

0.0930 g Sbst.: 0.1239 g AgBr.

$C_{12}H_{13}O_2N_3Br_4$ . Ber. Br 56.42. Gef. Br 56.7.

Löst man das Bromid in Aceton, so geht alles rasch in Lösung. Nach etwa einer Minute beginnt die Krystallisation eines neuen Körpers, der schließlich das ganze Gefäß breiig erfüllt, wasserlöslich ist und auf Zusatz von Natronlauge einen gelben Niederschlag ausfallen läßt, der sich in Säuren wieder farblos löst. Eine ähnliche Verbindung entsteht auch beim Oxydieren des Nitrobenzolazo-dimethylbutadiens mit konzentrierter  $HNO_3$  in Eisessig. Sie ist ebenfalls wasserlöslich und gibt mit  $NaOH$  einen gelben Niederschlag.

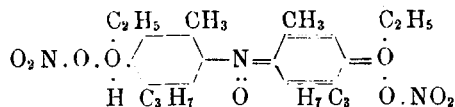
#### 164. Kurt H. Meyer und Hans Gottlieb-Billroth: Über die Einwirkung der Salpetersäure auf Phenol-äther.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. Juli 1919.)

Bereits im Jahre 1850 beobachtete Cahours<sup>1)</sup>, daß bei der Nitrierung des Anisols mit Salpetersäure eine tief blauschwarze Farbe auftritt. Die Beobachtung wurde von Brunck<sup>2)</sup> später bestätigt, der gleichzeitig feststellte, daß die Reaktionsprodukte der Hauptsache nach *o*- und *p*-Nitro-anisol sind. Im Zusammenhang mit den Arbeiten des einen von uns über die Reaktionsfähigkeit der Phenole und der Phenol-äther untersuchten wir in qualitativen Versuchen die Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol-äther und beobachteten nicht nur beim Anisol, sondern auch bei den meisten anderen Phenol-äthern das Auftreten intensiver roter, blauer oder grüner Farben. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die Körper, die diese Farben hervorbringen und die von den gewöhnlichen Nitroverbindungen verschieden sind und anscheinend einer besonderen Klasse angehören, zu isolieren und zu untersuchen.

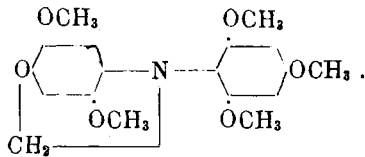
Bei zwei komplizierten Phenol-äthern sind bereits durch Einwirkung von Salpetersäure tief farbige Verbindungen in fester Form erhalten worden. Decker und Solonina<sup>3)</sup> erhielten aus Thymol-äthyläther mit Eisessig-Salpetersäure eine tiefblaue Verbindung, der sie die Formel eines zweifachen Oxoniumnitrates beilegen:



<sup>1)</sup> A. 74, 299 [1850]. <sup>2)</sup> Z. 1867, 204. <sup>3)</sup> B. 35, 3217 [1902].

Sie konnten das Farbsalz nicht durch Krystallisieren reinigen, sondern untersuchten das Rohprodukt. Durch Reduktion erhielten sie eine farblose Verbindung, die sie als Dithymolamin-diäthyläther ansprechen. Einen sicheren Konstitutionsnachweis geben sie jedoch nicht.

Ferner stellten Jobst und Hesse<sup>1)</sup> vor 40 Jahren einen tiefblauen Stoff aus Phloroglucin-trimethyläther und Salpetersäure her, »Hexamethyl-dinitro-diphloroglucin«<sup>2)</sup>, den sie nicht analysenrein gewinnen konnten. Der Körper wurde später von Will<sup>3)</sup>, zuletzt von Mannich<sup>4)</sup> untersucht. Er konnte ihn zu einer farblosen Base reduzieren, in der er das Hexamethoxy-diphenylamin vermutet. Den blauen Körper faßt er als das Salz folgender Base auf:



Er weicht also in seiner Formulierung von der Ansicht Deckers und Soloninas erheblich ab. Die Arbeit von Mannich ist die letzte, die sich mit den Farbsalzen aus Phenol-äthern beschäftigt.

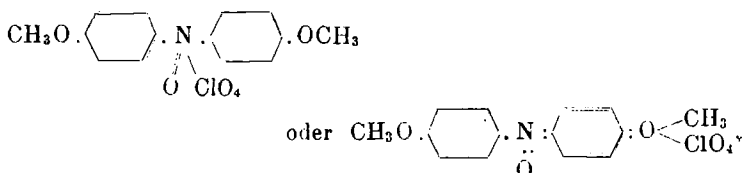
Durch folgende Methode ist es uns nun gelungen, gut krystallisierte, haltbare und durch Umkrystallisieren leicht zu reinigende Farbsalze aus den meisten Phenol-äthern zu erhalten: Wir nitrieren in Eisessig-Salpetersäure, verdünnen mit viel Eiswasser, wobei sich die wasserunlöslichen Produkte als Öl oder Sirup abscheiden, und filtrieren schnell in wäßrige Überchlorsäure hinein. Es fallen dann sofort die fast reinen, tieffarbigen Krystalle der entsprechenden Perchlorate aus. Aus Anisol und Phenetol erhielten wir tiefviolette Nadeln mit starkem grünem Oberflächenglanz. Die Farbe der Lösungen ist tiefviolett. *o*-Kresol-methyläther gibt ein grünblaues, *m*-Kresol-methyläther ein grünes Salz, während aus *p*-Kresol-methyläther kein Salz erhalten werden konnte. 1.3.5-Xylenol-methyläther gibt in erheblich besserer Ausbeute als Anisol ein braunes, sich mit grüner Farbe lösendes Perchlorat; es scheint, daß die Methylgruppen in *m*-Stellung die Bildung dieser Farbsalze erleichtern. Am besten und frei von Nitroprodukten erhält man Farbsalze beim Resorcin-dimethyl- und -diäthyläther, ferner aus den Äthern des Orcins. Sie sind tiefgrün gefärbt.

