

In der Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

1. C. Liebermann: Über die Einwirkung des Oxalylchlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe. — Vorgetragen vom Verfasser.
2. R. Pschorr: Über die Konstitution des Morphins. — Vorgetragen vom Verfasser.
3. J. v. Braun: Zur Kenntnis der cyclischen Imine. (Über das *p*-Dihydroindol und das *p*-Indol.) — Ref. von Hrn. J. Colman.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Mitteilungen.

149. Oskar Baudisch und Nikolaus Karzeff: Über *o*-Nitroso-phenol.

(Eingegangen am 27. März 1912.)

Adolf Baeyer und Eduard Knorr haben in diesen Berichten im Jahre 1902 eine vorläufige Mitteilung, betitelt: »Die Methylester der wahren Nitroso-phenole und das *o*-Nitrosophenol«, veröffentlicht. Diese beiden Forscher geben dort an, daß das *o*-Nitrosophenol aus den wäßrigen Lösungen seines Natriumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure als Öl ausfällt. Sie beschreiben ferner das Silbersalz dieser Verbindung und bringen eine vollständige Analyse desselben. Alle weiteren Angaben über die Eigenschaften der freien Verbindung fehlen und sind auch unseres Wissens bis heute nicht gemacht worden.

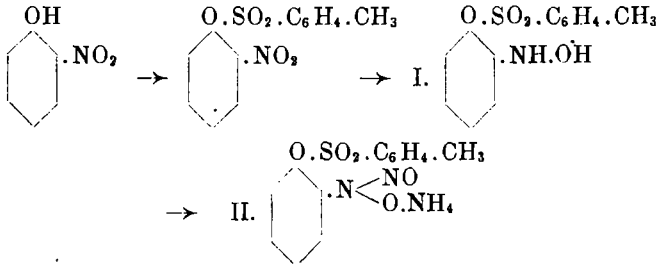
Wir interessierten uns, das freie *o*-Nitroso-phenol bzw. *o*-Chinon-oxim kennen zu lernen, denn diese Verbindung muß, im Sinne der Wernerschen Anschauung betrachtet, eine Reihe neuer, innerer komplexer Salze bilden können.

Wir schlugen zur Herstellung des *o*-Nitrosophenols einen neuen Weg ein und wählten als Ausgangsmaterial *o*-Nitro-phenol, welches wir zunächst mit *p*-Toluolsulfochlorid in *p*-Toluolsulfonsäure-[*o*-nitro-phenyl]-ester verwandelten¹⁾. Der Ester wurde nun nach der Methode von Willstätter und Kubli²⁾ mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak zu der entsprechenden Hydroxylamin-Verbindung reduziert und diese in benzolischer Lösung mit Amylnitrit und Am-

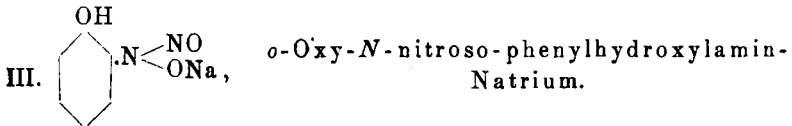
¹⁾ B. 34, 24 [1901].

²⁾ B. 41, 1936 [1908].

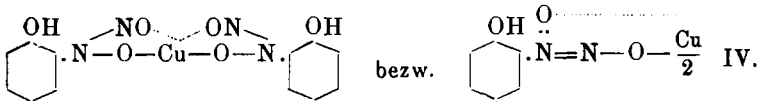
möniakgas in die entsprechende Nitroso-hydroxylamin-Verbindung (I) bzw. in deren Ammoniumsalz (II) umgewandelt.



