

24. F. Kehrmann: Ueber Oxydationsproducte von *o*-Aminophenolen.

(Eingegangen am 29. December 1905.)

Die Versuche, die nachstehend beschrieben werden, sind vor etwa 5 Jahren ¹⁾ gemeinschaftlich mit verschiedenen Mitarbeitern begonnen worden. Dieselben mussten in Folge meines Ueberganges in die Industrie abgebrochen werden, ehe sie völlig zum Abschluss gelangt waren.

Inzwischen sind durch die Mittheilungen von Willstätter die primären Oxydationsproducte der einfachen *o*- und *p*-Diamine und Aminophenole genauer bekannt geworden. Die Isolirung der Chinondiimide und Chinonimide gelang, in Folge der Beobachtung, dass dieselben Wasser- und besonders Säure-empfindlich sind, dadurch, dass mit neutralen Oxydationsmitteln in wasserfreien Lösungsmitteln bei niedriger Temperatur oxydirt wurde.

Dass diese Körper auch in wässriger Lösung wenigstens vorübergehend existenzfähig seien, war schon seit längerer Zeit aus einer grossen Anzahl von Beobachtungen geschlossen worden. Insbesondere die Erklärung der Entstehung vieler Farbstoffe aus der Reihe der Indamine und Indophenole ging von dieser Voraussetzung aus.

In theoretischer Hinsicht haben sich also die bisherigen Vorstellungen lediglich bestätigt.

Die folgenden Versuche sind sämmtlich in wässriger, neutraler oder schwach alkalischer Lösung, unter Anwendung von Luftsauerstoff als Oxydationsmittel ausgeführt, sodass also nur die Säurewirkung, nicht aber diejenige des Wassers ausgeschlossen wurde. Sie sind, wie bereits betont, als vorläufige zu betrachten und sollen später ergänzt werden.

o-Aminophenol verwandelt sich unter solchen Bedingungen in ein Gemisch zweier isomerer Oxazinderivate, von denen eines ²⁾ bereits durch O. Fischer und O. Jonas auf anderem Wege erhalten worden war.

Die verschiedenen *o*-Aminokresole verhalten sich verschieden. *o*-Amino-*o*-kresol giebt ein gut charakterisirtbares einheitliches Oxazinderivat, *o*-Amino-*m*-kresol einen eigenthümlichen basischen Körper, der offenbar nicht zu den Oxazinen gehört, *o*-Amino-*p*-kresol ein Oxydationsproduct, dessen Untersuchung noch aussteht.

¹⁾ Comptes rendus des séances de la société de chimie de Genève dans les Archives des sciences physiques et naturelles, [4] 12, 198 [1901].

²⁾ Diese Berichte 27, 2784 [1894]

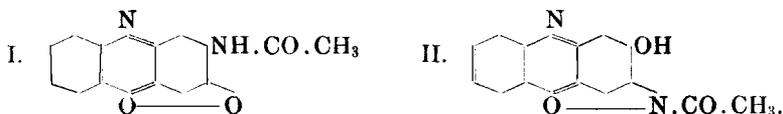
Wir haben die Versuchsreihe auch auf die verschiedenen Aminonaphtole ausgedehnt¹⁾, werden aber darüber später berichten.

Experimenteller Theil.

Oxydation von *o*-Aminophenol (gemeinsam mit M. Mattisson).

Je 2 g der Base wurden in $\frac{1}{2}$ L heissem Wasser gelöst und durch die auf dem siedenden Wasserbade befindliche Flüssigkeit längere Zeit Luft gesaugt, bis die Menge des bald entstehenden dunkelbrauner krystallinischen Niederschlages nicht weiter zunahm. Die abgesaugten und getrockneten Producte verschiedener Darstellungen wurden vereinigt und nach Zusatz von etwas Thierkohle mit Benzol siedend extrahirt. Die vereinigten Filtrate schieden nach genügendem Einengen undeutlich krystallinische, chokoladenbraune Krusten ab, welche aus einem Gemisch beider Isomeren bestehen. Die Trennung derselben gelang durch Verwandelung in die Acetyl-derivate und fractionirte Krystallisation derselben aus Eisessig. Zu diesem Zweck wurden 10 g mit 50 g Essigsäureanhydrid eben bis zum Sieden erhitzt. Aus der entstandenen gelbrothen Lösung scheiden sich während des Abkühlens braunrothe, blättrige Krystalle ab, welche nach dem Absaugen durch ziemlich zeitraubendes Fractioniren aus Eisessig in zwei Substanzen zerlegt werden konnten. Die in grösserer Menge vorhandene, bildet grosse, rothbraune Blätter vom Schmp. 275°, die andere, etwas schwerer lösliche, ziegelrothe Nadelchen vom Schmp. 285°.