<sup>1)</sup> A. 199, 47 [1879]. <sup>2)</sup> A. 276, 338 [1893]. <sup>3)</sup> B. 21, 603 [1888].

<sup>4)</sup> Ar. 272, 501 [1904].

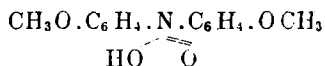
Die *meta*-ständige Methoxylgruppe begünstigt die Reaktion also in noch höherem Grade als die Methylgruppe. Diese Verhältnisse sind ähnlich wie bei der Kupplungsreaktion der Phenol-äther mit Diazoverbindungen, bei der auch *meta*-ständige Methylgruppen förderlich sind und hierin von Methoxylgruppen noch weit übertroffen werden. Aus Phloroglucin-trimethyläther erhielten wir ein blaues Salz, das offenbar dem Mannichschen Nitrat entspricht. All diese Salze sind durch ganz prachtvolle Farbe ihrer Lösungen ausgezeichnet. Durch Reduktionsmittel, z. B. Jodnatrium in verdünntem Eisessig, Zinnchlorür, schwellige Säure, werden sie in saurer Lösung glatt zu den entsprechenden Diphenylaminen reduziert, wobei, wie genaue jodometrische Titrationen ergaben, stets vier Atome Wasserstoff verbraucht werden.

Aus dem Perchlorat aus nitriertem Anisol erhielten wir so das Dianisylamin, das wir mit auf anderem Wege gewonnenen Di-*p*-anisylamin identifizierten. Hieraus und aus der Elementaranalyse ( $C_{14}H_{14}NO_2ClO_4$  für das Salz aus Anisol) ergeben sich zwei Möglichkeiten für die Konstitution der Farbsalze:



wobei wir unbedingt der Formel II, die der Deckerschen Formulierung entspricht, wegen der tiefen Farbe den Vorzug geben.

Es sind chinoiden Oxoniumsalze, die sich von einer noch unbekanntem Pseudobase, dem *N*-Di-*p*-anisylhydroxylamin-*N*-oxyd ableiten:

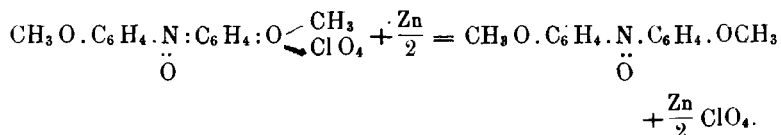


Diese Verbindung ist als dasjenige Derivat der Salpetersäure aufzufassen, das der Diphenylarsinsäure entspricht. Trotz vieler Versuche ist es uns nicht gelungen, die freie Verbindung oder Alkalisalze derselben zu erhalten. Vielmehr tritt bei dem Versuche, zunächst die Oxoniumbase in Freiheit zu setzen und aus ihr die Dianisylsalpetersäure zu gewinnen, eine sehr merkwürdige Reaktion ein, die wir an dem chinoiden Perchlorat des Dianisylhydroxylamin-oxyds näher verfolgt haben. Es bildet sich beim Behandeln des Perchlorats mit trockenem Alkali in Aceton, beim Lösen in Pyridin usw. aus einem Teil, wahrscheinlich der Hälfte, eine Verbindung mit vierwertigem Stickstoff, das Dianisylstickstoffoxyd.

Es gehört zu den noch wenig bekannten aromatischen Derivaten des Stickstoffdioxyds, deren Grundkörper, das Diphenyl-stickstoffoxyd,  $(C_6H_5)_2NO$ , von Wieland und Offenbächer<sup>1)</sup> durch Oxydation des Diphenyl-hydroxylamins erhalten worden ist.

Das Dianisyl-stickstoffoxyd ist ein prächtig krystallisierter Körper, der äußerlich gestampftem Kupfer (Naturkupfer C) ähnlich ist. Seine Konstitution, insbesondere die Vierwertigkeit des Stickstoffs, ließ sich durch Analyse, Molegewichtsbestimmung und vor allem durch quantitative Titration mit Sicherheit festlegen. Der Körper ist wesentlich beständiger als das Diphenyl-stickstoffoxyd. Er unterscheidet sich von ihm durch das Fehlen eines Bandenspektrums im sichtbaren Teil, vielmehr zeigt er Absorption des Blau, anscheinend ein verwaschtes Band im Blauviolett.

