

90. Emil Diepolder: Ueber die Oxydation des *o*-Aethylaminophenols.

(Eingeg. am 24. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Das *o*-Aethylaminophenol wurde zuerst von Foerster¹⁾ dann von Seidel²⁾ dargestellt. Foerster gewann die Verbindung aus *o*-Aminophenetol und Bromäthyl, mit darauf folgender Spaltung des Aethers.

Das zu den folgenden Versuchen dienende Material wurde auf analoge Weise gewonnen, nur wurde statt *o*-Aminophenetol *o*-Aminoanisol als Ausgangsmaterial benutzt.

100 g *o*-Anisidin und 92.5 g Bromäthyl wurden 5 Stunden auf 59° erwärmt, das Product wurde auf *o*-Aethylanisidinnitrosamin verarbeitet, von welchem 95 g (entsprechend 64.8 pCt. der Theorie) erhalten wurden. Letzteres gab 70.5 g *o*-Aethylanisidin; zur Reinigung wurde es im Vacuum zweimal destillirt, wobei unter 3 mm Druck fast Alles bei 117° überging. Unter 728 mm Druck siedet die Base bei 228—229° (uncorr.) Die Ausbeute betrug 68.5 g = 55.8 pCt. der Theorie. Die Base bildete ein wasserhelles Oel, welches sich beim Zutritt der Luft schwach gelblich färbte. Es wurde bei -15° nur etwas dickflüssiger, konnte jedoch nicht zum Erstarren gebracht werden.

$C_9H_{13}NO$. Ber. C 71.52, H 8.60.
Gef. » 71.32, » 8.76.

Das salzsaure Salz ist leicht aus der ätherischen Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure zu gewinnen; es wurde mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet. Es bildet rautenförmige weisse Täfelchen unter dem Mikroskop, die Auslöschung ist parallel einer Kante, der spitze Winkel misst ca. 38°. Der Schmelzpunkt liegt bei 193°.

$C_9H_{13}NO \cdot HCl$. Ber. Cl 18.93. Gef. Cl 18.91.

o-Aethylaminophenol.

Zur Abspaltung der Methylgruppe wurde das *o*-Aethylanisidin mit rauchender Salzsäure im Schiessrohr 4 Stunden auf 170° erhitzt und der Rohrinhalt eingedampft. Aus 20 g Base wurden 22.9 g exsiccatorrocknes Salz erhalten (berechnet 22.8 g). Dieses schwach grau gefärbte Salz war für die Weiterverarbeitung genügend rein.

Oxydation des *o*-Aethylaminophenols.

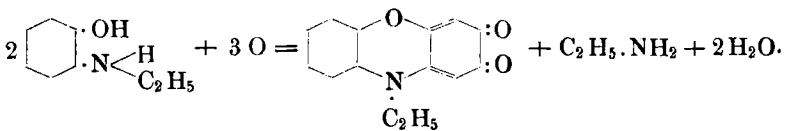
10 g *o*-Aethylaminophenolhydrochlorid wurden in einem Gemisch von 175 ccm Wasser und 25 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 21, 342.

²⁾ Journ. prakt. Chem. 42, 448.

mit Natriumbichromatlösung (10 pCt. mit 4 Mol. H_2SO_4) in kleinen Portionen versetzt; das Gemisch wurde dabei im Extractionsapparat¹⁾ unter häufigem Rühren mit Chloroform ausgezogen. Gelinde Wärme begünstigt die Reaction. Im Ganzen wurden 120—130 ccm Natriumbichromatlösung gebraucht. Gegen das Ende der Operation schieden sich schwarze bis braune amorphe Niederschläge aus. Die tief gelbroth gefärbte Chloroformlösung wurde filtrirt und theilweise abdestillirt, beim Erkalten erstarrte sie zu einem Brei von schönen, dunkelrothen, metallisch grün glänzenden Nadeln, bei der Verarbeitung der Mutterlaugen wurden an diesem Körper 4.7 g erhalten.

