64.41, H 4.17, N 11.59.

Gef. » 64.15, » 4.64, » 11.35.

Das Monoxim bildet ein rothbraunes Pulver, welches sich unter dem Mikroskop als aus kleinen Prismen oder Blättchen bestehend erweist. Es ist ziemlich leicht löslich in Eisessig mit gelbrother

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 1337.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 843.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 2376.

<sup>4)</sup> Die Bildung des Monoxims ist schon nach kurzer Zeit erfolgt, es entsteht mit Zinnchlorür in einer Probe nur mehr eine schwache Rosafärbung, welche bald verschwindet.

Farbe, schwer in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aether, sehr schwer in Ligroin. Leicht löst es sich in verdünnter Natronlauge und wird daraus durch Essigsäure in rothgelben Flocken gefällt. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wird es in die Componenten zerlegt. Es färbt sich bei 185° dunkel und schmilzt unter Zersetzung bei 200–201°.

Trotz vieler auf die Bildung eines Dioxims abzielender Versuche konnte ein solches doch bis jetzt noch nicht in reinem Zustande gefunden werden. Die saure Oximierung führte nur zur Bildung eines Monoxims, bei höherer Temperatur im Rohr trat Zersetzung ein; die Einwirkung des Hydroxylamins in alkalischer Lösung führt zu einem gelben, krystallinischen, nicht einheitlichen Körper, dessen hoher Stickstoffgehalt auf die Bildung des Dioxims hinweist. Berechnet für  $C_{13}H_{11}O_3N_3 = 16.37$  pCt. N. Sechs N-Bestimmungen gaben zwischen 14.18 und 15.14 pCt. liegende Werthe.

Mit verdünnten Mineralsäuren erhitzt, giebt diese Substanz das *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon, während beim Erhitzen mit Eisessig das Monoxim zu entstehen scheint.

#### *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon und *o*-Aminophenol.

Lässt man diese beiden Körper im Verhältniss von 1:2 Molekülen auf einander in Eisessiglösung einwirken, so werden schon bei Wasserbadtemperatur reichliche Mengen des von P. Seidel<sup>1)</sup> als Triphendioxazin erkannten Körpers gebildet. Die Bildungsweise dieser Substanz aus dem *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon ist verständlich, wenn man die nahen Beziehungen des Letzteren zum *p*-Dioxychinon berücksichtigt<sup>2)</sup>.

Daneben entstehen noch andere, weniger gut definirbare Substanzen. Das Triphendioxazin gab nach entsprechender Reinigung folgende Zahlen:

0.1447 g Sbst.: 0.4007 g CO<sub>2</sub>, 0.0523 g H<sub>2</sub>O.

$C_{18}H_{10}O_2N_2$ . Ber. C 75.47, H 3.52.

Gef. » 75.52, » 4.05.

#### *N*-Methyltriphenazinoxazin

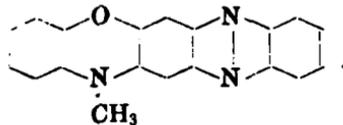
bildet sich leicht und in guter Ausbeute beim Erwärmen von *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon mit der berechneten, in wenig Alkohol gelösten Menge *o*-Phenylendiamin auf dem Wasserbade. Die violette Lösung geseht beim Erkalten zu einem Brei grünglänzender Nadeln, welche ein unbeständiges Acetat darstellen; man saugt ab und wäscht

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 138.

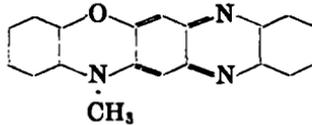
<sup>2)</sup> Vergl. O. Fischer und C. Hepp, diese Berichte 28, 296. Kehrman und Bürgin, diese Berichte 29, 2077.

der Reihe nach mit Eisessig, verdünnter Essigsäure und Wasser. Auf diese Weise erhält man direct die Base, welche nach dem Trocknen aus Benzol unter Zusatz von wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde. Man erhält so orangegelbe Nadelchen, welche büschelförmig gruppirt sind. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen sie gerade Auslöschung.

