

sphäre schnell und vollständig reduzieren. Beide Substanzen gaben nach dem Aufarbeiten farblose, zähflüssige und geruchlose Öle, die den aus Azafrin und Methylazafrin erhaltenen ähnlich sind. Sie lösen sich leicht in verdünnter Kalilauge. Mit konzentrierter Schwefelsäure färben sie sich braun bis schwarz. Näher haben wir sie nicht untersucht.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.

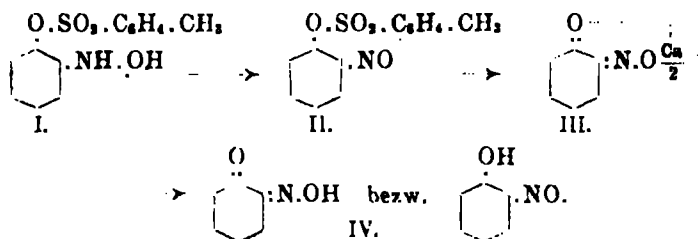
## 205. Oskar Baudisch und S. Rothschild: Über *o*-Nitroso-phenol. (II. Mitteilung.)

(Eingegangen am 1. Oktober 1915.)

In der ersten Mitteilung über *o*-Nitrosophenol<sup>1)</sup> haben Karzeff und ich gezeigt, daß man zu dieser Verbindung gelangt, wenn man *p*-Toluolsulfonsäure-[*o*-nitro-phenyl]-ester zu dem entsprechenden Hydroxylamin reduziert und dieses hierauf in die Nitroso-hydroxylamin-Verbindung umwandelt. Das Ammoniumsalz der letzteren wird mit Natronlauge verseift und das hieraus dargestellte Kupfersalz mit kochendem Benzol in das *o*-Nitrosophenol-kupfer umgewandelt, aus welchem über das Calciumsalz das reine *o*-Nitrosophenol gewonnen werden kann.

In der Folge werden zwei kürzere Methoden der Darstellung von *o*-Nitroso-phenol beschrieben, von welchen die erstere bereits in der I. Mitteilung über *o*-Nitrosophenol angedeutet worden ist.

Das aus dem *p*-Toluolsulfonsäure-[*o*-nitro-phenyl]-ester nach der früheren Methode gewonnene Hydroxylamin, wird mit Silberoxyd in essigätherischer Lösung zu *p*-Toluolsulfonsäure-[*o*-nitroso-phenyl]-ester oxydiert und dieser durch Kochen mit Kalkbrei in das Calciumsalz des *o*-Nitrosophenols umgewandelt, aus welchem man durch Ansäuern mit Metaphosphorsäure das freie *o*-Nitrosophenol in guter Ausbeute erhält:



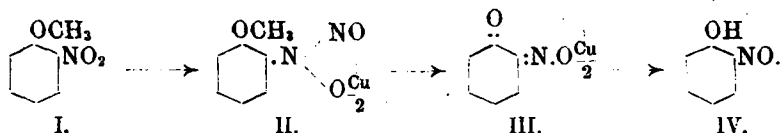
<sup>1)</sup> B. 45, 1164 [1912].

Der *p*-Toluolsulfonsäure-*o*-nitroso-phenyl-ester (II) besteht in grünen Krystallen vom Schmp. 45° in einer monomeren Modifikation und in weißen Krystallen vom Schmp. 87.5—88.5° in einer polymeren Modifikation.

Das *o*-Nitrosophenol eignet sich ausgezeichnet zum Nachweis der geringsten Spuren Kupfer. Es soll daher noch eine Methode beschrieben werden, welche es ermöglicht, in ganz kurzer Zeit dieses Reagens auf Kupferionen darzustellen.

Man reduziert *o*-Nitranisol (I) in Gegenwart von Amylnitrit und Ammoniak in alkoholisch-wäßriger Lösung mit Zinkstaub und fällt nach dem Abfiltrieren vom Zinkhydroxydschlamm mit Kupferacetat unter Ansäuern mit Essigsäure das Kupfersalz (II).

Das mit Wasser gewaschene silbergraue Kupfersalz wird mit Xylol gekocht, und das hierauf — allerdings in sehr schlechter Ausbeute — ausfallende *o*-Nitrosophenol-kupfer (III) wird in Gegenwart von Kalkbrei mit Petroläther durchgeschüttelt und dann das Ganze angesäuert. Die intensiv grün gefärbte Petroläther-Lösung enthält das gewünschte *o*-Nitrosophenol (IV) in reinsten Form:



Das *o*-Methoxy-nitrosophenylhydroxylamin-kupfer löst sich zunächst in dem heißen Xylol mit grünlich-blauer Farbe und beim Kochen setzt sich unter Entweichung von rotbraunen Stickoxyddämpfen ein braungefärbter Niederschlag ab. Gleichzeitig wird die Methoxygruppe verseift, wobei höchstwahrscheinlich das Kupfersalz (II) die Methylgruppen unter Äthylenbildung abspaltet<sup>1)</sup>.

