

510. Adolf Baeyer und Eduard Knorr: Die Methylester der wahren Nitrosophenole und das *o*-Nitrosophenol.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 6. August 1902.)

Bekanntlich hat Goldschmidt¹⁾ zuerst nachgewiesen, dass das *p*-Nitrosophenol das Monoxim des Chinons ist. Spätere Untersuchungen²⁾ haben denn auch gezeigt, dass man bei der Methylierung des Nitrosophenols den Methyläther des Chinonoxims und nicht den Methylester des wahren Nitrosophenols erhält, dass man also zur Gewinnung des Letzteren darauf angewiesen ist, einen anderen Weg einzuschlagen. Caro³⁾ hat nun durch die Ueberführung des Anilins in Nitrosobenzol mittelst der nach ihm genannten Säure eine hierzu geeignete Methode aufgefunden, und wir haben durch die Anwendung derselben in der That die Anisidine mit Leichtigkeit in die Nitrosoanisole, d. h. in die Ester der wahren Nitrosophenole überführen können.

Im Folgenden sind das *p*- und das *o*-Nitrosoanisol beschrieben. Ersteres haben wir nicht im Zustande völliger Reinheit erhalten können, weil es nicht möglich war, gleichzeitig gebildetes *p*-Nitroanisol zu entfernen. Das *o*-Nitrosoanisol dagegen wurde ohne Weiteres im Zustande völliger Reinheit erhalten, was wahrscheinlich seiner grösseren Beständigkeit gegen Oxydationsmittel zuzuschreiben ist.

Im Besitze des *o*-Nitrosoanisols versuchten wir daraus das ebenfalls noch unbekanntes *o*-Nitrosophenol darzustellen. Dabei begegneten wir aber grossen Schwierigkeiten. Säuren verharzen das *o*-Nitrosoanisol sehr leicht; Alkalien, welche die *p*-Verbindung sehr leicht verseifen, sind nahezu ohne Einwirkung darauf. Endlich gelang uns die Lösung des Problems durch Eintropfen einer wässrigen Lösung des *o*-Nitrosoanisols in eine kochende Lösung von saurem schwefelsaurem Kalium. Letzteres verseift die Verbindung so schnell wie eine Mineralsäure, wirkt aber langsamer verharzend auf das gebildete Nitrosophenol ein. Durch den Wasserdampf wird ferner die Substanz sofort der schädlichen Einwirkung der sauren Flüssigkeit entzogen. Das *o*-Nitrosophenol gleicht in seinem Verhalten, so weit wir es bis jetzt constatiren konnten, ganz dem *p*-Nitrosophenol. Es ist daher wahrscheinlich auch identisch mit dem Monoxim des Orthochinons. Da das *o*-Chinon ebenfalls noch nicht bekannt ist, beabsichtigen wir die Darstellung desselben aus dem Monoxim zu versuchen.

¹⁾ Diese Berichte 17, 801 [1884].

²⁾ Bridge, Ann. d. Chem. 277, 86 [1893].

³⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 1898, 845.

Das Monoxim eines *o*-Chinons ist bekanntlich in der Naphtalinreihe dargestellt worden. Der Beschreibung nach, ist es unserem Körper sehr ähnlich.

p-Nitrosoanisol.

Bei der Einwirkung von Caro'scher Säure auf *p*-Anisidin bildet sich, auch bei Anwendung eines Ueberschusses der Base, immer neben dem Nitrosokörper *p*-Nitrosoanisol, welches sich wegen der Aehnlichkeit seiner Eigenschaften von dem Nitrosokörper nicht trennen lässt.

In die neutralisirte und dann mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung von Caro'scher Säure wurde unter Kühlung mittelst Kältemischung eine eiskalte wässrige Lösung der berechneten Menge *p*-Anisidin rasch eingegossen. Das in grünlichen Flocken ausgeschiedene Reactionsproduct wurde sofort filtrirt, mit Wasser gut ausgewaschen und durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt und die getrocknete Aetherlösung im Vacuum über Chlorcalcium und Aetznatron eingedunstet. Es hinterbleiben grosse, blaugrüne Prismen, welche bei ca. 32—34° zu einer blaugrünen Flüssigkeit schmelzen.