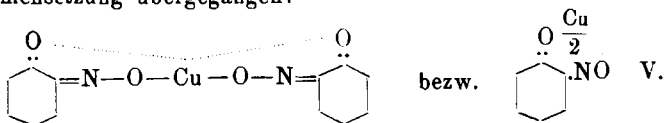
Dieses [Nitroso-hydroxylamin]-ammoniumsalz (II) wurde nun mit kochender Natronlauge verseift, wodurch ein Salz von folgender Formel gebildet wurde:



Die konzentrierte wäßrige Lösung dieses Natriumsalzes gibt nun auf Zusatz einer konzentrierten wäßrigen Kupferacetatlösung nach dem Ansäuern mit Metaphosphorsäure eine graue Fällung, welche ein inneres komplexes Kupfersalz von der folgenden Zusammensetzung darstellt:



Dieses Kupfersalz besitzt sehr interessante Eigenschaften. Es ist in Wasser und in fast allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht mit blaugrüner Farbe löslich und läßt sich z. B. aus Aceton in schönen hellgrauen Nadeln gewinnen. In reinem, festem Zustand ist es an der Luft und am Licht ganz beständig; enthält es jedoch Spuren von Säure, so wird es nach und nach tief rot. Löst man das graue, vollkommen reine Salz z. B. in Benzol, so wird ebenfalls die blaugrüne Lösung des Salzes nach und nach tief rot. Durch Kochen der Lösung geht jedoch dieser Farbenumschlag fast momentan vor sich. Aus der tiefroten Lösung fällt Petroläther einen fast schwarzen, krystallinischen Niederschlag aus. Das hellgraue, innere komplexe Kupfersalz (IV) ist in dem indifferenten Lösungsmittel quantitativ in ein fast schwarz gefärbtes neues, inneres, komplexes Kupfersalz von folgender Zusammensetzung übergegangen:



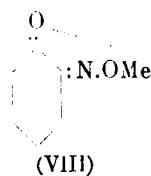
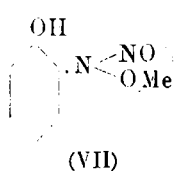
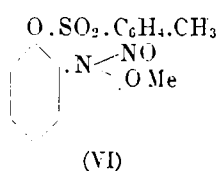
Aus der Formel (IV) sind somit zwei Atome Wasserstoff und zwei Moleküle NO entnommen. Beim Übergang des grauen Kupfersalzes (IV) in das rote (V), kann man immer rotbraune Dämpfe von N_2O_3 deutlich wahrnehmen.

Das rote Kupfersalz (V) ist aber bereits das Kupfersalz des gesuchten *o*-Nitroso-phenols, und man kann die freie Verbindung daraus am besten über das Calciumsalz gewinnen. Das Calciumsalz stellt tiefrot gefärbte Krusten mit stark grüngoldenem Oberflächenschimmer vor und ist in kaltem Wasser spielend leicht mit tieferer Farbe löslich. Diese Lösung, mit Metaphosphorsäure angesäuert und mit Petroläther ausgeschüttelt, färbt diesen tief smaragdgrün. Verdunstet man diese grüne Lösung rasch auf einem Uhrglas, so hinterbleiben schwach grünlich gelb gefärbte Nadeln von reinem *o*-Nitroso-phenol. Diese riechen äußerst stechend und sind ungemein flüchtig. Es ist bis jetzt nicht gelungen, aus der grünen Petroläther-Lösung größere Mengen von reinem *o*-Nitrosophenol bzw. *o*-Chinonmonoxim darzustellen, da der größte Teil dieser neuen Verbindung mit dem Petroläther flüchtig ist. Verdunstet man z. B. im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium, so bleibt überhaupt kein Rückstand, dagegen färbt sich das Chlorcalcium vom gebildeten *o*-Nitrosophenol-calcium tief rot. Die smaragdgrünen Ätherlösungen des *o*-Nitrosophenols färben sich mit Spuren von Kupfer tief rot.

Wie erwartet, bildet das *o*-Nitroso-phenol mit einer großen Reihe von Metallen innere komplexe Salze.

Bisher wurden das Kupfer-, das Eisen- und das Kobaltsalz in größeren Mengen dargestellt und analysiert. Das Eisensalz bildet glänzende, grünschwarze Kryställchen, welche in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich sind. Das Kobaltsalz ist wie das Kupfersalz fast schwarz gefärbt, löst sich aber in organischen Lösungsmitteln mit roter Farbe.