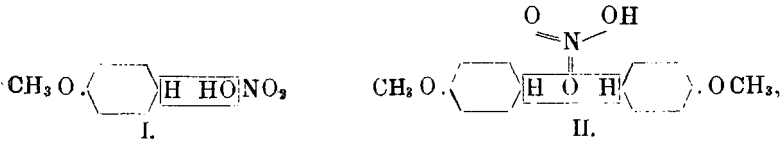
Der gleiche Körper entsteht in durchsichtiger Reaktion auch aus dem Perchlorat mit Jodnatrium in Aceton, wobei die Reduktion des Hydroxylamin-oxyds beim Dianisyl-stickstoffoxyd stehen bleibt, ferner beim Schütteln der Acetonlösung des Farbsalzes mit Zinkstaub:



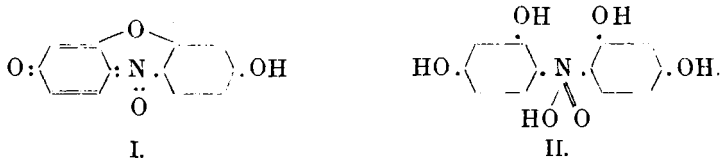
Es können somit aromatische Derivate des Stickstoffdioxyds nicht nur durch Oxydation der Stufe des arylsubstituierten Hydroxylamins, sondern auch durch Reduktion der substituierten Salpetersäure entstehen. Gegen Mineralsäuren verhält sich das Dianisyl-stickstoffoxyd sehr merkwürdig: Es gibt die Farbsalze der Hydroxylamin-oxyd-Reihe zurück, indem sich anscheinend unter Disproportionierung ein Teil hierzu oxydiert, der andere reduziert. In glatter Reaktion entstehen die Farbsalze durch Oxydation mit Brom. Wir haben die Versuche auch auf andere Phenol-äther ausgedehnt und fanden, daß bei manchen Äthern jede Farbreaktion ausbleibt und daß nur Nitroverbindungen entstehen. Es bilden sich keine Farbsalze bei der Nitrierung von Brenzcatechin-dimethyläther, ebensowenig bei Hydrochinon-dimethyläther, der in glatter Reaktion nur das Mononitroderivat gab. Pyrogallol-trimethyläther gab auch kein Farbsalz, ebensowenig  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtholäther. Auch das Thio-anisol gab keine Spur einer Farbreaktion.

Offenbar konkurrieren bei der Einwirkung der Salpetersäure zwei Reaktionen miteinander, die Nitrierung (I) und die Bildung von Derivaten der Diphenyl-salpetersäure (Diphenylhydroxylamin-oxyd) (II):

<sup>1)</sup> B. 47, 2111 [1914].



und je nach der Konstitution des Äthers, wohl auch nach den Bedingungen der Nitrierung, überwiegt die eine oder andere Reaktion. Die Phenol-äther unterscheiden sich somit in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure durchaus von den übrigen aromatischen Verbindungen, bei denen die Bildung von Derivaten der Diphenyl-salpetersäure bis jetzt nicht gefunden worden ist. Nur beim Resorcin ist eine ähnliche Reaktion bereits bekannt: Weselsky und Benedikt<sup>1)</sup> erhielten bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Resorcin einen roten Körper, das »Diazo-resorcin«, später »Resazurin« genannt, dessen Konstitution von Nietzki<sup>2)</sup> aufgeklärt wurde. Es ist ein Chinon-aniloxyd (I.), das ganz den chinoiden Oxoniumsalzen aus Phenol-äthern analog ist. Es läßt sich auffassen als das Anhydrid des unbekannteren Tetraoxy-diphenylhydroxylamin-N-oxyds (II.):



Die merkwürdige Reaktion findet sich also bei Phenol-äthern und bei einem freien Phenol, eine Tatsache, die ganz in Einklang steht mit früheren Arbeiten des einen von uns, in denen gezeigt ist, daß Phenole und Phenol-äther sich in ihrem chemischen Verhalten sehr nahe stehen. Weitere Untersuchungen werden lehren, ob sich die gleiche Reaktion auch bei anderen freien Phenolen auffinden läßt.

#### Versuche.

Chinoides Perchlorat des Di-*p*-anisylhydroxylamin-N-oxyds,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{ClO}_4 \end{matrix}$ .

5 ccm Anisol werden in 15 ccm Eisessig gelöst, 5 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt und auf 25° abgekühlt. Man fügt tropfenweise im Laufe von 20 Minuten 2.5 ccm farblose konzentrierte Salpetersäure (spez. Gew. 1.35) hinzu und hält die Temperatur sorgfältig zwischen 25° und 30°. Die tiefrotviolette Lösung wird gut ab-

<sup>1)</sup> A. 162, 278 [1872].    <sup>2)</sup> B. 22, 3020 [1883].

gekühlt, unter Rühren in 200 ccm Eiswasser gegossen und sofort möglichst schnell durch ein bereitgestelltes großes Faltenfilter in 50 ccm 20-proz. Überchlorsäure hineinfltriert. Die letzten auf dem Filter bleibenden Lösungsmengen — etwa 20 ccm — die schon nicht mehr die intensive violette Farbe des reinen Farbsalzes haben, verwirft man. Aus dem Filtrat scheiden sich sofort die kupferglänzenden Nadeln des Perchlorats ab, die nach gutem Abkühlen abgesaugt werden. Man erhält 700 mg vakuumtrocknes Salz. Zum Umkrystallisieren löst man in 2 ccm reinem Aceton, das auf etwa 30° erwärmt wird, fügt langsam 20 ccm Ligroin zu, kühlt gut und erhält so rotbraune, kupferglänzende Nadeln. Durch Lösen in Acetylentetrachlorid und langsames Fällen mit Benzol erhält man Nadeln mit starkem grünem Oberflächenglanz. Zersetzung bei 155°. Ziemlich löslich in konzentrierter Salzsäure mit violetter Farbe, leicht löslich in Acetylentetrachlorid, Aceton und Chloroform, weniger löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Gasolin. Die Farbe der Lösungen ist in dicker Schicht rot, in dünner Schicht oder großer Verdünnung rein blau.