0.1447 g Sbst.: 0.3108 g CO₂, 0.0665 g H₂O. — 0.1611 g Sbst.: 3440 g CO₂, 0.0653 g H₂O. — 0.1846 g Sbst.: 16.2 ccm N (13.5°, 721.5 mm). — 0.2111 g Sbst.: 0.3458 g AgJ (nach der Zeisel'schen Methode).

(Nitrosoanisol) C₇H₇O₂N. Ber. C 61.31, H 5.11, N 10.22, CH₃O 22.63.
(Nitroanisol) C₇H₇O₂N. Ber. C 54.90, H 4.58, N 9.15, CH₃O₂ 20.26.
Gef. » 58.58, 58.24, » 5.11, 4.5, » 10.13, » 21.6.

Das *p*-Nitrosoanisol löst sich in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht mit blaugrüner Farbe. In kaltem Wasser ist es unlöslich; mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig. An der Luft oder über Schwefelsäure zersetzt es sich ziemlich rasch. Am längsten hält es sich über Chlorcalcium und Aetznatron.

Verdünnte Schwefelsäure verseift das *p*-Nitrosoanisol, besonders, wenn dasselbe in Lösung ist, leicht zu *p*-Nitrosophenol, während das beigemengte *p*-Nitroanisol unangegriffen bleibt. Auch heisse verdünnte Essigsäure verseift die Substanz allmählich. Durch verdünnte Natronlauge oder verdünnte alkoholische Kalilauge wird das *p*-Nitrosoanisol in der Kälte allmählich, in der Wärme rascher zu *p*-Nitrosophenol verseift. Kalilauge 1 : 1, sowie Eisessig wirken bei mehrtägigem Stehen noch nicht auf die Substanz ein.

0.7 g Substanz wurden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach mehrtägigem Stehen der Lösung bei Zimmertemperatur hatte sie eine dunkelbraune Farbe angenommen. Die Lösung wurde mit Wasser gefällt, alkalisch ge-

macht und vom Nitroanisol abfiltrirt. Die Ausbeute an reinem *p*-Nitroanisol vom Schmp. 55° betrug 0.2 g. Das Filtrat wurde angesäuert und ausgeäthert. Die getrocknete Aetherlösung hinterliess beim Eindunsten im Vacuum 0.3 g Rückstand, welcher sich als *p*-Nitrosophenol erwies. Nach dem Umkrystallisiren schmolz die Substanz unter Zersetzung bei $124-130^{\circ}$, gleichzeitig mit einem Vergleichspräparat, und gab die Liebermann'sche Reaction.

o-Nitrosoanisol.

In die schwach essigsäure Lösung von Caro'scher Säure wird unter guter Kühlung eine eiskalte wässrige Emulsion von reinem *o*-Anisidin unter Rühren rasch eingetragen. Nach etwa fünf Minuten werden die abgeschiedenen braunen Flocken rasch abfiltrirt und durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Das *o*-Nitrosoanisol geht mit Wasserdampf sehr rasch über und scheidet sich im Destillat in gelben Flocken ab. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz mit Chloroform aufgenommen, die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung im Vacuum über Chlorcalcium und Aetznatron eingedunstet, der Rückstand schliesslich in Aceton gelöst und mit Petroläther gefällt. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Aceton-Petroläther erhält man das *o*-Nitrosoanisol in völlig reinem Zustande in Form von farblosen, schillernden, sechseitigen Krystallblättchen. Es schmilzt unter Grünfärbung unzersetzt bei 103° . Die Ausbeute beträgt 30—36 pCt. der Theorie.

0.1792 g Sbst.: 0.4000 g CO_2 , 0.0837 g H_2O . — 0.2239 g Sbst.: 20.2 ccm N (18.5° , 722 mm).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 61.31, H 5.11, N 10.22.
Gef. » 60.88, » 5.19, » 9.87.

