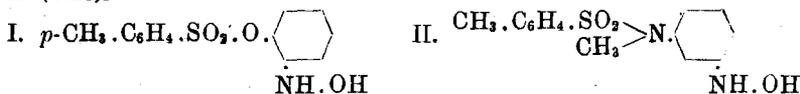


120. F. Klaus und O. Baudisch: Über die Umlagerung von Aryl-hydroxylaminen zu Amino-phenolen.

(Eingegangen am 9. April 1918.)

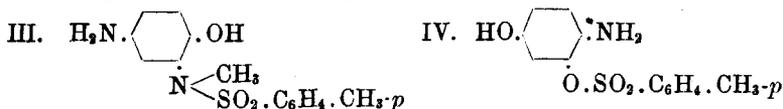
Die Umlagerung von Aryl-hydroxylaminen zu Amino-phenolen ist von E. Bamberger¹⁾ in mehreren Arbeiten dargelegt worden. Bei freier *para*-Stellung lagert sich Phenyl-hydroxylamin mit verdünnter Schwefelsäure bekanntlich glatt in *p*-Amino-phenol um.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Umlagerung von *p*-Toluolsulfonsäure-*o*-hydroxylamino-phenyl]-ester²⁾ (I.) und *N*-Methyl-*N*-*p*-toluolsulfonyl-*m*-amino-phenylhydroxylamin³⁾ (II.). Die Arbeit wurde in Angriff genommen, um Beiträge für den Umlagerungsmechanismus liefern zu können. Wir glauben, daß in saurer Lösung dem ammonisierten Hydroxylamin-Stickstoff bei der Umlagerung eine besondere Rolle zufällt. Es hatte der eine von uns früher gefunden, daß die Hydroxylamingruppe in den genannten Verbindungen I und II, ähnlich wie die Nitroso-hydroxylamingruppe durch die Seitenreste $\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ und $\text{N}(\text{CH}_3)(\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)$ eine andere Beeinflussung erfährt als durch OH oder $\text{N}(\text{CH}_3)_2$.



Die hier gemachten Beobachtungen sollten nun auf die Hydroxylamine bzw. auf das Studium des Mechanismus ihrer Umlagerung mit verdünnter Schwefelsäure übertragen werden. Da die Arbeit aus äußeren Gründen plötzlich abgebrochen werden mußte, so sollen wenigstens die bisherigen experimentellen Tatsachen veröffentlicht werden.

Aus *N*-Methyl-*N*-*p*-toluolsulfonyl-*m*-amino-phenylhydroxylamin erhielt man *p*-Amino-*o*-[methyl-*p*-toluolsulfonylamino]-phenol (III.) auf folgende Weise:



3 g des fein gepulverten Hydroxylamins werden langsam unter kräftigem Rühren in eine Mischung von 17 g konzentrierter Schwefelsäure und 60 g

¹⁾ B. 27, 1349, 1552 [1894]; 33, 3600 [1900]; 34, 61 [1901].

²⁾ O. Baudisch und N. Karzeff, B. 45, 1167 [1912].

³⁾ O. Baudisch, A. E. Pistor und B. Silberblatt, B. 49, 200 [1916].

Eis eingetragen, hierauf mit 175 ccm Wasser verdünnt und zunächst $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbad, dann $\frac{1}{4}$ Stunde auf freier Flamme erhitzt. Wenn die Hydroxylamin-Reaktion verschwunden ist¹⁾, so filtriert man von geringen harzigen Zersetzungsprodukten ab und stumpft hierauf die freie Säure zunächst mit Soda ab. Auf Zusatz von Natriumacetat fällt ein gelblich-weißer Niederschlag vom Schmp. 153—155° aus.

Konstant aus Benzol: Schmp. 163—164°. Der neue Körper ist in organischen Lösungsmitteln und in verdünnten Säuren leicht löslich. Mit Eisenchlorid tritt intensive Violettfärbung auf. Ammoniakalische Silberlösung wird intensiv reduziert. Die Verbindung kuppelt nach dem Diazotieren mit Phenolen.

0.070 g Sbst.: 6.5 ccm N (18°, 755 mm). — 0.1048 g Sbst.: 8.9 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{14}H_{16}O_3N_2S$. Ber. N 9.58. Gef. N 9.53, 10.27.