Wenn man auf dem eben angegebenen Wege *o*-Nitrosophenol darstellt, so gelangt man zu drei verschiedenen Typen von inneren komplexen Metallsalzen, die ein gewisses Interesse beanspruchen. Sie haben die allgemeinen Formeln:



Die beiden ersten Salze (VI und VII) sind innere komplexe Salze der *N*-Nitroso-arylhydroxylamine, die von Bamberger und Bau-

disch ¹⁾ beim *N*-Nitroso-phenylhydroxylamin ausführlich beschrieben worden sind. *N*-Nitrosophenyl-hydroxylamin bildet nur mit Eisen und Kupfer innere komplexe Salze, ebenso verhält sich α -*N*-Nitroso-naphthylhydroxylamin ²⁾. Ganz anders liegen dagegen die Verhältnisse bei den oben angegebenen Salzen VI und VII.

Durch die in *ortho*-Stellung befindliche Hydroxylgruppe bzw. auch die veresterte Hydroxylgruppe ($\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2$) hat sich die Eigenschaft der Nitroso-hydroxylamingruppe $-\text{N}\begin{matrix} \text{NO} \\ \text{OH} \end{matrix}$ mit Eisen und Kupfer innere komplexe Salze zu bilden, auf viele andere Metalle erweitert. Über diese, in organischen Lösungsmitteln leicht löslichen Metallsalze, wird später ausführlich berichtet werden.

Zum *o*-Nitroso-phenol gelangt man noch auf einem zweiten, kürzeren Weg. Der oben beschriebene *p*-Toluolsulfonsäure-[*o* hydroxylamino-phenyl]-ester, Formel (I), wird in essigätherischer Lösung mit Silberoxyd zu *p*-Toluolsulfonsäure-[*o*-nitroso-phenyl]-ester oxydiert. Dieser Nitroso-körper existiert in zwei starren Formen, von denen die eine grün, die andere weiß ist. Die grüne monomere Form geht leicht in die weiße polymere über ³⁾.

Dieser Nitroso-körper wird nun einfach mit Kalkbrei gekocht, wodurch der Ester verseift und das Calciumsalz des *o*-Nitroso-phenols gebildet wird.

Experimenteller Teil.

p-Toluolsulfonsäure-[*o*-hydroxylamino-phenyl]-ester aus
p-Toluolsulfonsäure-[*o*-nitro-phenyl]-ester (Formel I).

10 g reiner Ester vom Schmp. 81.5° werden in 400 ccm 96-prozentigem Alkohol gelöst; in diese klare Lösung wird trocknes Ammoniakgas bei Zimmertemperatur bis zur Sättigung eingeleitet. Die Temperatur steigt dabei bis auf 35–40°. Dann leitet man neben Ammoniak Schwefelwasserstoff in sehr kräftigem Strome so lange ein, bis die tief rotbraune Lösung von Schwefelammonium-Krystallen durchsetzt ist. Man läßt nun 24 Stunden im Eisschrank stehen, gießt dann das Reaktionsgemisch in Kochsalzlösung und wäscht dann das filtrierte schneeweiße Hydroxylamin, so lange mit destilliertem Wasser, bis jede Spur Schwefelammonium entfernt ist. Die Ausbeute ist fast quantitativ und das gewonnene Produkt vollkommen rein. Für die Analyse wurde es aus Benzol umkrystallisiert. Die schneeweißen Nadeln des reinen Hydroxylamins sind äußerst beständig. Schmp. 112.5° (Badtemperatur 120°).

¹⁾ B. 42, 3568 [1909].

²⁾ Ch. Z. 1911, 1141.

³⁾ s. a. Bamberger, B. 43, 1842 [1910].

Es löst sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht schon in der Kälte, und diese Lösungen zeigen alle Hydroxylamin-Reaktionen.

0.4196 g Subst.: 19.8 ccm N (17°, 711 mm).

