

Nachschrift.

Wie wir durch eine freundliche Mitteilung der Redaktion erfahren, hat Hr. H. Goldschmidt in der Sitzung vom 25. Mai darauf aufmerksam gemacht, daß er auch schon die Reduktion von Nitrokörpern zu Hydroxylaminen durch Schwefelwasserstoff beobachtet habe.

Hr. Goldschmidt hat in einem Vortrage¹⁾: »Beiträge zur Reaktionskinetik der Reduktionsmethoden« in der X. Sekt. des V. Intern. Congr. f. Angew. Chem. (Berlin 1903) mitgeteilt, daß bei der Reduktion von Nitroverbindungen durch Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Sulhydraten zuerst das Hydroxylaminderivat entstehe und als Beispiel die Reduktion von *m*-Nitrobenzoesäure zur *m*-Hydroxylaminobenzoesäure angeführt.

Wir haben diese Angabe leider nicht gekannt; unsere Versuche bestätigen die Anschauung des Hrn. Goldschmidt.

**332. W. Borsche und W. Bothe:
Über einige neue Derivate des Diphenylenoxyds.**

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 2. Juni 1908.)

Wie der eine von uns gelegentlich beobachtete, kann ein Mononitroderivat des Diphenylenoxyds, um dessen Darstellung sich Galewsky²⁾ auf verschiedenen Wegen ohne Erfolg bemüht hat, leicht erhalten werden, wenn man in Eisessig gelöstes Diphenylenoxyd mit konzentrierter Salpetersäure erwärmt. Wir haben uns dieser Verbindung bedient, um von ihr über die Amidverbindung hinweg zu einigen andern, bisher noch unbekanntenen Monosubstitutionsprodukten des Diphenylenoxyds zu gelangen, die nachstehend beschrieben werden sollen.

Mononitro-diphenylenoxyd, $\text{H}_4\text{C}_6\text{—}\overset{\text{O}}{\text{C}_6\text{H}_3}\text{.NO}_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung werden 10 g rohes Diphenylenoxyd in 40 ccm Eisessig gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur 9–10 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 unter Umschütteln allmählich hinzugefügt. Die Mischung erwärmt sich spontan, nach einigen Minuten tritt unter stromweiser Entwicklung von Stickoxyden eine

¹⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 725 [1903]; Chem. Zentralbl. **1903**, II, 785.

²⁾ Ann. d. Chem. **264**, 191 [1891].

lebhaft Reaktion ein; wenn sie vorüber ist, erwärmt man noch einige Minuten auf dem Wasserbade, läßt erkalten, saugt ab und reinigt das auf dem Filter bleibende Rohprodukt durch Auskochen mit Alkohol, in dem es auch in der Hitze nur wenig löslich ist, und darauf durch Umkrystallisieren aus siedender Essigsäure. So erhält man etwa 7 g gelblicher, seidenglänzender Nadelchen, die bei 181—182° schmelzen und der Formel $C_{12}H_7O.NO_2$ entsprechend zusammengesetzt sind:

0.2282 g Sbst.: 0.5670 g CO_2 , 0.0717 g H_2O .

$C_{12}H_7O_3N$. Ber. C 67.60, H 3.30.

Gef. » 67.76, » 3.50.

Die bei der Nitrierung erhaltene Mutterlauge scheidet mit Wasser verdünnt ein bräunlichgelbes, bald amorph erstarrendes Öl ab, das sich in heißem Alkohol nur teilweise, vollständig dagegen in Chloroform löst und bisher noch nicht eingehender untersucht worden ist.

Amido-diphenylenoxyd, $H_4C_6 \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} C_6H_5.NH_2$.

10 g Nitrodiphenylenoxyd werden mit 20 g granuliertem Zinn und 40 ccm rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis die suspendierten Partikelchen des gelben Ausgangsmaterials rein weiß geworden und in das Chlorzinn-Doppelsalz des Amido-diphenylenoxyds übergegangen sind, das aus heißer, verdünnter Salzsäure in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen erhalten werden kann. Mit Schwefelwasserstoff zerlegt, liefert es ein in kaltem Wasser ziemlich wenig lösliches, ebenfalls in Blättchen krystallisierendes Chlorhydrat. Dieses zersetzt sich bei etwa 220°, während die Base selbst, durch Ammoniak in Freiheit gesetzt und durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt, sich bei 94° verflüssigt.

0.1373 g Sbst.: 0.3960 g CO_2 , 0.0655 g H_2O . — 0.1031 g Sbst.: 7.6 ccm N (30°, 755 mm).

$C_{12}H_9ON$. Ber. C 78.21, H 4.93, N 7.62.