Das Salz enthält ebenso wie die später beschriebenen Perchlorate Krystallwasser und zwar den Analysen nach  $\frac{1}{2}$  Mol. Da zu diesen Analysen ein zwei Tage im Vakuum getrocknetes Präparat verwandt wurde, halten wir es für möglich, daß das Salz in Wirklichkeit ebenso wie die anderen Perchlorate ein Mol enthält, das von der zur Analyse verwandten Substanz bereits teilweise im Vakuum abgegeben worden war. Zur vollständigen Entfernung des Wassers wurde im Vakuum bei 50° zwei Tage getrocknet.

Analyse des zweimal umkrystallisierten, zwei Tage im Vakuum getrockneten Salzes:

0.1148 g Sbst.: 0.2057 g CO<sub>2</sub>, 0.0436 g H<sub>2</sub>O. — 0.0948 g Sbst.: 0.1651 g CO<sub>2</sub>, 0.0362 g H<sub>2</sub>O. — 0.1478 g Sbst.: 0.0578 g AgCl.

C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub> NCl + H <sub>2</sub> O.	Ber. C 46.46,	H 4.46,	Cl 9.81.
C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub> NCl + $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O.	» » 47.64,	» 4.29,	» 10.05.
	Gef. » 47.75, 47.4,	» 4.15, 4.29,	» 9.6.

Analyse des bei 50° im Vakuum getrockneten Salzes:

0.1982 g Sbst.: 0.3530 g CO<sub>2</sub>, 0.0776 g H<sub>2</sub>O. — 0.2092 g Sbst.: 0.3735 g CO<sub>2</sub>, 0.0762 g H<sub>2</sub>O. — 0.1414 g Sbst.: 4.90 ccm N (19.8°, 719 mm). — 0.2202 g Sbst.: 0.0968 g AgCl. — 0.2294 g Sbst.: 0.3062 g AgJ (nach Zeisel).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>NCl.

Ber. C 48.89,	H 4.11,	N 4.08,	Cl 10.32,	CH <sub>2</sub> O 18.05.
Gef. » 48.56, 48.68,	» 4.38, 4.08,	» 3.82,	» 10.87,	» 17.63.

## Titration des Farbsalzes mit Zinnchlorür.

Es wurde mit einer wäßrigen  $\frac{1}{50}$ -Zinnchlorürlösung das in 50 ccm Eisessig + 20 ccm konz. HCl gelöste Salz bis zur Entfärbung titriert. Bei langsamem Titrieren erhält man niedrige Werte, was auf die Zersetzung des Salzes zurückzuführen ist.

0.1294 g verbr. 75.3 ccm  $\frac{1}{50}$ -SnCl<sub>2</sub>, entsprechend 3.6 At. H.

0.0926 g » 48.6 »  $\frac{1}{50}$ -SnCl<sub>2</sub>, » 3.8 » •

## Jodometrische Titration.

Ganz genau läßt sich der Oxydationswert des Salzes durch jodometrische Titration bei Ausschluß der zersetzend wirkenden Salzsäure bestimmen. Das Farbsalz in 50 ccm Eisessig gelöst und mit 2 g Jodnatrium in 10 ccm Wasser versetzt macht sofort Jod frei, das mit  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat titriert wird. Am Schluß der Titration wird stark mit Wasser verdünnt und Stärke hinzugefügt.

0.0958 g Sbst.: 10.91 ccm  $\frac{1}{10}$  Th., entsprechend 4.11 Aqu. H.<sup>1)</sup>

0.1860 g » 21.05 » • » » 4.09 » »

0.1845 g » 21.08 » » » » 4.13 » »

Reduktion zum Di-*p*-anisylamin.

0.3 g Perchlorat wurden in Aceton gelöst, mit so viel Jodnatrium versetzt, bis die Farbe des Perchlorats verschwunden war und wäßrige schwellige Säure unter Kühlung hinzugefügt. Es schieden sich sofort die flimmernden Blättchen des Dianisylamins aus, die, aus Methylalkohol umkrystallisiert, den Schmp. 99° zeigten. Ausbeute: 0.02 g umkrystallisiertes Produkt.

Man kann auch unter Umgehung des Perchlorates direkt aus dem Nitriergemisch das Dianisylamin herstellen, indem man wie bei Herstellung des Perchlorates verfährt, aber nicht in Überchlorsäure-, sondern in 50 ccm konz. Natriumbisulfid-Lösung hineinfltriert, ausäthert und den Ätherrückstand aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 101—102°. Mischprobe mit reinem Dianisylamin Schmp. 102°.

Di-*p*-anisyl-stickstoffoxyd, CH<sub>2</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N(:O).C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OCH<sub>3</sub>.

Löst man das Perchlorat in einem neutralen Mittel (Aceton oder Chloroform) und schüttelt mit Kaliumcarbonat oder gepulvertem Atzkali, so schlägt die Farbe in rotbraun um, und beim Eindampfen oder Fällen mit Wasser bezw. Petroläther krystallisieren die kupferglänzenden, prachtvoll schimmernden Blättchen des Dianisylstickstoffoxyds aus. Man kann es ferner darstellen durch Einwirkung von JNa in Aceton auf das in Aceton gelöste Perchlorat oder durch Schütteln der Acetonlösung mit Zinkstaub, Abfiltrieren und Fällen

<sup>1)</sup> Auf krystallwasser-haltiges Salz berechnet.

mit Wasser. Am bequemsten trägt man 1 g Perchlorat allmählich unter Köhlen in 8 ccm Pyridin ein; die Farbe schlägt schnell um, und durch allmählichen Wasserzusatz krystallisieren 0.22 g Dianisylstickstoffoxyd aus, die aus Methylalkohol-Wasser oder aus Essigester umkrystallisiert werden.