Aus der essigsäuren Mutterlauge kann noch etwas Nitrosoanisol isolirt werden, neben einer Substanz, die ein rothes krystallinisches Natriumsalz bildet und noch nicht näher untersucht ist.

Das *o*-Nitrosoanisol ist in reinem Zustande völlig beständig. Es löst sich nicht unbeträchtlich in kaltem, leichter in heissem Wasser, mit dessen Dämpfen es sich leicht verflüchtigt. Leicht löslich ist es in Chloroform, Alkohol, Essigester, Benzol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwerer löslich in Aether, sehr schwer löslich in Petroläther. Seine Lösungen sind grün gefärbt. Gegen Alkali ist das *o*-Nitrosoanisol im Gegensatz zur *p*-Verbindung sehr beständig. Nur durch kochende starke Kalilauge wird es allmählich zersetzt. Durch Säuren wird es in der Kälte langsam, in der Hitze rasch verharzt.

o-Nitrosophenol (*o*-Chinonoxim).

Eine heisse wässrige Lösung des *o*-Nitrosoanisols wird zu einer im Fractionirkolben siedenden Lösung von Kaliumbisulfat zugetropft und das sofort mit dem Wasser übergehende Reactionsproduct in reiner Natronlauge aufgefangen. Die alkalische Lösung wird zur Entfernung unzerstetzt mitübergegangenen Nitrosoanisols mit Chloroform ausgeschüttelt, wodurch man etwa $\frac{1}{5}$ des Ausgangsmaterials zurückgewinnt, sodann im Scheidetrichter mit Chloroform unterschichtet und nach dem Ansäuern mit saurem Kaliumsulfat rasch ausgeschüttelt. Die dunkelgrün gefärbte Chloroformlösung wird sofort mit Wasserdampf destillirt und die durch Umschütteln erhaltene Chloroformlösung mit einer nicht ganz genügenden Menge carbonatfreier Natronlauge ausgeschüttelt. Die dunkelroth gefärbte Lösung des Natriumsalzes wird schliesslich auf dem Wasserbade eingedampft.

Man erhält so das Natriumsalz des *o*-Nitrosophenols in dunkelrothen Blättchen mit grünem Oberflächenglanz. Die Ausbeute beträgt etwa 20 pCt. der Theorie. Beim Erhitzen verpufft das Salz. Es ist leicht löslich in Wasser mit dunkelrothbrauner Farbe, ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, Ligroin, Benzol und Toluol, Verdünnte Schwefelsäure scheidet das freie *o*-Nitrosophenol als Oel ab. Ob es zum Krystallisiren zu bringen ist, haben wir noch nicht feststellen können. Auch durch Kohlensäure wird das Natriumsalz zerlegt. Chlorbaryum fällt ein schwer lösliches Baryumsalz. Silbernitrat fällt aus der alkoholischen Lösung des Natriumsalzes das Silbersalz als schweren, feinkrystallinischen, beinahe schwarzen, im durchfallenden Licht dunkelblauen Niederschlag. Das Silbersalz verpufft bei Berührung mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure, sowie beim Erhitzen.

0.1883 g Sbst.: 0.1158 g AgCl (wegen der Explosivität des Salzes wurde die Substanz nach sorgfältigem Benetzen mit Wasser in einem Rundkolben zuerst mit verdünnter Salpetersäure, später mit rother, rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure gekocht, bis vollständige Lösung eingetreten und die Salpetersäure abgedampft war. Dann wurde in viel Wasser gegossen, mit Salzsäure gefällt und in der üblichen Weise weiter verarbeitet). — 0.2449 g Sbst.: 0.2838 g CO₂, 0.0446 g H₂O. — 0.2740 g Sbst.: 15.4 ccm N (19°, 719 mm).

C₆H₄O₂N Ag. Ber. Ag 46.96, C 31.3, H 1.74, N 6.09.

Gef. » 46.28, » 31.6, » 2.02, » 6.10.