Der Vorgang verläuft nach folgender Gleichung:



N-Aethylphenoxazin-*o*-chinon

ist beim Erhitzen zum grössten Theil unzersetzt flüchtig; es ist wässrig löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol, Aether und Benzol, in diesem mit der Farbe einer Kaliumbichromatlösung. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist dunkelroth, sie wird auf Zusatz von Wasser gelbroth. Die Substanz hat schwach basische Eigenschaften, sie wird deshalb aus einer sehr stark sauren Lösung durch Chloroform nicht aufgenommen.

Zur Analyse wurde der Körper einige Male aus Chloroform umkrystallisirt; er giebt beim Zerreiben ein hellrothes Pulver, welches bei 226° schmilzt; für die Analyse wurde es bei 100° getrocknet.



Ber. C 69.70, H 4.77.

N 5.80.

Gef. » 69.30, » 5.15, 4.75, 4.72, » 5.93, 6.17.

Die Analysen wurden mit Material von verschiedenen Darstellungen ausgeführt.

In Natriumbisulfidlösung löst sich die Substanz leicht auf; die Lösung wird beim Erhitzen mit Mineralsäuren orange, dann grün, schliesslich blau, beim Erkalten scheiden sich blaue Kryställchen ab, welche aber wegen ihrer Veränderlichkeit bisher noch nicht in reinem Zustande gewonnen wurden.

Setzt man zu einer Lösung der Substanz wenig Zinnchlorürlösung, so tritt sogleich eine prachtvolle grünlichblau Färbung auf, und es scheiden sich aus Lösungen in verdünnten Mineralsäuren ebensolche Flocken ab.

¹⁾ Diese Berichte 30, 1797.

Erhitzt man mit überschüssiger Zinnchlorürlösung, so entsteht eine farblose Lösung, welche nach dem Verdünnen rasch grünlich-blau wird und nach einiger Zeit unbeständige blaue Kryställchen abscheidet. Die blaue Verbindung ist vielleicht das Chinhydron.

Durch ätzende Alkalien wird das *N*-Aethylphenoxazin-*o*-chinon rasch zersetzt.

Es erübrigte noch das bei der Oxydation des *o*-Aethylaminophenols gebildete Aethylamin nachzuweisen; es wurde auf geeignete Weise als Hydrochlorid isolirt, erhalten wurden 2.3 g statt der berechneten 2.4 g. Das Salz schmolz zunächst unscharf bei 80° (Würtz¹⁾ 76—80°), nach sorgfältigem Trocknen sinterte es bei 103° und schmolz von 107—109°.

Um den Nachweis zu liefern, dass wirklich das Aethylaminhydrochlorid vorlag, wurde noch das Platindoppelsalz dargestellt. Dieses wurde bereits von Weltzien²⁾ beschrieben; es bildete orangegelbe Rhomboëder, unter dem Mikroskop erscheinen die kleinen, rasch ausgefallenen Krystalle als sechseckige Täfelchen mit den Winkeln 60 und 120°.

Das Salz schmilzt, nachdem es sich vorher dunkel gefärbt hat, bei 218° unter lebhafter Zersetzung. Die Platinbestimmung gab 38.87 statt der berechneten 39.11 pCt.

Diacetyl-*o*-dioxy-*N*-äthylphenoxazin.

Die Darstellung des *o*-Dioxy-*N*-äthylphenoxazins selbst ist bisher wegen der Unbeständigkeit dieser Verbindung nicht gelungen. Die Reduction wurde daher mit der Acetylierung verbunden nach dem Verfahren von Liebermann³⁾ (mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid). Die Diacetylverbindung wurde mit kleinen Mengen Wasser zur Abscheidung gebracht; sie scheidet sich anfangs als gelbes Oel ab, welches aber beim Schütteln erstarrt. Die Menge war der des angewandten Chinons gleich. Zur Reinigung wurde es aus heissem hochsiedendem Ligroin umkrystallisirt; es wurden weisse Warzen erhalten, welche aus feinen Nadeln bestehen und leicht zerfallen; sie schmolzen nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 110°.

Die Verbindung ist, mit Ausnahme von Wasser und Ligroin, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe, welche beim Verdünnen grünlichblau, beim Stehen hellgrün und schliesslich bräunlich gelb wird.

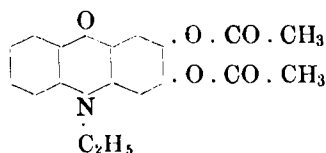
¹⁾ Beilstein's Handbuch 1, 1122.