Beide erwiesen sich durch die Analyse als gleich zusammengesetzt und entsprechen den Formeln eines Monacetyl-amino-phenazoxons I, resp. Monacetyl-oxy-phenazoxims II.



Zur Analyse waren beide fein zerrieben und bei 140—150° getrocknet worden.

Acetyl-derivat vom Schmp. 275°.

$C_{14}H_{10}N_2O_3$. Ber. C 66.10, H 3.94, N 11.00.
Gef. » 65.80, » 4.30, » 10.97.

Acetyl-derivat vom Schmp. 285°.

$C_{14}H_{10}N_2O_3$. Gef. C 66.21, H 4.08, N²⁾.

¹⁾ Archives [4], 12, 198 [1901].

²⁾ Die missglückte Stickstoff-Bestimmung konnte aus Mangel an Substanz zunächst nicht wiederholt werden.

Durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade mit 50-procentiger Schwefelsäure werden beide Acetylderivate leicht verseift. Auf Wasserzusatz erhält man aus beiden sehr ähnliche, bräunlich blutrothe Lösungen, welche sich indessen ganz scharf durch ihr Verhalten gegen Salpetrigsäure unterscheiden. Die aus dem Körper, Schmp. 275°, erhaltene Lösung trübt sich nach Zusatz von Natriumnitrit rasch, ohne Gasentwicklung, und scheidet, unter völliger Entfärbung der Mutterlauge, einen orangerothten, krystallinischen Niederschlag aus, welcher sich aus einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und Benzol umkrystallisiren liess. Die so erhaltenen gelblichrothen Nadelchen zersetzten sich unter Verpuffung bei 175° und gaben nach dem Trocknen bei 100° die folgenden Zahlen:

$C_{12}H_7N_3O_3$. Ber. C 59.75, H 2.90, N 17.43.
Gef. » 59.76, » 3.53, » 17.00, 17.45.

Die schwefelsaure Lösung des verseiften Acetylderivats, Schmp. 285°, hingegen entwickelt nach Zusatz von Natriumnitrit heftig Gas, wahrscheinlich Stickstoff, ohne dass ein Niederschlag entsteht, wenigstens nicht bei mässiger Verdünnung. Die dem beschriebenen Verhalten beider Isomeren zu Grunde liegenden chemischen Veränderungen werden Gegenstand weiteren Studiums sein. Es sollen daher einstweilen keine Schlüsse in Betreff ihrer Constitution gezogen werden.

Oxydation von *o*-Amino-*o*-kresol (gemeinsam mit W. Urech).

10 g *o*-Amino-*o*-kresol-chlorhydrat wurden in $\frac{1}{2}$ L Wasser gelöst, mit Ammoniumcarbonat schwach alkalisch gemacht und ein rascher Luftstrom durch die Flüssigkeit gesaugt. Letztere färbt sich gelb, dann braunroth und scheidet einen reichlichen Niederschlag rothbrauner, schimmernder Kryställchen ab. Nach Verlauf von 10 Stdn. wurden diese abgesaugt, getrocknet und aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol einmal umkrystallisirt. So wurden violett metallglänzende, rothe Krystallschuppen erhalten, welche in Wasser und Lauge unlöslich, in Benzol, Alkohol, Eisessig, Aether ziemlich löslich sind.

Englische Schwefelsäure löst mit fuchsinrother Farbe, welche auf Wasserzusatz nach bräunlichroth umschlägt. Zur Analyse wurden die gepulverten Krystalle bei 110° getrocknet.

$C_{14}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 70.00, H 5.00, N 11.76.
Gef. » 69.81, 70.18, » 5.16, 4.95, » 11.48, 12.08.

Salpetrigsäure erzeugt in der nicht zu verdünnten schwefelsauren Lösung unter völliger Entfärbung der Mutterlauge einen orangefarbenen krystallinischen Niederschlag. Hieraus kann man schliessen, dass das Oxydationsproduct des *o*-Amino-*o*-kresols ein Analogon desjenigen

Oxydationsproductes des *o*-Aminophenols ist, dessen Acetylderivat bei 275° schmilzt. Es ist demnach ebenfalls ein Oxazinderivat und wahrscheinlich ein Amino-dimethyl-phenazonon der folgenden Formel



Die heiss bereitete, nicht zu verdünnte Lösung der Base in verdünnter Salzsäure scheidet nach einigem Stehen das Chlorür in braunschwarzen Nadeln ab, welche zur Bestimmung des Chlors bei 95—100° getrocknet wurden.

$C_{14}H_{13}N_2O_2Cl$. Ber. Cl 12.84. Gef. Cl 12.55.

Oxydation von *o*-Amino-*m*-kresol (gemeinsam mit E. Bühler).