Kupferglänzende Nadelchen oder Plättchen, etwas heller als Naturkupfer C aussehend, in fein krystallinischem Zustand dunkel goldgelb. Der Körper sintert bei 120°, dann tritt allmählich Verfärbung ein, bei 150° Zersetzen und Schmelzen. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Acetylen-tetrachlorid, Essigester; weniger löslich in Methylalkohol, schwer löslich in Äther, Benzol, unlöslich in Wasser und Alkalilauge.

0.1364 g Sbst. (aus Aceton mit festem KOH bereitet, zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert): 0.3444 g CO<sub>2</sub>, 0.0760 g H<sub>2</sub>O. — 0.1032 g Sbst. (mit Pyridin aus dreimal umkrystallisiertem Perchlorat): 0.2591 g CO<sub>2</sub>, 0.0555 g H<sub>2</sub>O. — 0.0946 g Sbst.: 5.4 ccm N (22.5°, 719.5 mm). — 0.0688 g Sbst.: 0.1302 g AgJ (nach Zeisel)

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 68.82, H 5.78, N 5.74, CH<sub>3</sub>O 25.41.  
Gef. » 68.85, 63.46, » 6.23, 6.01, » 6.2, » 25.00.

Molekulargewichts-Bestimmung in gefrierendem Bromoform:

0.2069 g Sbst. in 50.97 g Bromoform (K 144) 0.234°.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N. Mol.-Gew. Ber 244.1. Gef 249.8.

#### Bestimmung des Oxydationswertes durch Titration.

Verwendet wurde zweimal aus Essigester umkrystallisierte Substanz. Sie wurde in 50 ccm Eisessig gelöst und sofort 2 g NaJ in 10 ccm Wasser zugefügt. Dann wurde mit  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat titriert, am Ende der Titration mit Wasser stark verdünnt und Stärke zugefügt.

0.0912 g Sbst.: 11.55 ccm  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat, entsprechend 3.09 Äqu. H,  
0.1292 » » 15.90 » » » 3.00 » »  
0.1359 » » 16.75 » » » 3.01 » ».

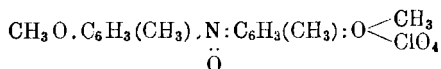
Das Dianisylstickstoffoxyd färbt sich mit Bromdampf sofort tiefdunkel, der entstandene Körper löst sich mit der charakteristischen Farbe der Dianisylhydroxylamin-oxydsalze in Chloroform. Die gleiche Färbung tritt auch sofort bei Einwirkung von Brom auf die Chloroformlösung auf, bei vorsichtigem Abdampfen des Chloroforms hinterbleiben die tiefvioletten Krystalle des chinoiden Bromids. Konz. Säuren führen ebenfalls die Bildung des Farbsalzes herbei. Mit Phenylhydrazin in Chloroform tritt sofort Gasentwicklung unter starker Aufhellung der Farbe auf, und eine farblose Verbindung krystallisiert aus. Phenylmagnesiumbromid in Äther gibt mit Dianisylstickstoffoxyd eine dunkelviolette Verbindung, die sofort ausfällt.



## Einwirkung von Salpetersäure auf Phenetol.

Phenetol gibt beim Nitrieren in Eisessig-Salpetersäure bei 28° ganz ähnliche Reaktionen wie Anisol. Aus 5 ccm Phenetol wurden 0.35 g eines Perchlorats von violettbrauner Farbe erhalten. (Zersetzungspunkt des Rohprodukts bei 114°, nach vorherigem Sintern bei 95°.) Es löst sich mit blavioletter Farbe in Aceton usw. Durch Eintragen in gekühltes Pyridin und Fällern mit Wasser wird ein goldgelb- bis kupferfarbiger krystallisierter Stoff erhalten, der in allen Reaktionen dem Dianisyl-stickstoffoxyd ähnlich ist und offenbar das Di-*p*-phenetyl-stickstoffoxyd,  $C_2H_5O.C_6H_4.N(:O).C_6H_4.OC_2H_5$ , ist.

Chinoides Perchlorat des 2.2'-Dimethyl-  
dianisylhydroxylamin-*N*-oxyds,



Das Perchlorat wird durch Nitrieren von *m*-Kresol-methyläther genau wie die entsprechende Verbindung aus Anisol dargestellt. Die dem rohen Perchlorat anhaftenden Verunreinigungen können durch mehrfaches Durchkneten mit Petroläther entfernt werden. Ausbeute 0.6 g aus 5 ccm *m*-Kresol-methyläther. Dunkle Nadelchen mit grünem Oberflächenglanz. Lösungen rotviolett, Löslichkeitsverhältnisse wie bei der Verbindung aus Anisol. Zersetzungspunkt 142°. Die Substanz ließ sich im Vakuum nicht bei 60° zur Konstanz trocknen, da dabei Explosion eintrat. Analyse des bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrockneten Salzes:

0.1144 g Sbst.: 0.2081 g CO, 0.0491 g H<sub>2</sub>O.