²⁾ Beilstein's Handbuch 1, 1123.

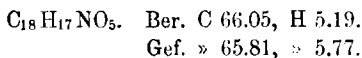
³⁾ Diese Berichte 21, 442.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht ebenfalls eine blaue Lösung, welche ebenso gefärbte unbeständige Kryställchen abscheidet. Die alkoholische Lösung der Diacetylverbindung giebt mit Eisenchlorid eine violetterthe Färbung, auf Zusatz von Wasser fallen ebensolche Flocken aus.

Die Formel der Acetylverbindung ist nach Analogie mit den acetylrten Reductionsproducten anderer *o*-Chinone:



Zur Analyse wurde die Substanz bei 95—100° im Vacuum getrocknet.



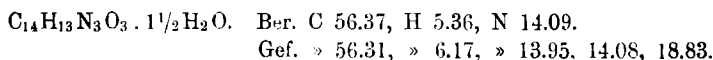
Die um 2 Wasserstoffatome reichere Formel würde 65.65 pCt. C und 5.77 pCt. H erfordern.

Dioxim des *N*-Aethylphenoxazin-*o*-chinons.

Hydroxylamin reagirt leicht mit dem Chinon in stark alkalischer Lösung. Nach mehrstündigem Stehen wurde das Dioxim durch Essigsäure krystallinisch gefällt; zu langes Stehenlassen beeinträchtigt die Ausbeute.

Es bildet hellgelbe Täfelchen, doch wurden auch noch andere Formen beobachtet, welche vielleicht stereochemisch isomer sind.

Das Dioxim ist schwer löslich in Aether und Essigester, etwas leichter in Chloroform, fast unlöslich in Benzol und Ligroin; es löst sich in heissem Wasser, zersetzt sich aber dabei. Zur Reinigung löst man die Verbindung am besten in Alkohol und bringt sie durch Wasser wieder zur Abscheidung, wobei man gelbe Blätter erhält. Die Substanz färbt sich bei 140° unter Zersetzung dunkel. Bei 100° verliert die lufttrockne Substanz 4.47 pCt. an Gewicht; sie enthält dann noch 1½ Mol. Wasser.



Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Chinon zurückgebildet.

Semicarbazon des *N*-Aethylphenoxazin-*o*-chinons.

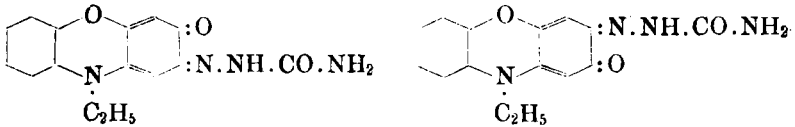
Aus dem Chinon mit überschüssigem Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in Eisessiglösung. Es wurden schöne rothe Nadeln in guter Ausbeute erhalten; sie wurden durch Umkrystallisiren aus heissem

Eisessig mit Wasserzusatz gereinigt; sie färben sich bei 187° dunkel und schmelzen bei 243° unter Zersetzung. Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, unlöslich in Aetber. Concentrirte Schwefelsäure löst violetroth, beim Verdünnen wird die Lösung roth.

Die bei 120 — 125° getrocknete Substanz ergab:

$C_{15}H_{14}N_4O_3$. Ber. C 60.40, H 4.69, N 18.79.
Gef. » 60.89, » 5.23, » 18.89.

Die Verbindung hat eine der folgenden Formeln:



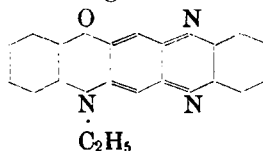
N-Aethyltriphenazinnoxazin.

N-Aethylphenoxazin-*o*-chinon und *o*-Phenylendiamin vereinigen sich leicht in Eisessiglösung beim Erwärmen unter Bildung des Azins; dieses scheidet sich beim Erkalten als essigsäures Salz in rothbraunen, metallisch-grün glänzenden Nadeln ab. Das Acetat zerfällt mit Wasser und Alkohol sofort, indem sich die orange gefärbte Base abscheidet.

