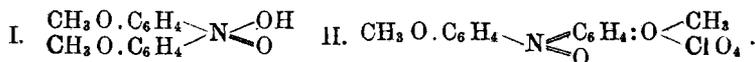


### 38. Kurt H. Meyer und Walter Reppe: Über die Reduktionsstufen von Arylderivaten der Salpetersäure.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Akademie der Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 18. November 1920.)

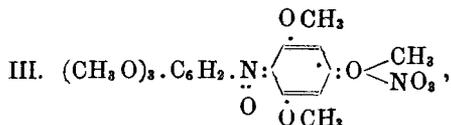
Die meisten Phenoläther geben bei der Behandlung mit Salpetersäure außer den Nitroverbindungen eigenartige tieffarbige Oxoniumsalze, die sich von der Salpetersäure durch Ersatz eines Sauerstoffatoms durch zwei Phenylgruppen (I.) und Umlagerung zu einem chinoiden Kern (II.) ableiten. Die freien *N*-Diaryl-hydroxylamin-*N*-oxyde (I.), die zur Salpetersäure in der gleichen Beziehung stehen wie die Diphenylarsinsäure zur Arsensäure, sind unbekannt und nur in Form der chinoiden Salze (II.) existenzfähig.



Wie nun K. H. Meyer und Gottlieb-Billroth<sup>1)</sup> gefunden haben, gehen diese Verbindungen durch gemäßigte Reduktion in die aromatischen Analoga des Stickstoffdioxyds, z. B. das Dianisylstickstoff-oxyd,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{:O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ , über, durch völlige Reduktion in die entsprechenden Amine; aus den Diarylstickstoffoxyden lassen sie sich wieder durch Oxydation zurückgewinnen.

Wir haben nun die einzelnen Reduktionsstufen in ihren gegenseitigen Übergängen näher betrachtet und im Zusammenhang damit auch den Zerfall der freien *N*-Diaryl-hydroxylamin-*N*-oxyde untersucht.

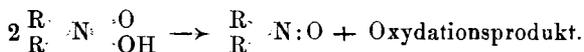
Behandelt man die Farbsalze in wäßriger Lösung mit Laugen oder in Chloroform-Lösung mit trockenem Alkali, so schlägt die tiefdunkle Farbe in ein helles Rot um; die Geschwindigkeit dieses Umschlags ist abhängig von den Substituenten am Phenolkern. Das blaue Salz aus Phloroglucin-trimethyläther (III.) behält z. B. in wäßriger Lösung bei Zusatz von Bicarbonat längere Zeit seine tiefblaue



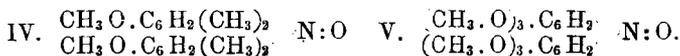
Farbe; bei der gleichen Behandlung verfärbt sich das Salz aus Anisol (II.) sofort. Ähnlich verschieden ist die Widerstandsfähigkeit gegen Pyridin. Die hoch methoxylierten, stark basischen Oxoniumhydroxyde sind also am beständigsten.

<sup>1)</sup> B. 52, 1476 [1919].

Aus den freien, nur kurze Zeit beständigen Oxoniumhydroxyden entstehen durch Umlagerung die Pseudobasen, nämlich die Diaryl-hydroxylamin-*N*-oxyde (z. B. I.). Diese zerfallen jedoch sofort, indem ein Molekül auf ein anderes oxydierend einwirkt und neben dem Diaryl-stickstoffoxyd, das wir stets in etwa 45 % Ausbeute erhielten, ein unbekanntes Oxydationsprodukt entsteht, das wir nicht charakterisieren konnten:

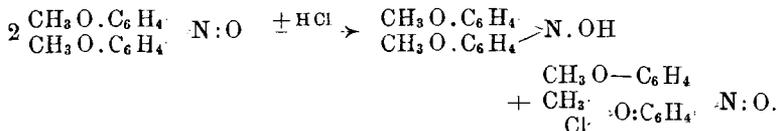


Gemäßigte Reduktion der Farbsalze mit Zinkstaub in Alkohol oder mit Jodnatrium in Aceton führt glatt zu den Diaryl-stickstoffoxyden. Wir fügten dem schon früher beschriebenen Dianisyl-stickstoffoxyd noch die entsprechenden Verbindungen aus 3.5-Xylenol-methyläther (IV.), Orcin-dimethyläther und Phloroglucin-trimethyläther (V.) hinzu:



Es sind sehr schön kristallisierte, leuchtend rote oder braunrote Verbindungen, die sich in neutralen Mitteln mit orangeroter bis roter Farbe lösen, ohne ein Bandenspektrum zu zeigen. Sie sind im Gegensatz zu dem von Wieland und Offenbächer beschriebenen, nur einen Tag haltbaren Diphenyl-stickstoffoxyd<sup>1)</sup> und dem noch empfindlicheren Ditolyl-stickstoffoxyd in reinem Zustande jahrelang beständig.

