

mählich als hellrother Niederschlag ausfällt. Abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen, bildet sie ein leichtes, mikrokrySTALLINISCHES, rothes Pulver; in den meisten organischen Lösungsmitteln ist es schwer-, bezw. un-löslich, dagegen in Wasser, im Gegensatz zu den vorge-nannten Verbindungen, etwas löslich. Schmp. 208°.

$C_{14}H_{14}N_4O_3$ . Ber. N 20.7. Gef. N 21.1.

*Tetraäthyl-diamidodi-m-oxy-Glyoxim-N-phenyläther*

entsteht durch Wechselwirkung von Diazomethan und *m*-Oxy-*p*-nitroso-diäthylanilin. Erwähnenswerth ist, dass das Phenolhydroxyl auch in Gegenwart von überschüssigem Diazomethan nicht methylyrt wird. Uebrigens verläuft die Reaction viel weniger glatt, die Stickstoff-entwicklung geht sehr träge von statten, auch tritt kein wesentlicher Farbumschlag ein, wie dies in den vorhergehenden Fällen beobachtet wurde. Da nach mehreren Stunden noch kein erheblicher Nieder-schlag entstanden war, wurde die Hälfte des Aethers abdestillirt, worauf sich die neue Verbindung als lockeres, dunkelgrünes, fast schwarzes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver abschied. Aus Benzol, worin der Körper mit prachtvoll rother Farbe leicht löslich ist, krySTALLISIRT er in diamantglänzenden, dunkelgrünen Nadelchen vom Schmp. 168°; sie sind in Alkalien mit tief blauröther Farbe löslich und werden aus dieser Lösung durch Essigsäure wieder ausgefällt.

$C_{22}H_{30}N_4O_4$ . Ber. N 13.5. Gef. N 13.6.

Die Ausbeute ist schlecht; aus 4 g wurden nicht mehr, als 1.1 g der neuen Verbindung erhalten. Das ätherische Filtrat hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers einen dunkelrothen Firniss, der nicht zum KrySTALLISIREN gebracht werden konnte.

**54. H. v. Pechmann und Eugen Seel: Ueber die Einwirkung von Diazomethan und von Jodmethyl und Kali auf Nitrosophenol<sup>1)</sup>.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 14. Februar.)

Nitrosophenol wirkt, wie zu erwarten, unter Stickstoffentwicklung lebhaft auf Diazomethan ein. Aus dem Reactionsproduct konnten zwei Körper isolirt werden: Chinonoximmethyläther und *p*-Di-oxy-Glyoxim-*N*-phenyläther.

Chinonoximmethyläther ist von Bridge<sup>2)</sup> sowohl durch Methyliren von Chinonoxim als aus Chinon und *O*-Methylhydroxylamin

<sup>1)</sup> IX. Mittheilung über Diazomethan.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 277, 87.

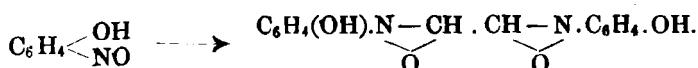
erhalten worden, sodass an der Constitution der Verbindung nicht zu zweifeln ist.

Der Dioxy-Glyoxim-*N*-phenyläther entsteht nach derselben Reaction, welche vom Nitrosobenzol unter der Einwirkung von Diazomethan zum Glyoxim-*N*-phenyläther führt<sup>1)</sup>. Er bildet rothe, in Alkalien lösliche Nadeln, welche das allgemeine Verhalten der Glyoximäther zeigen und bei der Spaltung durch Phenylhydrazin Glyoxalosazon liefern.

Es geht daraus hervor, dass Nitrosophenol gegen Diazomethan gleichzeitig nach den beiden ihm gewöhnlich ertheilten Formeln reagirt, nämlich als Chinonoxim, welches zum Chinonoximmethyläther:



und als echte Nitrosoverbindung, die zum Glyoximäther führt:



Nachdem bei der Methylierung tautomerer Verbindungen vorwiegend die Methylderivate derjenigen Formen entstehen, welche den stärkeren Säurecharakter besitzen, deutet die gleichzeitige Entstehung jener beiden Verbindungen darauf hin, dass die zwei tautomeren Formen des Nitrosophenols Säuren von annähernd gleicher Stärke sind.

ter Meer<sup>2)</sup> hat bei der Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Nitrosophenol rothe Nadeln erhalten, deren Untersuchung er nicht beendete. Bridge<sup>3)</sup> zeigte, dass diese Verbindung gleichzeitig mit dem Chinonoximmethyläther entsteht und fasste sie auf Grund seiner Analysen als ein Polymeres jenes Aethers auf, ohne weitere Angaben über ihre Constitution zu machen.

Wir haben nun ermittelt, dass die von ter Meer und von Bridge erhaltene Verbindung identisch mit dem *p*-Dioxy-Glyoxim-*N*-phenyläther aus Nitrosophenol und Diazomethan ist; namentlich haben wir uns davon überzeugt, dass sie bei der Spaltung durch Phenylhydrazin ebenfalls Glyoxalosazon liefert.

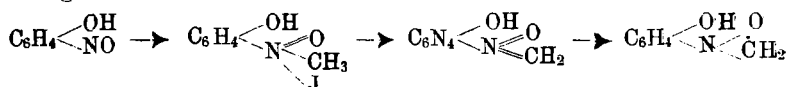
Ueber den Mechanismus dieser merkwürdigen Reaction, welche auf eine Oxydation von Jodmethyl zu Glyoxal hinauskommt, können wir bis jetzt nur Vermuthungen hegen. Jedenfalls reagirt Nitrosophenol gegen Kali und Jodmethyl ebenfalls sowohl nach der Oxim-, als nach der Nitroso-Formel; im ersten Fall wird Chinonoximmethyläther gebildet, im zweiten entsteht vielleicht zunächst ein Additions-

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 30, 2871.