$C_{13}H_{13}O_4NS$. Ber. N 5.02. Gef. N 5.11.

Ammoniumsalz des *p*-Toluolsulfonsäure-*[o*-nitroso-hydroxylamino-phenyl]-esters.

10 g reiner (s. oben) Hydroxylamin-ester von Schmp. 112.5° werden in 150 ccm Benzol suspendiert, und dann wird in diese Suspension so lange trocknes Ammoniakgas eingeleitet, bis alles Hydroxylamin gelöst ist. Zu der klaren Lösung gibt man nun auf einmal Amylnitrit im Überschuß (ther. 1 Mol.) hinzu und saugt den ausgeschiedenen schneeweißen Niederschlag nach einigem Stehen ab. Mit Benzol und Äther gewaschen, erhält man ihn sofort rein. Zur Analyse wurde er in absolutem alkoholischem Ammoniak gelöst und mit über Natrium getrocknetem Äther ausgefällt. Das schneeweiße Ammoniumsalz wird beim Liegen an der Luft schon nach 2 Stunden gelb und schließlich schmutzig-braun.

Ausbeute fast quantitativ. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Schmp. 119° (Badtemperatur 110°).

0.1021 g Subst.: 11.6 ccm N (18°, 734 mm).

Ber. N 12.91. Gef. N 12.62.

p-Toluolsulfonsäure-*[o*-nitroso-hydroxylamino-phenyl]-ester, $CH_3.C_6H_4.SO_2.O.C_6H_4.N(NO).OH$.

2 g reines Ammoniumsalz (s. oben) werden in 50 ccm destilliertem Wasser gelöst, die Lösung bei 0° mit normaler, auf 0° gekühlter Metaphosphorsäurelösung versetzt. Die freie Säure scheidet sich schneeweiß aus. Die abgesaugten, mit Wasser gewaschenen Krystalle werden für die Analyse in absolutem Äther gelöst und mit Petroläther gefällt. Ausbeute fast quantitativ. Schmp. 76.5° (Badtemperatur 20°).

Die schneeweiße Substanz zersetzt sich an der Luft unter Verfärbung sehr rasch.

0.2110 g Subst.: 17.6 ccm N (19°, 722 mm).

Ber. N 9.11. Gef. N 9.07.

o-Oxy-*N*-nitroso-phenylhydroxylamin-Kupfer.

10 g Ammoniumsalz (Formel II) (1 Mol.) wurden mit 2 Mol. = 2.5 g in möglichst wenig Wasser gelöstem, reinstem Natriumhydroxyd $\frac{1}{2}$ Stunde auf freier Flamme gekocht. Die verseifte, tiefrote Flüssigkeit wurde auf 0° gekühlt und hierauf mit einer möglichst

konzentrierten Lösung von 1 Mol. = 2.3 g Kupferacetat in 13 ccm Wasser versetzt. Zu dieser kalten Lösung gibt man nun kalte konzentrierte Metaphosphorsäure-Lösung bis zu schwach saurer Reaktion hinzu. Das Kupfersalz scheidet sich als grauer Niederschlag aus, welcher abgesaugt und mit sehr wenig Eiswasser gewaschen wird. Das Gelingen der hier beschriebenen Operation hängt sehr von der Konzentration und Temperatur der angewandten Lösungen ab. Zur Reinigung löst man das graue Kupfersalz in kaltem Essigäther und fällt mit Ligroin aus. Auf die interessanten Eigenschaften dieses Salzes ist schon im theoretischen Teil hingewiesen worden.

0.2661 g Sbst.: 35.8 ccm N (21°, 712 mm).

Ber. N 15.1. Gef. N 14.78.