Gef. » 78.48, » 5.33, » 7.88.

Aus dem Chlorhydrat der Base gewannen wir durch einstündiges Kochen mit der gleichen Gewichtsmenge wasserfreiem Natriumacetat und dem fünffachen Quantum Acetanhydrid eine Diacetylverbindung vom Schmp. 83°, die sich aus heißem, verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln abschied.

0.1464 g Sbst.: 0.3843 g CO_2 , 0.0702 g H_2O . — 0.1644 g Sbst.: 7.9 ccm N (14°, 744 mm).

$C_{12}H_7ON(CO.CH_3)_2$. Ber. C 71.56, H 4.90, N 5.25.

Gef. » 71.77, » 5.36, » 5.52.

Benzoylamido-diphenylenoxyd, durch Benzoylieren der in Pyridin gelösten freien Base dargestellt, bildet farblose, alkohollösliche Krystalle und verflüssigt sich bei 201°.

0.1208 g Subst.: 0.3527 g CO₂, 0.0493 g H₂O.

C₁₂H₈ON(CO.C₆H₅). Ber. C 79.41, H 4.55.

Gef. » 79.62, » 4.56.

Hydrazino-diphenylenoxyd, $\text{H}_4\text{C}_6\text{---O---C}_6\text{H}_5\text{.NH.NH}_2$.

8.8 g Amidodiphenylenoxyd-chlorhydrat wurden in 120 ccm *n*-Salzsäure suspendiert, die berechnete Menge Natriumnitrit in wenig Wasser gelöst hinzugefügt und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, bis eine klare Lösung von Diphenylenoxyddiazoniumchlorid entstanden war. Diese wurde dann langsam in eine eiskalte Lösung von 15 g Natriumsulfid + 7.5 g Natriumhydroxyd in 45 ccm Wasser eingerührt. Nach kurzer Zeit begann sich diphenylenoxyd-azosulfonsaures Natrium als gelbes Krystallpulver abzuscheiden. Ein Teil davon wurde durch Umlösen aus heißem Wasser gereinigt und mit folgendem Resultat analysiert:

0.1641 g Subst.: 14.6 ccm N (24°, 740 mm).

C₁₂H₇ON₂.SO₃Na. Ber. N 9.41. Gef. N 9.62.

Der Rest wurde direkt in schwach mit Essigsäure angesäuerter Lösung bis zur Entfärbung mit Zinkstaub gekocht. Aus der filtrierten Flüssigkeit krystallisierten beim Erkalten farblose Blättchen von diphenylenoxyd-hydrazinsulfonsaurem Natrium, aus denen durch Aufkochen mit heißer Salzsäure leicht das gesuchte Diphenylenoxydhydrazin in Form seines Chlorhydrats gewonnen werden konnte. Es krystallisiert aus verdünnter Salzsäure in Blättchen vom Schmp. 225°.

0.1513 g Subst.: 16.6 ccm N (21°, 736 mm).

C₁₂H₁₀ON₂.HCl. Ber. N 11.97. Gef. N 12.09.

Die freie Base wird aus verdünntem Alkohol in ziemlich veränderlichen, bei 152° schmelzenden Blättchen erhalten.

Verschiedene Versuche, durch Verkochen von Diphenylenoxyddiazoniumsulfat in stark schwefelsaurer Lösung zu einem Oxy-diphenylenoxyd zu gelangen, schlugen fehl, da sich die Diazoniumverbindung bei Gegenwart freier Säure gegen höhere Temperaturen unerwartet widerstandsfähig erwies und auch nach mehrstündigem Erhitzen größtenteils unverändert wieder auskrystallisierte. Dagegen ließ sie sich in alkalischer Lösung mit Phenol ganz glatt zu

Diphenylenoxyd-azophenol, $\text{H}_4\text{C}_6\text{---O---C}_6\text{H}_5\text{.N:N.C}_6\text{H}_4\text{.OH}$,

vereinigen; es kommt aus heißem Alkohol in rotbraunen, bei 199° schmelzenden Kryställchen heraus.

0.1435 g Sbst.: 0.3954 g CO₂, 0.0585 g H₂O.

C₁₈H₁₂O₇N₂. Ber. C 74.96, H 4.19.

Gef. » 75.15, » 4.56.

Mit Hilfe des Diphenylenoxyd-diazoniumchlorids gewannen wir ferner:

Jod-diphenylenoxyd, $\text{H}_4\text{C}_6 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{J}$,

indem wir 8.8 g Amidodiphenylenoxyd-chlorhydrat in 130 ccm Wasser gelöst diazotierten, in eine Lösung von 8 g Jodkalium in 16 ccm Wasser einlaufen ließen und auf dem Wasserbade erwärmten, bis die Stickstoffentwicklung beendet war. Das Rohprodukt wurde durch Auswaschen mit Thiosulfatlösung von beigemengtem Jod befreit und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Gelbliche Blättchen, Schmp. 142°.