Diese Umwandlung des Kupfersalzes II in das Kupfersalz III entspricht dem Übergang von *o*-Oxy-nitrosophenylhydroxylamin-kupfer in *o*-Nitrosophenol-kupfer, wobei aus dem ersteren Kupfersalz zwei Atome Wasserstoff und zwei Moleküle Stickoxyd herausgehen<sup>2)</sup>.

Während beim *o*-Oxy-nitrosophenylhydroxylamin-kupfer dieser Übergang nur in Lösungen des Salzes, Wasser oder in organischen Lösungsmitteln erfolgt, setzt sich das *o*-Oxy-nitrosophenylhydroxylamin-mangan in fester Form in das *o*-Nitrosophenol-mangan um.

<sup>1)</sup> E. Bamberger: Über das Verhalten der Anisole bei höherer Temperatur, B. 19, 1818 [1886]. Anisol spaltet sich bei 380—400° in Phenol und Äthylen.

<sup>2)</sup> B. 45, 1166 [1912].

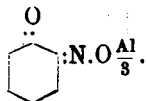
Die Darstellung des *o*-Oxy-nitrosophenylhydroxylamin-mangans erfordert besondere Aufmerksamkeit. In reiner Form stellt es braun-gefärbte Krystalle vor, die schon nach kurzem Liegen an der Luft an der Oberfläche schwarz werden, wobei beständig geringe Mengen  $N_2O_3$  abgespalten werden, was man mit einem Jodkalium-Stärkepapier nachweisen kann.

Nach und nach verwandelt sich das *o*-Oxy-nitrosophenylhydroxylamin-mangan in das dunkelrotbraun bis schwarz gefärbte *o*-Nitrosophenolmangan.

Diese Umwandlung vollzieht sich auch hier in wäßriger Lösung oder in organischen Lösungsmitteln bedeutend schneller. Das *o*-Nitrosophenol-mangan krystallisiert in rotbraunen Nadeln und ist außerordentlich beständig. Es löst sich außer in Ligroin in allen organischen Lösungsmitteln mit tieferer bis schwarzer Farbe.

Man kann das Salz in guter Ausbeute rasch herstellen, wenn man die wäßrige Lösung des *o*-Oxy-nitrosophenylhydroxylamin-natriums in Gegenwart von Mangannitrat bei  $0^\circ$  mit Essigäther ausschüttelt und dann vorsichtig mit Metaphosphorsäure ansäuert. Aus der mit Natriumsulfat getrockneten Essigätherlösung fällt man nach dem Kochen derselben mit Ligroin das reine *o*-Nitrosophenol-mangan aus.

Es wurde ferner auf die gleiche Weise ein Aluminiumsalz des *o*-Nitrosophenols dargestellt. Aus der tiefroten Essigätherlösung fällt Petroläther das Aluminiumsalz in fast schwarzen Kryställchen aus.



#### Experimenteller Teil.

Zur Darstellung des freien *o*-Nitrosophenols aus dem *p*-Toluolsulfonsäure-(*o*-nitro-phenyl)-ester<sup>1)</sup> wird mit Kalkbrei längere Zeit auf offener Flamme gekocht. Nach dem Filtrieren der erkalteten Lösung dampft man am Wasserbad zur Trockne ein.

Der Rückstand wird nun in ganz wenig Wasser gelöst, die tiefrote Lösung mit Petroläther überschichtet und unter Ansäuern mit Metaphosphorsäure kräftig durchgeschüttelt.

Die smaragdgrüne Petrolätherlösung hält sich monatelang unverändert, man kann sie jederzeit zum Nachweis von Spuren Kupfer verwenden.

<sup>1)</sup> B. 45, 1170 [1912].

Da das *o*-Nitrosophenol-kupfer in Petroläther unlöslich ist, gibt man zweckmäßig beim Kupfernachweis Äther hinzu, in welchem Mittel sich das Kupfersalz dann leicht mit tieferer Farbe löst.

*o*-Methoxy-nitrosophenylhydroxylamin-kupfer.