$C_{16}H_{18}O_7NCl + H_2O$ . Ber. C 49.27, H 5.17.

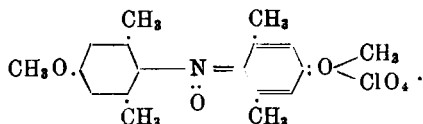
Gef. » 49.60, » 4.80.

Einwirkung von Eisessig-Salpetersäure auf  
*o*- und *p*-Kresol-methyläther.

5 ccm *o*-Kresol-methyläther wurden in 35 ccm Eisessig gelöst und mit 2 ccm konz. Schwefelsäure vermischt. Die Nitrierung wurde bei 25–30° mit 2.5 ccm konz. roher Salpetersäure durchgeführt. Das Nitriergemisch, das hier grünlichblau ist, wurde wie beim chinoiden Perchlorat des Dianisylhydroxylamin-oxyds weiter behandelt. Die Ausbeute an dem kupferglänzend ausfallenden Perchlorat war so minimal, daß die weitere Untersuchung dieses Stoffes unterblieb.

*p*-Kresol-methyläther gibt bei gewöhnlicher Temperatur mit konz. HNO<sub>3</sub> keine Farberscheinung; bei Gegenwart von etwas konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aber tritt eine schwachrote Farbe auf. Ein Farbsalz wurde nicht erhalten.

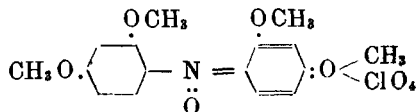
Chinoides Perchlorat des 2.2'.6.6'-Tetramethyl-4.4'-dimethoxydiphenylhydroxylamin-*N*-oxyds,



5 ccm 1.3.5-Xylenol-methyläther wurden mit 15 ccm Eisessig und 2 ccm konz. Schwefelsäure vermischt und bei 20° 2.5 ccm farblose konz. Salpetersäure tropfenweise zugesetzt. Das Nitriergemisch ist zunächst rein grün und wird beim Wachsen der Konzentration bläulich grün. Die weitere Behandlung erfolgte wie beim chinoiden Perchlorat des Dianisyl-hydroxylamin-oxyds.

Ausbeute 1.2 g dunkelbraunes Perchlorat; sehr löslich mit bläulichgrüner Farbe in Acetylen-tetrachlorid.

Chinoides Perchlorat des 2.4.2'.4'-Tetramethoxydiphenylhydroxylamin-*N*-oxyds,



Zu 5 ccm Resorcin-dimethyläther in 15 ccm Eisessig werden zwischen 5° und 10° langsam 2 1/2 ccm konz. farbloser Salpetersäure gefügt, wobei die Lösung sich tiefgrün färbt. Dann wird in 60 ccm Eiswasser gegossen und in 50 ccm 20-proz. Überchlorsäure-Lösung hineinfiltriert. Es scheiden sich 3 g violettbraunes, kupferglänzendes Salz aus, das aus Aceton umkrystallisiert wird; leicht löslich mit tiefgrüner Farbe in Chloroform, Acetylen-tetrachlorid, Aceton; schwer löslich in Wasser, Benzol, Äther, fast unlöslich in Petroläther. Zersetzungspunkt 178°. Das Salz enthält ein Mol. Krystallwasser, das es im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam abgibt.

Löst man das Salz in Aceton und schüttelt mit gepulvertem Ätzkali, so schlägt die Farbe in rot um, aber durch Eindampfen oder Zusatz von Wasser können keine krystallisierten Körper gewonnen werden. Auf Zusatz von Mineralsäuren nimmt die rote Lösung wieder die tiefgrüne Farbe des chinoiden Salzes an.

Vakuumtrockne Substanz:

0.1827 g Sbst.: 0.3018 g CO<sub>2</sub>, 0.0782 g H<sub>2</sub>O. — 0.2984 g Sbst.: 9.8 ccm N (26°, 725 mm). — 0.2506 g Sbst.: 0.0832 g AgCl. — 0.1368 g Sbst.: 0.3021 g AgJ (nach Zeisel).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>NCl + H<sub>2</sub>O. Ber. C 45.55, H 4.78, N 3.32, Cl 8.41, CH<sub>3</sub>O 29.43.  
Gef. » 45.05, » 4.83, » 3.57, » 8.21, » 29.18.

Substanz im Vakuum bei 50° drei Tage getrocknet:

0.1346 g Sbst.: 0.2350 g CO<sub>2</sub>, 0.0572 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>NCl. Ber. C 47.57, H 4.50.

Gef. » 47.61, » 4.76.

### Reduktion.

Beim Behandeln der tiefgrünen Lösungen des Salzes mit Reduktionsmitteln tritt nach Zusatz von 2 Äquivalent H eine rein kornblumenblaue Farbe auf; bei weiterem Zusatz tritt Entfärbung ein, die bei Zusatz von 4 H vollständig ist. Zur quantitativen Bestimmung wurde in Eisessig gelöst und mit  $\frac{1}{10}$ -Zinnchlorür bis zur Entfärbung titriert.

0.0860 g Sbst.: 7.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -SnCl<sub>2</sub>, entsprechend 3.8 Äquivalent H.

Die blaue Farbe ist offenbar auf die intermediäre Bildung einer Zwischenstufe zurückzuführen, nämlich des chinoiden Oxoniumsalzes des Tetramethoxy-diphenylhydroxylamins. Die gleichen Farbsalze lassen sich durch Oxydation des Tetramethoxy-diphenylamins erhalten.