Dieses Verhalten wurde auch zur Darstellung der freien Base benutzt, indem das Salz so lange mit Alkohol gekocht wurde, bis alles in Lösung gegangen war, wozu wegen der Schwerlöslichkeit dieser Verbindung ca. 80 ccm Alkohol gebraucht wurden. Diese Lösung zeigt orangerothe Farbe und stark braune Fluorescenz; die verdünnte Lösung zeigt gelbe Fluorescenz; beim Erkalten krystallisirte der grösste Theil der Base in orange gefärbten, sehr feinen, moosartig gruppirten Nadelchen aus; sie waren nach dem Waschen mit Alkohol rein. Der Rest wurde durch Einengen der Mutterlauge gewonnen. Die Ausbeute war sehr gut. In Benzol löst sich die Base ziemlich leicht mit dunkelgelber Farbe und starker grüner Fluorescenz, schwer löslich ist sie in Aether und Ligroin, ebenfalls mit grüner Fluorescenz; letztere Lösung zeigt diese Erscheinung besonders stark. Die Base zieht sich bei 227° unter Dunkelfärbung zusammen und schmilzt bei 229°. Zur Analyse wurde die Substanz bei 105—110° getrocknet.

$C_{20}H_{15}N_3O$. Ber. C 76.67, H 4.79, N 13.41.
Gef. » 76.61, » 5.37, » 13.58.

Der Verbindung kommt folgende Formel zu:



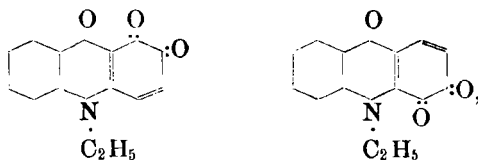
Durch die glatte Bildung dieses Azins ist der Nachweis für die *o*-Stellung der beiden reactionsfähigen Sauerstoffatome erbracht. In

concentrirter Schwefelsäure löst sich dieser Körper blau, beim Verdünnen wird die Lösung violett. Die Salze mit Mineralsäuren sind violett und in Wasser schwer löslich; aus heissem Wasser krystallisirt das Chlorhydrat in violetten, metallisch glänzenden Nadelchen.

Von O. Fischer und E. Hepp¹⁾ wurde vor zwei Jahren eine Substanz beschrieben, welche eine ähnliche Constitution besitzt, jedoch hat hier der mittlere Benzolkern die *p*-chinoide Form.

Phenylhydrazin und *N*-Aethylphenoxazin-*o*-chinon reagiren unter Gasentwicklung²⁾. Mit Alkohol erhält man grün-glänzende Kryställchen in unbefriedigender Ausbeute; diese geben beim Zerreiben ein violettbraunes Pulver, welches bei 210—211° schmilzt und beim Erkalten wieder zu schönen Krystallen erstarrt. Die alkoholische Lösung ist schön roth, sie wird durch einige Tropfen Salzsäure intensiv blau. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz blau, sie wird aber davon rasch zersetzt. Eine Stickstoffbestimmung gab 12.95 pCt.

Wenn auch ein Beweis für die Constitution der oben beschriebenen Verbindungen nicht erbracht ist — dem *N*-Aethylphenoxazin-*o*-chinon könnte ja auch eine der folgenden Formeln zukommen:



— so wird man doch im Hinblick auf die Arbeiten von O. Fischer und Jonas³⁾, O. Fischer und E. Hepp⁴⁾, Kehrman⁵⁾ und Nietzki⁶⁾ der gewählten Formel den Vorzug geben.

Es gereicht mir zur Ehre, Hrn. Prof. Dr. O. Fischer, auf dessen gütige Veranlassung diese Arbeit ausgeführt wurde, für die mir stets im reichsten Maasse gewährte Hilfe, auch an dieser Stelle meinen besten Dank zum Ausdruck zu bringen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Arbeit auch auf das *o*-Methylaminophenol ausgedehnt wurde.

Regensburg, den 22. Februar 1898, Privatlaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 28, 299.

²⁾ Vergl. Zincke, diese Berichte 18, 786.

³⁾ Diese Berichte 27, 2784.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 297.

⁵⁾ Diese Berichte 22, 1983.

⁶⁾ Diese Berichte 22, 3039.