5 g reines *o*-Nitransol und 8 g Amylnitrit werden in einem Rundkolben mit 50 ccm konzentriertem Ammoniak und 20 ccm 96-prozentigem Alkohol vermischt und so kräftig mit der Hand geschüttelt, daß eine Emulsion gebildet wird. In diese trägt man immer unter heftigem Schütteln 7.5 g Zinkstaub in kleinen Portionen nach und nach ein. Dabei erwärmt sich das Ganze schließlich bis zur Temperatur des siedenden Alkohols. Nach ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde ist die Reduktion beendet, die heiße Lösung wird abgesaugt. Das rötlichgelb gefärbte Filtrat wird zweckmäßig zur Entfernung unveränderten Nitroanisols zweimal ausgeäthert. Die so erhaltene wäßrige Schicht wird mit überschüssigem Kupferacetat versetzt und mit Essigsäure angesäuert. Das Kupfersalz fällt in silbergrauen Kryställchen reichlich aus, eine Reinigung aus Benzol ist meistens nicht nötig. Das Salz löst sich leicht in heißem Benzol, ferner in Aceton, Essigäther und Chloroform.

0.1611 g Sbst.: 21.1 ccm N (18°, 719 mm.)

Ber. N 14.1, CuO = 20.06. Gef. N 13.94, CuO 19.83.

Mangansalz des *p*-Toluolsulfonsäure-[*o*-nitrosohydroxylamino-phenyl]-esters.

2 g reines Ammoniumsalz des *p*-Toluolsulfonsäure-*o*-nitrosohydroxylaminophenyl-esters werden in 50 ccm Wasser gelöst, zu dieser Lösung 2—3 Tropfen Ammoniak hinzugegeben und die auf 0° gekühlte Flüssigkeit mit einer eiskalten Mangannitratlösung versetzt. Es wird nun mit eisgekühlter Metaphosphorsäure vorsichtig angesäuert und das ausfallende Mangansalz nach dem Absaugen und Waschen mit Eiswasser, im Vakuumessiccator getrocknet.

Man fällt das Mangansalz zur Reinigung aus Benzol mit mittelsiedendem Ligroin um. Petroläther eignet sich dazu nicht, weil dann meistens Verharzungen eintreten.

Das reine Salz ist weißgrau gefärbt und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. So löst es sich in kaltem Benzol, Chloroform, Essigäther und Aceton. In Alkohol und Äther nur in der Siedehitze, in Wasser und in Ligroin ist es ganz unlöslich.

0.0850 g Sbst.: 6.65 ccm N (19°, 720 mm.)

$C_{26}H_{22}O_{10}N_4S_2Mn$ . Ber. N 8.38. Gef. N 8.52.

*o*-Oxy-nitrosophenylhydroxylamin-mangan.

10 g Ammoniumsalz (s. oben) werden mit 1.7 g reinstem Natriumhydroxyd verseift, wobei die Flüssigkeit zunächst gelb und bei fortschreitender Verseifung allmählich tiefrot wird.

Man kocht ca. 45 Minuten lang über freier Flamme, bis alles Ammoniak vertrieben ist, kühlt dann auf 0° ab und versetzt mit einer eiskalten Mangannitratlösung. Unter sehr vorsichtigem Ansäuern mit Metaphosphorsäure scheidet sich aus der stark konzentrierten Lösung das Mangansalz ab. Es wird nun rasch abgesaugt und direkt am Filter in Essigäther gelöst. Mit niedrigsiedendem Ligroin fallen daraus braune Krystalle, die außerordentlich zersetzlich sind. Da ununterbrochen  $N_2O_3$  abgespalten wird, wurde auf eine Analyse des Satzes verzichtet.

#### *o*-Nitroso-phenol-mangan.

5 g graues *o*-Oxy-nitrosophenylhydroxylamin-mangan werden in 200 ccm Essigäther gelöst und das Ganze auf dem Wasserbade mit Rückflußkühler 3—4 Stunden erhitzt, wobei reichlich rote  $N_2O_3$ -Dämpfe entweichen.

Während des Kochens nimmt die Lösung eine intensiv rote bis schwarze Färbung an und es scheiden sich bereits einige Kryställchen ab, die durch Filtration entfernt werden. Diese Krystalle sind bereits *o*-Nitrosophenol-mangan. Die Lösung wird schließlich bis auf 40 ccm eingeeengt, dann auf 0° gekühlt und mit Essigäther gefällt. Man erhält auf diese Weise das *o*-Nitrosophenol-mangan in rotbraunen, fast schwarzen Krystallen mit grünlichem Oberflächenschimmer. Zum Umkrystallisieren eignet sich eine Alkohol-Essigäther-Mischung.