Oxy-*N*-nitroso-phenylhydroxylamin-Ammonium (vergl. Formel III). 10 g reines unverseiftes Ammoniumsalz vom Schmp. 119.5° (s. oben) werden mit 2 Mol. = 2.5 g in wenig Wasser gelöstem reinstem Natriumhydroxyd kochend verseift. Die tiefrote Lösung wird auf 0° gekühlt, im Scheidetrichter mit Äther überschichtet und in Gegenwart von Eisstücken mit gekühlter Metaphosphorsäurelösung durchgeschüttelt. Die ätherische, tiefrot gefärbte Schicht wird mit Eiswasser mehrere Male gewaschen, dann mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und mit trockenem Ammoniakgas behandelt. Es scheidet sich schwach rot gefärbte Blättchen aus, die filtriert, in alkoholischem Ammoniak gelöst und aus dieser Lösung mit absolutem Äther ausgefällt wurden.

Das reine Salz stellt schneeweiße, stark glänzende Blättchen dar, die sich an der Luft rasch zersetzen. Schmp. 136.5°.

0.0970 g Sbst.: 22.3 ccm N (22°, 720 mm).

Ber. N 24.43. Gef. N 24.56.

Kupfer-Salz. 5 g reines graues Kupfersalz (s. oben) werden mit 150 ccm Essigäther auf dem Wasserbade unter Rückfluß drei Stunden erhitzt. Im Kühler sind rote Dämpfe von N_2O_2 sichtbar. Die tiefrote Lösung wird bis auf 40 ccm eingeeengt und dann in der Kälte mit Petroläther ausgefällt. Das *o*-Nitrosophenolkupfer fällt fast quantitativ in reinem Zustande aus. Aus heißem Alkohol erhält man tiefrote, fast schwarze Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer.

0.2142 g Sbst.: 18.8 ccm N (21°, 713 mm).

Ber. N 9.12. Gef. N 9.35.

o-Nitroso-phenol-Eisen (vergl. Formel VIII).

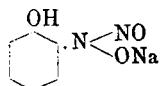
Man säuert die Lösung des *o*-Oxy-*N*-nitroso-phenylhydroxylamin-Natriums in Gegenwart von Eisenchlorid mit Metaphosphorsäure an und schüttelt mit Essigäther aus. Die tiefrote, gewaschene und getrocknete Essigäther-Lösung wird am Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Es spalten sich wieder Stickoxyd und Wasserstoff ab, und das rote *o*-Oxy-*N*-nitroso-phenylhydroxylamin-Eisen geht in *o*-Nitroso-

phenol-Eisen über. Ligroin fällt aus dieser Lösung das Eisensalz rein aus. Schöne, glänzende, grünschwarze Kryställchen.

0.1031 g Sbst.: 9.8 ccm N (23°, 724 mm).

Ber. N 9.95. Gef. N 10.14.

Kobalt-Salz. Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes



wird in Gegenwart von Kobaltacetat in der Kälte (0°) mit Phosphorsäure angesäuert und mit Essigäther ausgezogen. Die tiefrote, gewaschene und getrocknete, ätherische Schicht wird auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Im Kühler zeigen sich wieder die rotbraunen Dämpfe von N_2O_3 . Petroläther fällt aus der tiefroten Lösung in der Kälte das reine Kobaltsalz in fast schwarzen Kryställchen aus.

0.1100 g Sbst.: 10.5 ccm N (23°, 730 mm).

Ber. N 9.9. Gef. N 10.2.

Darstellung von freiem *o*-Nitroso-phenol aus dem *o*-Nitroso-phenol-Kupfer.

0.5 g reines Kupfersalz wird mit einer Calciumhydroxyd-Lösung auf freier Flamme gekocht, bis alles Kupfersalz zersetzt ist. Man filtriert von gebildetem Kupferoxyd ab und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man im wenig Wasser auf und dampft diese Lösung nochmals zur Trockne ein. Es bleibt nun fast reines *o*-Nitroso-phenol-Calcium in roten Krusten mit grüngoldenem Oberflächenschimmer zurück. Das Calciumsalz wird abermals in Wasser gelöst, diese tiefrote Lösung mit Petroläther überschichtet und mit Metaphosphorsäure angesäuert. Das Petroläther färbt sich beim Durchschütteln tief smaragdgrün und enthält nun reines *o*-Nitroso-phenol gelöst. Verdunstet man diese Lösung möglichst rasch durch Abblasen auf einem Uhrglas, so bleiben grünlich gelbe Nadeln zurück, die reines festes *o*-Nitroso-phenol darstellen. Dasselbe ist jedoch so flüchtig, daß wir bis jetzt keine größeren Mengen des festen Produktes gewinnen konnten.