### Chinoides Perchlorat des 2.4.2'.4'-Tetraäthoxy-diphenylhydroxylamin-*N*-oxyds.

In analoger Weise aus Resorcin-diäthyläther gewonnen. Aus Aceton krystallisiert es in tiefdunkelgrün schimmernden Krystallnadeln. Zersetzungspunkt 131°. Das Salz gibt, wie die Analyse zeigt, das Krystallwasser bereits bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum ab.

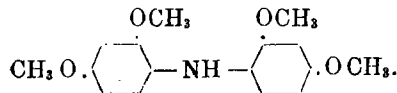
Vakuumtrockne Substanz:

0.1646 g Sbst.: 0.3153 g CO<sub>2</sub>, 0.0873 g H<sub>2</sub>O. — 0.2780 g Sbst.: 7.7 ccm N (20°, 711 mm). — 0.1930 g Sbst.: 0.0556 g AgCl.

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub>NCl. Ber. C 52.20, H 5.70, N 3.05, Cl 7.71.

Gef. » 52.24, » 6.07, » 3.02, » 7.12.

### 2.4.2'.4'-Tetramethoxy-diphenylamin,



Die wie bei Darstellung des Perchlorates erhaltene tiefgrüne Lösung aus Resorcin-dimethyläther, Eisessig und Salpetersäure wird mit viel Eis versetzt, auf das dreifache Volum mit Wasser verdünnt und mit einem Gemisch gleicher Teile wäßriger schwelliger Säure und konz. Natriumbisulfid-Lauge bis zur Entfärbung versetzt, unter Eiszusatz ammoniakalisch gemacht und ausgeäthert. Der krystallisierte Ätherrückstand wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Farblose große Krystalle, Schmp. 71°. Ausbeute 2—3 g aus 5 g Resorcin-dimethyläther. Mit konz. Schwefelsäure färbt sich das Amin blau,

durch Oxydationsmittel in Lösung tritt ebenfalls blaue Farbe auf, mit Brom in Chloroform wird ein blaues Salz gefällt. Ein gut krystallisiertes hellblaues Perchlorat läßt sich erhalten, wenn man das Amin in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid oxydiert, mit Eiswasser verdünnt und Überchlorsäure zufügt.

0.2562 g Sbst.: 0.6219 g CO<sub>2</sub>, 0.1537 g H<sub>2</sub>O. — 0.1323 g Sbst.: 5.9 ccm N (20°, 711 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 66.40, H 6.62, N 4.84.

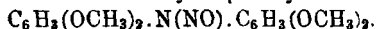
Gef. » 66.19, » 6.80, » 4.86.

Molekulargewichts-Bestimmung in gefrierendem Benzol:

0.0968 g Sbst. in 17.45 g Benzol (K 50):  $d = 0.103^\circ$ . — 0.2481 g Sbst. in 17.45 g Benzol:  $d = 0.260^\circ$ .

Mol.-Gew. Ber. 289.2. Gef. 269, 273.

2.4.2'.4'-Tetramethoxy-diphenylnitrosamin,



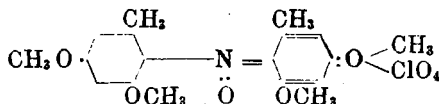
Das 2.4.2'.4'-Tetramethoxy-diphenylamin wird in Eisessig gelöst, etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit und etwas verdünnte Schwefelsäure zugefügt und mit Eiswasser verdünnt. Das farblose krystallinische Nitrosamin fällt sofort aus und wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 111°.

0.1937 g Sbst.: 0.4275 g CO<sub>2</sub>, 0.1033 g H<sub>2</sub>O. — 0.1044 g Sbst.: 8.2 ccm N (20°, 716 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 60.35, H 5.70, N 8.80.

Gef. » 60.18, » 5.97, » 8.62.

Chinoides Perchlorat des 2.2'-Dimethyl-4.6.4'.6'-tetramethoxy-diphenylhydroxylamin-*N*-oxyds,



Dargestellt aus Orcin-dimethyläther, (CH<sub>3</sub>)<sup>1</sup>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2,5</sup>, in der gleichen Weise wie die entsprechende Verbindung aus Resorcin-dimethyläther. Dunkelviolettbraune Nadeln, aus Aceton umkrystallisierbar. Zersetzungspunkt 121°. Löslichkeitsverhältnisse und Farbe der Lösung wie beim Derivate aus Resorcin-dimethyläther. Wird die Lösung in Aceton mit Kaliumcarbonat geschüttelt, so schlägt die Farbe in rot um, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine krystallisierte, rot-orange gefärbte Verbindung ab, vermutlich das Dimethyl-tetramethoxy-diphenylstickstoffoxyd.

0.2617 g Sbst.: 0.4628 g CO<sub>2</sub>, 0.1267 g H<sub>2</sub>O. — 0.1629 g Sbst.: 0.0539 g AgCl.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>NCl + H<sub>2</sub>O. Ber. C 48.04, H 5.38, Cl 8.19.

Gef. » 48.22, » 5.42, » 8.18.

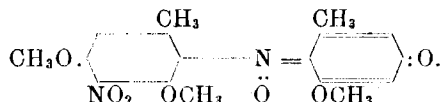
Titration mit Zinnchlorür in Eisessig.

0.1254 g Subst. verbrauchten 11 ccm  $\frac{1}{10}$ -SnCl<sub>2</sub>, entsprechend 3.96 Äqu. H.