0.1272 g Sbst.: 11 ccm N (19°, 720 mm.)

$C_{12}H_9O_4N_2Mn$ . Ber. N 9.31. Gef. N 9.44.

In bedeutend besserer Ausbeute erhält man das Salz, wenn man die wäßrige Lösung des *o*-Oxy-nitrosophenylhydroxylamin-natriums bei Gegenwart von Mangannitrat und Metaphosphorsäure bei 0° mit Essigäther ausschüttelt.

Der Essigäther wird mit Kochsalzlösung gewaschen, mit Natriumsulfat mindestens drei Stunden lang getrocknet und dann wieder auf ein kleines Volumen eingeeengt. Aus der abgekühlten Lösung kann man nun wieder mit Ligroin das *o*-Nitrosophenol-mangan ausfällen.

Außer in Ligroin, ist es in den meisten organischen Lösungsmitteln mit tiefroter Farbe löslich. Zum Umkrystallisieren eignet sich vorteilhaft folgender Weg:

1 g Substanz wird in 500 ccm Essigäther-Alkohol-Gemisch (2:1) drei Stunden am Wasserbade gekocht, filtriert und der Krystallisation überlassen.

#### *o*-Nitroso-phenol-aluminium.

Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes (s. oben) wird in Gegenwart von Aluminiumnitrat in der Kälte (0°) mit Metaphosphorsäure angesäuert und mit Essigäther ausgeschüttelt. Die tiefrote, gewaschene und getrocknete essigätherische Schicht wird auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht.

Im Kühler zeigen sich wieder die rotbraunen  $N_2O_5$ -Dämpfe.

Petroläther fällt aus der tiefroten Lösung in der Kälte das reine Aluminiumsalz in fast schwarzen Kryställchen aus.

0.1050 g Sbst.: 10.3 ccm N (22°, 726 mm).

Ber. N 10.68. Gef. N 10.51.

Chemisches Institut der Universität in Zürich.

## 206. Oskar Baudisch und Rose Fürst:

### Über *m*-Nitroso-anisol.

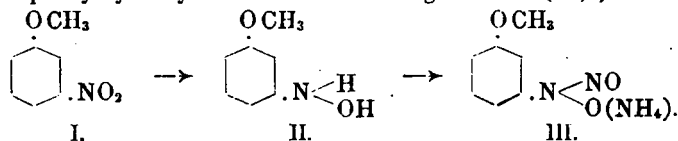
(Eingegangen am 1. Oktober 1915.)

Die Methylester des *o*- und *p*-Nitroso-phenols wurden von Adolf Baeyer und Eduard Knorr<sup>1)</sup> schon im Jahre 1902 in diesen Berichten beschrieben. Diese beiden Forscher oxydierten die entsprechenden Amine mit Caroscher Säure zu *o*- und *p*-Nitroso-anisol. Das *m*-Nitroso-anisol ist dagegen bis heute unbekannt geblieben.


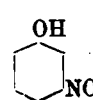
Es beansprucht eine gewisse Beachtung, weil man vermutlich durch Verseifung daraus das freie *m*-Nitroso-phenol erhalten wird, welches wiederum in manchen theoretischen Beziehungen, speziell in der Frage der Metachinoide, von Interesse ist.

Zur Darstellung des *m*-Nitroso-anisols schlugen wir einen ähnlichen Weg ein, wie ihn Osk. Baudisch und N. Karzeff<sup>2)</sup> für die Darstellung des *o*-Nitroso-phenols gewählt hatten.

Zunächst wurde *m*-Nitroanisol nach der Methode von Willstätter und Kubli<sup>3)</sup> zu dem entsprechenden Hydroxylamin reduziert und dieses, ohne vorher isoliert zu werden, in der ätherischen Lösung mit Ammoniak und Amylnitrit in das entsprechende *m*-Methoxynitrosophenylhydroxylamin-ammonium umgewandelt (III)<sup>4)</sup>.



<sup>1)</sup> B. 35, 3034 [1902].    <sup>2)</sup> B. 45, 1164 [1912].    <sup>3)</sup> B. 41, 1938 [1908].

<sup>4)</sup> Es ist auch bereits gelungen,  darzustellen, jene Verbindung, welche als Ausgangsmaterial zur Darstellung von  besonders geeignet ist. Die Arbeiten wurden jedoch im August 1914 durch den Krieg unterbrochen.

Oskar Baudisch.