0.1328 g Sbst.: 0.1053 g AgJ.

C₁₂H₇OJ. Ber. J 43.16. Gef. J 42.84.

Cyan-diphenylenoxyd, $\text{H}_4\text{C}_6 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN}$,

indem wir die Lösung des Diazoniumsalzes unter gutem Umschütteln zu einer ca. 70° warmen Lösung von Kupfercyanür (aus 11.5 g Kupfervitriol, 13 g Cyankalium und 70 ccm Wasser) hinzufügten und dann noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade digerierten. Es wird aus Methylalkohol oder Essigsäure in farblosen Nadelchen vom Schmp. 120° erhalten.

0.1386 g Sbst.: 9.3 ccm N (26°, 738 mm).

C₁₃H₇ON. Ber. N 7.27. Gef. N 7.18.

Durch mehrtägiges Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge wird das Nitril allmählich in das Kaliumsalz der zugehörigen

Diphenylenoxyd-carbonsäure, $\text{H}_4\text{C}_6 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$,

übergeführt, die aus heißem verdünntem Alkohol sich in schönen, farblosen, bei 266° sich verflüssigenden Nadeln ausscheidet.

0.1280 g Sbst.: 0.3465 g CO₂, 0.0454 g H₂O.

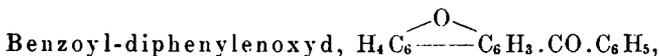
C₁₃H₈O₃. Ber. C 73.57, H 3.80.

Gef. » 73.82, » 3.96.

Eine mit dieser Diphenylenoxyd-carbonsäure identische Säure bildet sich, wie wir fanden, auch, wenn man das bereits durch die Untersuchung von Galewsky bekannte Acetyl-diphenylenoxyd mit Natriumhypochloritlösung oxydiert. Daraus würde sich, vorausgesetzt, daß bei der Synthese dieser Verbindung ebenso, wie sonst bei der Anwendung der Friedel-Craftsschen Reaktion auf Phenol-

äther, der Säurerest ein zum Sauerstoff paraständiges Wasserstoffatom ersetzt hat, ergeben, daß sowohl unsere Biphenylenoxydcarbonsäure wie auch die übrigen in dieser Mitteilung beschriebenen Diphenylenoxydderivate den Substituenten in *p*-Stellung zum Sauerstoff enthalten.

Im Anschluß an die Darstellung des Acetyl-diphenylenoxyds, die wegen der Schwierigkeit, dieses Keton von dem ihm in seinen physikalischen Eigenschaften sehr ähnlichen Ausgangsmaterial zu befreien, eine ziemlich unerfreuliche Aufgabe ist, haben wir endlich noch die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Diphenylenoxyd bei Gegenwart von Aluminiumchlorid untersucht und dabei leicht und in guter Ausbeute das bisher noch unbekannte



erhalten. Es bildet weiße, bei 167—168° schmelzende Nadeln, ist leicht löslich in Benzol, schwerer in Äther und Alkohol, fast gar nicht in Ligroin und kann auch unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destilliert werden.

0.1283 g Sbst.: 0.3929 g CO₂, 0.0503 g H₂O.

C₁₉H₁₂O₂. Ber. C 83.80, H 4.44.

Gef. » 83.52, » 4.38.

Zur Überführung in das Oxim wurden 2.4 g Keton mit 30 ccm Alkohol, 1.8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 3.5 g Kaliumhydroxyd, beide in wenig Wasser gelöst, erwärmt, bis eine klare Lösung entstanden war. Beim Verdünnen mit Wasser schied diese das Oxim vollständig in weißen Flocken ab. Es wurde, da es zwar von den üblichen organischen Solvenzien leicht aufgenommen wurde, aber aus keinem wieder auskrystallisieren wollte, durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge benzoylet und in dieser Form zur Analyse gebracht. Das Benzoat ist unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol und Eisessig. Beim Verdunsten der benzolischen Lösung scheidet es sich als weißes Krystallpulver aus, das, mit Ligroin gewaschen und auf Ton abgepreßt, bei 246° schmolz.

0.1335 g Sbst.: 0.3897 g CO₂, 0.0520 g H₂O.

C₂₆H₁₇O₃N. Ber. C 79.76, H 4.38.

Gef. » 79.61, » 4.71.

Das daraus durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge regenerierte Oxim, ein lockeres, weißes Pulver, verflüssigte sich bei 234—235°.