Der Körper hat folgende Constitution:



Die ebenfalls noch mögliche und aus der Bildungsweise direct folgende Formel:



ist weniger wahrscheinlich, wegen der Beständigkeit gegen Aetzalkalien, es wäre die Bildung von Methyl-*o*-aminophenol und Dioxypheazin zu erwarten. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wurde die Substanz aber nicht merkbar angegriffen.

0.1768 g Sbst.: 0.4974 g CO<sub>2</sub>, 0.082 g H<sub>2</sub>O.

0.1361 g Sbst. (bei 115–120° getr.): 0.3835 g CO<sub>2</sub>, 0.0575 g H<sub>2</sub>O.

0.1388 g Sbst. (bei 115–120° getr.): 18.4 ccm N (25°, 735 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 76.19, H 4.38, N 14.07.

Gef. » 76.72, 76.84, » 5.19, 4.73, » 14.28.

Die Base schmilzt bei 250°, bei höherer Temperatur sublimirt sie unter theilweiser Zersetzung. In Benzol ist die Base ziemlich gut löslich, diese Lösung ist gelb mit hellgrüner Fluorescenz; auf Zusatz von Alkohol wird die Lösung orangegelb und zeigt gelbe Fluorescenz. In Aether ist sie schwer löslich, sehr schwer in Ligroin; diese Lösungen sind gelb mit hellgrüner Fluorescenz. In concentrirter Schwefelsäure und in concentrirter Salzsäure löst sich die Verbindung mit schön blauer Farbe, welche beim Verdünnen violett wird. In Eisessig löst sich das Azin mit schön violetter Farbe, welche beim Zusatz von Wasser mehr blau wird, bei weiterem Zusatz aber in Roth übergeht, indem sich gleichzeitig rothe Flocken abscheiden.

*N*-Methyltriphenoxazinphenylazoniumchlorid.

Dieser Farbstoff entsteht leicht bei der Einwirkung von in Eisessig suspendirtem *N*-Methylphenoxazin-*o*-chinon auf in wenig Alkohol

gelöstes *o*-Aminodiphenylamin nach der von Witt<sup>1)</sup> entdeckten Reaction. Beim Erwärmen färbt sich das Gemisch rasch violettblau. Die mit Wasser verdünnte und mit etwas Salzsäure versetzte Lösung scheidet alsbald das Azoniumchlorid in kleinen, bronceglänzenden, zu Aggregaten vereinigten Nadelchen in reichlicher Menge ab. In Wasser und Alkohol löst sich das Salz violettblau, letztere Lösung zeigt deutlich rothe Fluorescenz.

Zur Analyse wurde das Salz einige Tage im Vacuum über Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknet.

0.1694 g Sbst.: 0.4543 g CO<sub>2</sub>, 0.0758 g H<sub>2</sub>O.

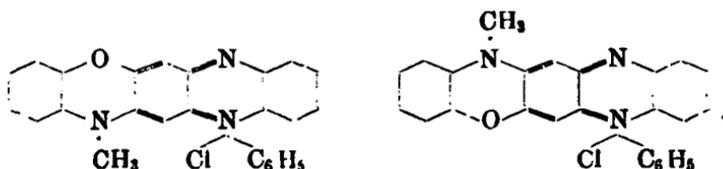
0.1611 g Sbst.: 14.2 ccm N (19°, 733 mm).

0.1544 g Sbst.: 0.0573 g AgCl (Glühen mit Kalk).

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>3</sub>Cl. Ber. C 72.85, H 4.41, N 10.22, Cl 8.60.

Gef. » 73.22, » 5.01, » 9.76, » 9.17.

Das Salz hat eine von den beiden folgenden Formeln, zwischen denen eine Entscheidung zunächst nicht möglich war:



Diese Verbindung ist die einzige, den Oxazin- und Phenylazonium-Ring gleichzeitig enthaltende, welche man bis jetzt kennt.

In concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure löst sich das Salz mit rein blauer Farbe, welche beim Zusatz von Wasser in Violet übergeht. Die mit Natronlauge in Freiheit gesetzte Base<sup>2)</sup> löst sich in Benzol mit violettstichig rother Farbe, diese Lösung zeigt besonders auf Zusatz von Ligroin eine starke ziegelrothe Fluorescenz.

Das Platindoppelsalz erhält man als blauen voluminösen Niederschlag, welcher sich bei sehr starker Vergrößerung als aus Nadelchen bestehend erweist. Es ist in reinem, heissem Wasser etwas löslich mit violettblauer Farbe. Nach dem Zerreiben bildete es ein dunkelviolettes Pulver, welches zur Analyse bei 110° getrocknet wurde.

0.1496 g Sbst.: 0.0249 g Pt.

C<sub>50</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 16.79. Gef. Pt 16.64.

Aus der essig-salz-sauren Mutterlauge des oben beschriebenen Azoniumchlorides erhält man durch fractionirte Fällung mit Kochsalzlösung zunächst noch weitere Krystallisationen des oben beschriebenen Azoniumchlorids, die letzten Fractionen bestehen aber aus dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1183.

<sup>2)</sup> Diese Base soll noch näher untersucht werden.

Salz einer anderen Base. Dieses Salz bildet violetglänzende, blaue Nadeln, welche mit blauer Farbe in Wasser und mit grünlich-blauer Farbe in Alkohol löslich sind. Die mit Natronlauge in Freiheit gesetzte Base löst sich in Benzol gelbroth, verdünnte Lösungen sind gelb, ohne violetten Stich. Alle diese Lösungen fluoresciren nicht. Zu einer näheren Untersuchung war das Material nicht ausreichend.

Es sei noch mitgetheilt, dass es gelungen ist, aus *o*-Aminophenol einen Körper zu erhalten, welcher nach seinem Verhalten das Phenoxazin-*o*-chinon ist; Näheres darüber wird folgen.

Zum Schlusse benütze ich auch diese Gelegenheit, Hrn. Professor Dr. O. Fischer in Erlangen für die mir gewährte Unterstützung, sowohl durch Rathschläge als auch durch Ueberlassung werthvoller Präparate, meinen besten Dank zum Ausdruck zu bringen.

Regensburg, den 6. December 1899. Privatlaboratorium.

**518. P. Friedländer: Ueber die Umlagerung von 1.8- und 1.5-Dinitronaphtalin in Nitronitrosnaphtole.**

[Mittheilung aus dem k. k. technolog. Gewerbemuseum in Wien.]

(Eingegangen am 8. December.)

Im Heft 15 dieser Berichte (S 2876) theilt C. Graebe die Resultate einer Untersuchung mit, die er über Umwandlungsproducte des 1.8- und 1.5-Dinitronaphtalins mittels schwach rauchender Schwefelsäure ausführte. Beide Verbindungen lagern sich hierbei nach den Angaben des D. R.-P. 90414 und 91391 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in alkalilösliche Körper von der gleichen Zusammensetzung um, welche als 8- resp. 5-Nitro-1.4-nitrosnaphtole aufgefasst werden müssen. Ich bin schon vor einiger Zeit im Verein mit Hrn. C. Scherzer zu dem gleichen Ergebniss gekommen und möchte hier nur, um Wiederholungen zu vermeiden, einige Resultate mittheilen, die nicht in den Rahmen der Graebe'schen Arbeit fallen dürften. Die Weiterführung der Untersuchung habe ich mit Rücksicht auf die in Aussicht gestellte ausführliche Publication aufgegeben.

Die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure (von 12--24 pCt. Schwefelsäureanhydrid) auf 1.8- und 1.5-Dinitronaphtalin nahmen wir im Wesentlichen nach den Patentangaben bei mässiger Temperatur (40—50°) vor, fanden es aber zweckmässig, die Reaction nicht bis zur völligen Umsetzung (Alkalilöslichkeit) zu führen, da sonst die Reactionproducte stärker gefärbt und schwieriger zu reinigen sind und die ohnehin nicht quantitative Ausbeute durch Bildung leicht löslicher