10 g Base wurden in einem Liter heissen Wassers gelöst und während einiger Stunden Luft durch die Flüssigkeit gesaugt. Der danach ausgefallene, rothbraune, fein krystallinische Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in heisser, sehr verdünnter Salzsäure gelöst, filtrirt, mit Ammoniumcarbonat gefällt, abgesaugt, getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält so dunkel-orangerothe Krystalle mit bläulichem Flächenschimmer, welche scharf bei 176° schmelzen und in Wasser sehr wenig, leicht dagegen in den gebräuchlichen organischen Solventien löslich sind.

Die Analyse der gepulverten, bei 100—110° getrockneten Krystalle ergab Zahlen, welche auf die einfache Formel C_7H_7NO stimmen¹⁾.

C_7H_7NO . Ber. C 69.42, H 5.59, N 11.53.
Gef. » 69.56, 69.12, » 5.59, 6.11, » 11.58, 11.73.

Dem Resultat der Analyse zufolge könnte der Körper demnach als das Imin des hypothetischen *o*-Toluchinons gelten. Die Zusammensetzung seiner Salze sowie die übrigen Eigenschaften sind jedoch mit dieser Formel nicht in Einklang zu bringen; dieselben weisen mit Entschiedenheit auf die doppelte Molekulargrösse hin. Der Körper ist eine ausgesprochene Base und löst sich mit Leichtigkeit in verdünnten, wässrigen Mineralsäuren, sogar in sehr verdünnter Essigsäure, unter Bildung wasserlöslicher, orangegelber, gut krystallisirender Salze. Verdünnte Natronlauge löst dagegen unter Zersetzung, indem die Flüssigkeit schmutzig grün wird.

Chlorhydrat, $(C_7H_7NO)_2 \cdot HCl$.

0.5 g gepulverte Base wurden in wenig Wasser suspendirt und zunächst durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht.

¹⁾ Auch die Formel C_7H_6NO erscheint einstweilen nicht ausgeschlossen.

Nach Hinzufügen einiger Tropfen concentrirter Salzsäure krystallisirten rothbraune Kryställchen, welche zur Analyse bei 100° getrocknet wurden. Sie sind in Wasser anscheinend ohne nennenswerthe Hydrolyse leicht löslich.

$C_{14}H_{15}N_2O_2Cl$. Ber. Cl 12.75. Gef. Cl 12.96.

Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{15}N_2O_2Cl)_2 + PtCl_4$. Fällt auf Zusatz von Wasserstoff-platinchlorid zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats in Gestalt bronze glänzender, braunrother Kryställchen aus, welche in Wasser fast unlöslich sind.

$C_{28}H_{30}N_4O_4Cl_2 + PtCl_4$. Ber. Pt 21.81. Gef. Pt 21.56.

Bichromat, $C_{28}H_{30}N_4O_4 \cdot Cr_2O_7$. Krystallisirt nach einigem Stehen aus einer kalten, concentrirten, mit genügend Kaliumbichromat versetzten Lösung des Chlorhydrats in rothen Krystallen. In denselben wurde nach dem Absaugen und Trocknen bei 100° das Chrom durch Glühen unter Luftzutritt als Oxyd bestimmt.

$C_{28}H_{30}N_4O_4 \cdot Cr_2O_7$. Ber. Cr 15.98. Gef. Cr 15.33.

Das Nitrat, $C_{14}H_{15}N_2O_2 \cdot NO_3$, wurde ähnlich wie das Chlorhydrat mit Hilfe verdünnter Salpetersäure aus wässriger Lösung in Gestalt hübscher, rothbrauner, in Wasser nicht sehr leicht löslicher Nadeln erhalten. Dieselben wurden zur Analyse bei 100–110° getrocknet.

$C_{14}H_{15}N_2O_2 \cdot NO_3$. Ber. C 55.08, H 4.92, N 13.77.
Gef. » 55.28, 54.77, » 5.35, 5.30, » 14.10.

Gegenüber Reductionsmitteln ist die Substanz auffallend beständig. Versetzt man beispielsweise die heisse, rothgelbe, wässrige Lösung des Chlorhydrats mit einer angesäuerten, concentrirten Lösung von Zinnchlorür, so tritt keine Reduction ein. Statt dessen krystallisirt ein Zinnchlorür-Doppelsalz in goldglänzenden Blättern, welches sich aus verdünnter Salzsäure unverändert umkrystallisiren lässt. In Folge dieses Verhaltens ist es bisher nicht gelungen, ein gut charakterisirtes Reductionsproduct darzustellen.

Auch gegenüber anderen Eingriffen zeigte der Körper eine auffallende Widerstandsfähigkeit.

Auf die Aufstellung einer Formel möchten wir so lange verzichten, bis durch die Fortsetzung der Untersuchung bessere Anhaltspunkte zu Tage gefördert sein werden.

Genf, 27. December 1905. Universitätslaboratorium.