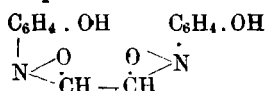
<sup>2)</sup> Diese Berichte 8, 625.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 277, 87.

product mit Jodmethyl, welches Jodwasserstoff abgibt, sich dann umlagert:



und endlich durch Nitrosophenol zu



oxydirt wird.

Der Versuch hat ergeben, dass andere Nitrosoverbindungen, wie z. B. Nitrosobenzol oder Nitrosodimethylanilin, durch Jodmethyl und Kali keine Glyoximäther liefern.

#### *p*-Dioxy-Glyoxim-*N*-phenyläther.

Trägt man fein gepulvertes oder in Aether gelöstes reines Nitrosophenol allmählich in ätherisches Diazomethan ein, so lässt die unmittelbar beginnende Stickstoffentwicklung nach, wenn auf Diazomethan aus 10 ccm Nitrosomethylurethan etwas über 4 g Nitrosophenol verbraucht sind. Gleichzeitig entsteht ein dunkelrother, kristallinischer Niederschlag, dessen Menge nach dem Abfiltriren, Waschen mit Aether und Trocknen 0.5 — 1 g beträgt. Im ätherischen Filtrat befindet sich Chinonoximmethyläther (s. u.). Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und den üblichen organischen Solventien; von Phenol wird sie mit rother Farbe aufgenommen und daraus durch Alkohol und Aether allmählich in rothen Nadelchen abgeschieden. Unlöslich in verdünnten Säuren; in Natronlauge und Ammoniak löst sie sich ebenfalls mit rother Farbe, verdünnte Säuren, auch Kohlensäure, fällen die unveränderte Substanz wieder aus. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen tritt bei 210° Dunkelfärbung, bei 250° Zersetzung ein.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ . Ber. C 61.8, H 4.4, N 10.3.

Gef. » 61.9, 61.2, » 5.2, 5.2, » 10.5.

Eine Nebeneinanderstellung unserer und der von Bridge erhaltenen analytischen Resultate zeigt, dass die letzteren,

Gef. von Bridge: C 61.4, H 5.2, N 10.05,

ebensogut mit der von uns ermittelten Formel als mit der Formel eines polymeren Chinonoximmethyläthers,

Ber. f.  $(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_x$ : C 61.35, H 5.1, N 10.25,

übereinstimmen.

Die Verbindung wird durch anhaltendes Kochen mit verdünnten Säuren zersetzt, wobei Glyoxal und Spuren von Ameisensäure und Formaldehyd auftreten. Von warmer concentrirter Salpetersäure wird sie gelöst unter Bildung von 1.2.4-Dinitrophenol, Schmp. 114°, was auch Bridge beobachtet hat. Beim Kochen mit

Schwefelsäure und Dichromat tritt Chinogeruch auf. Mit Zinn- und Salzsäure entsteht *p*-Amidophenol. Am wichtigsten ist die Spaltung durch Phenylhydrazin. Man übergießt die Verbindung mit der 20-fachen Menge Alkohol, fügt etwas verdünnte Essigsäure und die doppelte Menge Phenylhydrazin zu und kocht, bis nach kurzer Zeit eine braungelbe Lösung entstanden ist, aus welcher durch Wasser das gebildete Glyoxalosazon ausgefällt wird. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmolz es bei 178°.

$C_{14}H_{14}N_2$ . Ber. C 70.6, H 5.9, N 23.5.  
Gef. » 70.3, » 6.4, » 23.5.

Das Osazon zeigte alle charakteristischen Reactionen, namentlich wird es durch Essigsäure und Dichromat-Lösung glatt zum Osotetrazon oxydirt, welches aus kochendem Alkohol in rothen, rhombischen Blättchen vom Schmp. 151° krystallisirt.

#### *Chinonoximethyläther*

ist in dem ätherischen Filtrat von dem bei der Einwirkung von Diazomethan und Nitrosophenol entstehenden Niederschlag enthalten. Zur Isolirung wird der Aether abdestillirt und der Rückstand, eine dunkelbraune harzige Masse, mehrmals mit Ligroin ausgekocht. Beim Einengen der vorher mit Thierkohle behandelten Lösung krystallisirt die Verbindung in gelben Nadeln aus, welche den Schmp. 82—83° und alle von Bridge angeführten Eigenschaften besitzen. 4 g Nitrosophenol lieferten ca. 2.0 g.

### 55. Otto Fischer und Eduard Hepp:

#### Ueber die Beziehungen von Safraninen, Isorosindulinen und Rosindulinen.

(Eingegangen am 17. Februar.)

Vor etwa 7 Monaten (diese Berichte 30, 1827) haben wir gezeigt, dass Rosindon sowie Aposafraon beim Behandeln mit Phosphor-pentachlorid in Chlornaphtphenazoniumchlorid resp. Chlorphenylphenazoniumchlorid übergehen. Das Sauerstoffatom dieser Indone wird durch zwei ungleichartig gebundene Chloratome ersetzt, von welchen das eine als Azoniumchlor wirkt, das andere sich im Chinon-Kern befindet. Wir haben damals bemerkt, dass diese Umwandlung sich besser mit der Anhydridformel als mittels der *p*-Chinonformel dieser Indone erklären lasse.

Inzwischen haben wir nun gefunden, dass die betr. Reaction eine allgemeine ist, da alle bisher untersuchten Indone sich gegen Phosphor-pentachlorid ebenso verhalten, wie das Rosindon. Da durch