Mit Orcin-diäthyläther wurde ein entsprechendes Farbsalz erhalten.

Verbindung C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>.

Läßt man das in Wasser gegossene Nitriergemisch aus Orcin-dimethyläther stehen, so scheidet sich ein roter, gut krystallisierter Körper obiger Formel aus. Ausbeute 2—2.5 g aus 5 g Orcin-dimethyläther. Wahrscheinlich liegt ein nitriertes Chinonanil-oxyd vor:



Der Körper verpufft beim Erhitzen, bei vorsichtigem Erhitzen zersetzt er sich bei 150°. Leicht löslich in Methylalkohol, Eisessig, Äthylalkohol, Chloroform, schwer in Äther und Gasolin. Aus Chloroform-Gasolin läßt er sich am besten umkrystallisieren. Konz. Salzsäure färbt ihn grün.

0.3080 g Subst.: 0.6345 g CO<sub>2</sub>, 0.1413 g H<sub>2</sub>O. — 0.0878 g Subst.: 5.95 ccm N (19°, 724 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 56.32, H 5.01, N 7.74.

Gef. » 56.18, » 5.13, » 7.55.

2.2'-Dimethyl-4.6.4'.6'-tetramethoxy-diphenylamin  
(Diorcinyllamin-tetramethyläther).

Dargestellt wie der Tetramethyläther des Diresorcyamins. Aus Methylalkohol in farblosen Krystallen vom Schmp. 106°. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit PbO<sub>2</sub> tritt Violettfärbung auf.

0.1327 g Subst.: 0.3300 g CO<sub>2</sub>, 0.0883 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 68.09, H 7.31.

Gef. » 67.81, » 7.45.

2.2'-Dimethyl-4.6.4'.6'-tetramethoxy-diphenylnitrosamin.

Aus der vorigen Verbindung mit Natriumnitrit in Eisessig. Aus Aceton-Wasser in farblosen Krystallen vom Schmp. 186°.

0.1298 g Subst.: 9.9 ccm N (20°, 716 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 8.09. Gef. N 8.37.

Chinoides Perchlorat des 2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethoxy-diphenylhydroxylamin-N-oxyds.

5 g Phloroglucin-trimethyläther wurden in 15 ccm Eisessig mit 2.5 ccm konz. Salpetersäure bei 5° nitriert, mit Wasser verdünnt und in Überchlorsäure hineinfiltriert. Sie ergeben 1.2 g blaues, gut krystallisiertes Perchlorat, das sich aus Aceton gut umkrystallisieren ließ.

Zersetzungspunkt 189°. Mit rein dunkelblauer Farbe ziemlich leicht löslich in Aceton, Eisessig und Pyridin. Die Pyridinlösung ist hier einige Zeit beständig, während bei den anderen Perchloraten bald Farbumschlag eintritt. Fast unlöslich in Äther, Benzol, Wasser. Löst man das Salz in Aceton und schüttelt mit gepulvertem Ätzkali, so schlägt die Farbe in rot um. Aus der Lösung, die beim Behandeln mit Säuren sofort die blaue Farbe regeneriert, ließ sich nichts Kristallinisches gewinnen.

Vakuumtrocknes Salz:

0.2258 g Sbst.: 0.3874 g CO<sub>2</sub>, 0.1004 g H<sub>2</sub>O. — 0.2756 g Sbst.: 0.0817 g AgCl.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>NCl. Ber. C 46.58, H 4.78, Cl 7.65.

Gef. » 46.78, » 4.98, » 7.33.

Titration mit Zinnchlorür in Eisessig:

0.2520 g Sbst. 21.2 ccm <sup>2</sup>/<sub>10</sub>-Zinnchlorür SnCl<sub>2</sub>, entsprechend 4.06 Äqu. H.

#### Einwirkung von Eisessig-Salpetersäure auf andere Phenol-äther.

Hydrochinon-dimethyläther gibt ohne jede tiefere Farberscheinung direkt den Nitrohydrochinon-dimethyläther, ebenso geben  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol-methyläther nur die Nitrokörper. Diphenyläther und Anthranol-methyläther gaben gar keine Farbreaktion. Brenzcatechin-dimethyläther gab eine rote, nicht tingierende Farbe, die durch Wasser zerstört wurde. Pyrogallol-trimethyläther gibt kein Farbsalz, sondern ein Dimethoxychinon neben Nitropyrogallol-trimethyläther, worin wir die Angaben Wills<sup>1)</sup> bestätigen können.

#### 165. Hj. Mandal: Alkylamino-chromiverbindungen.

##### IV. Verbindungen mit Methyl-, *n*-Butyl- und *i*-Amylamin.

(Eingegangen am 13. Mai 1919.)

In den früheren Mitteilungen wurde über Chloro-penta-äthylamino-<sup>2)</sup> und Chloro-penta-propylamino-chromisalze<sup>3)</sup> berichtet. In der vorliegenden Abhandlung sollen entsprechende Verbindungen mit Methyl-, *n*-Butyl- und *i*-Amylamin beschrieben werden; im Anschluß daran wird über einige Dichloro-tetra-alkylamino-chromisalze berichtet.

Das Ausgangsmaterial zu diesen Verbindungen, das Chloro-penta-alkylamino-chromchlorid, ist immer durch Einwirkung

<sup>1)</sup> B. 21, 612 [1888].    <sup>2)</sup> B. 49, 1307 [1916].    <sup>3)</sup> B. 52, 330 [1919].