Aus *p*-Toluolsulfosäure-[*o*-hydroxylamino-phenyl]-ester erhielt man durch Umlagerung mit verdünnter Schwefelsäure *p*-Toluolsulfosäure-[amino-2-oxy-5-phenyl]-ester (IV.) auf folgendem Wege:

5 g des Hydroxylamins werden gut zerrieben in eine Mischung von 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 300 g Eis langsam unter kräftigem Rühren eingetragen. Hierauf verdünnt man mit 600 ccm Wasser, erhitzt zunächst $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad und dann $\frac{1}{4}$ Stunde über freier Flamme. Nach dem Abkühlen wird mit Soda ziemlich neutralisiert und der ausfallende schwach rotbraune Niederschlag abfiltriert (3.6 g); auf weitere Zugabe von Soda wird noch etwas Niederschlag erhalten (0.4 g). Die schwach rotbraunen Krystalle sind in heißem Wasser leicht löslich. Beim Abkühlen erhält man weiße Krystalle, die bei 162° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, unlöslich in Äther. Der Körper ist das Sulfat des Umlagerungsproduktes. Man löst die Krystalle in heißem Wasser und setzt Natriumacetat zu. Die entstandene weiße Fällung wird in Äther gelöst, dieser mit Chlorcalcium getrocknet und trocknes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Dabei fällt ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus, der bei 180° schmilzt.

Durch wiederholtes Umfällen aus Alkohol mit Äther erhält man weiße Nadeln, die bei 187—190° schmelzen. Die Krystalle sind in Wasser leicht löslich. Der Körper läßt sich diazotieren und kuppelt mit β -Naphthol. Es entsteht dabei ein schöner, dunkelroter Farbstoff, der nicht weiter untersucht werden konnte. Die Krystalle vom Schmp. 187—190° sind das Chlorhydrat der Verbindung IV.

¹⁾ 1—2 ccm der Lösung werden mit Äther überschichtet, mit je einem Tropfen Eisenchlorid und Natriumnitrit versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Anwesendes Hydroxylamin zeigt sich durch das rote ätherlösliche Nitrosohydroxylamin-Eisensalz an.

0.1612 g Sbst.: 0.1215 g BaSO₄. — 0.1419 g Sbst.: 0.1017 g BaSO₄. —
0.1980 g Sbst.: 8.15 ccm N (20°, 764 mm).

C₁₃H₁₄O₄.NSCl. Ber. S 10.16, N 4.45.

Gef. » 10.35, 10.18, » 4.75.

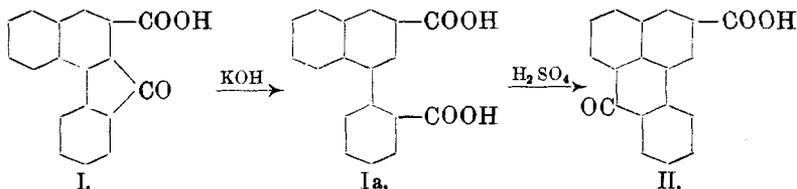
Hrn. Dr. O. Tropowitz, der uns die Mittel zur Ausführung der Arbeit zur Verfügung stellte, sagen wir an dieser Stelle den besten Dank.

121. Alfred Schaarschmidt und Johann Herzenberg: Über Umlagerungsreaktionen in der Anthrachinon-Fluorenon- Reihe.

[Aus dem Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 27. März 1918.)

Wie der Eine von uns vor einiger Zeit¹⁾ mitgeteilt hat, läßt sich das Fluorenon-Derivat der Formel I leicht umlagern in das Benzanthron-Derivat der Formel II nach folgendem Schema:



Es wurde nun versucht, die Reaktion auf ein ähnlich konstituiertes Anthrachinon-fluorenon zu übertragen, um auf diese Weise zu neuen hochmolekularen, sonst nicht zugänglichen Ketonen zu gelangen. Zu diesem Behufe wurde das ebenfalls noch unbekannte Fluorenon der Formel IV aus 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure nach dem Schema der Formeln III → IIIa → b → IV dargestellt. Daß diese Umsetzung zum Anthrachinon-2.1-fluorenon führen würde, war nicht ohne weiteres vorauszusehen, da bekanntlich die 1-Diazoniumverbindungen des Anthrachinons, welche in 2-Stellung substituiert sind, sehr leicht Dianthrachinonyl, bezw. Substitutionsprodukte desselben, liefern²⁾. Das Anthrachinon-2.1-fluorenon wurde jedoch in recht guter Ausbeute erhalten.

¹⁾ Schaarschmidt, B. 50, 249 [1917].

²⁾ Vergl. die Überführung von 1-Amino-2-methyl-anthrachinon in 2.2'-Dimethyl-1.1'-dianthrachinonyl, D. R.-P. 184495 (B. A. S. F.). R. Scholl, B. 40, 1697 [1907].