Es riecht äußerst stechend. Löst man es wieder in organischen Lösungsmitteln, so geben die tiefgrünen Lösungen wieder alle Reaktionen des *o*-Nitrosophenols bzw. *o*-Chinonoxims.

p-Toluolsulfonsäure-[*o*-nitroso-phenyl]-ester.

Eine Lösung von 1 g *p*-Toluolsulfonsäure-[*o*-hydroxylamino-phenyl]-ester in 25 ccm wasserfreiem Essigäther wurde unter Zusatz von 4 g entwässertem Natriumsulfat und 3 g wasserfreiem Silberoxyd etwa 40 Minuten lang auf der Maschine geschüttelt. Die zuvor farblose Lösung färbt sich grün, die Reaktionen auf Hydroxylamin verschwinden. Das vom Silberschlamm getrennte Filtrat wurde auf einem Uhrglas

rasch zur Trockne verdunstet. Man bekommt einen festen Rückstand, der aus grünen und weißen Krystallen besteht. Die grünen Krystalle schmelzen ca. bei 45°, die weißen scharf bei 87.5—88.5° (Badtemperatur 65°). Die weiße Modifikation krystallisiert aus Äthylalkohol in glänzenden Nadeln, welche in Äther und Essigäther sehr leicht löslich sind. Aus den *p*-Toluolsulfonsäure-[*o*-nitroso-phenyl]-ester kann man durch Kochen des Esters mit Kalkbrei sehr leicht das Calciumsalz des *o*-Nitroso-phenols gewinnen.

Bei diesen Arbeiten wurden wir in dankenswerter Weise von Hrn. Rothschild unterstützt, welcher die Untersuchung nun weiter fortsetzt.
Chemisches Institut der Universität in Zürich.

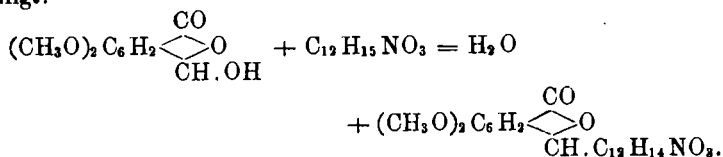
150. Martin Freund und Karl Fleischer:

Über die Konstitution des Isonarkotins und die Synthese hochmolekularer Derivate des Narkotins.

[Aus dem Chemischen Institut des Physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 1. April 1912.)

Vor längerer Zeit hat Liebermann¹⁾ bei dem Versuch, durch Kondensation von Hydrokotarnin und Opiansäure zum Narkotin zu gelangen, nicht dieses, sondern ein Isomeres erhalten, welches er als Isonarkotin bezeichnete. Über seine Konstitution hat Liebermann keine näheren Angaben gemacht und nur, gestützt auf das lactonartige Verhalten der Base, die Ansicht geäußert, daß die Opiansäure sich in der tautomeren Form, als Oxymekonin, an der Reaktion beteiligt:



Nachdem Freund und Daube²⁾ erkannt hatten, daß das einzige, im Benzolkomplex des Hydrokotarnins noch vorhandene Benzolwasserstoffatom bei der Behandlung mit Formaldehyd sehr leicht substituiert wird, lag die Vermutung nahe, daß auch bei der Synthese des Isonarkotins des Opian(lact)ylrest²⁾ an dieser Stelle in das Molekül

¹⁾ B. 29, 184, 2040 [1896].

²⁾ Vergl. die nachstehende Arbeit.

³⁾ Es erscheint wünschenswert, überall, wo die Opiansäure in der Lactonform in Reaktion tritt, dies auch in der Benennung zum Ausdruck zu bringen. Die übliche Unterscheidung der beiden Reihen von Estern der Opiansäure