Während die Oxoniumfarbsalze mit fünfwertigem Stickstoff gegen Mineralsäuren beständig sind, aber durch Alkalien disproportioniert werden, sind die methoxylierten Diaryl-stickstoffoxyde mit vierwertigem Stickstoff beständig gegen Alkalien, aber um so empfindlicher gegen Mineralsäuren: Sie erleiden augenblicklich Disproportionierung, indem auch hier ein Molekül ein anderes oxydiert und einerseits das Farbsalz mit fünfwertigem Stickstoff, andererseits das entsprechende *N*-Diaryl-hydroxylamin entsteht:



Diese Spaltung findet ihre Analogie in der Spaltung des Stickstoffdioxids in Nitrat und Nitrit.

Das Hydroxylamin erleidet dann allmählich weiter Spaltung zum Amin und zum unter diesen Bedingungen unbeständigen Stickstoffoxyd, so

<sup>1)</sup> B. 53, 216 [1920].

daß als Endprodukte nur die chinoiden Farbsalze neben Amin übrig bleiben

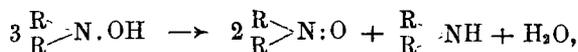
Das Hexamethoxy-diphenylstickstoffoxyd wird bereits durch Essigsäure disproportioniert, wobei das blaue Farbsalz entsteht, dessen Farbbase wie oben erwähnt — sich durch verhältnismäßig große Beständigkeit auszeichnet.

Die methoxylierten Stickstoffoxyde unterscheiden sich in diesem Verhalten durchaus von dem einfachen Diphenyl-stickstoffoxyd, das sich unter dem Einflusse von Mineralsäuren langsam in anderer Richtung verändert<sup>1)</sup>.

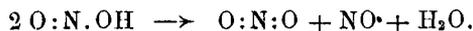
Durch Halogen werden die Diaryl-stickstoffoxyde unserer Reihe in die chinoiden Farbsalze mit fünfwertigem Stickstoff verwandelt; dabei entstehen Perhalogenide, die den chinoiden Perchloraten sehr ähnlich sind.

Durch gelinde Reduktion kommt man andererseits glatt zu Derivaten des dreiwertigen Stickstoffs, nämlich unter Anlagerung eines Wasserstoffatoms an die  $\text{>N:O}$ -Gruppe zu den entsprechenden *N*-Diaryl-hydroxylaminen. Als Reduktionsmittel sind Hydrazin-hydrat und Phenyl-hydrazin geeignet.

Die methoxyl-substituierten Diaryl-hydroxylamine unterscheiden sich von dem leidlich beständigen einfachen Diphenyl-hydroxylamin von Wieland und Rosee<sup>2)</sup> durch ihre große Tendenz zur Disproportionierung, die ja auch für die anderen Verbindungen unserer Reihe charakteristisch ist. Das von uns genauer untersuchte Dianisyl-hydroxylamin zerfällt in Lösung spontan im Laufe einiger Minuten in Dianisylamin und Dianisyl-stickstoffoxyd; sogar die feste, schön krystallisierte Substanz verwandelt sich im Vakuum schließlich ganz in ein Gemenge beider Reaktionsprodukte, wie man unter dem Mikroskop feststellen kann. Die Reaktion, die nach der Gleichung verläuft:



erinnert an den Zerfall der salpetrigen Säure:

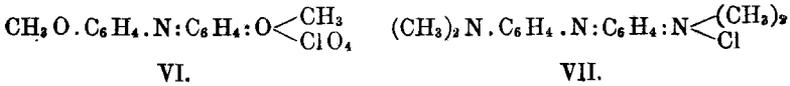


Infolge der Tendenz zur Disproportionierung lassen sich die Hydroxylamine in manchen Fällen, in denen sie entstehen, nicht isolieren, wenn sie sich auch in Lösung vorübergehend nachweisen lassen.

Beständiger als im freien Zustand sind die *N*-Dianisyl-hydroxylamine in Form ihrer tieffarbigen Salze mit Mineralsäuren, die sich von der chinoiden Form ableiten (VI.) und dem Bindschedlerschen Grün (VII.) analog gebaut sind.

<sup>1)</sup> Wieland, B. 53, 210 [1920].

<sup>2)</sup> B. 45, 496 [1912].

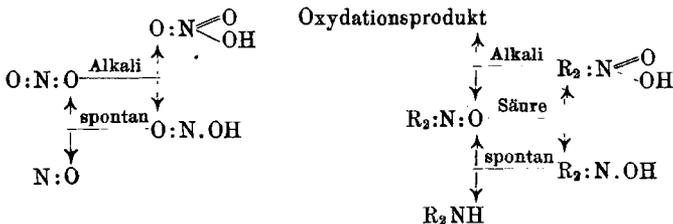


Wir konnten ein beständiges Salz dieser Stufe aus dem Resorcin-dimethyläther-Derivat erhalten.

Durch Behandeln mit Bleidioxid in neutralen Lösungsmitteln werden die *N*-Dianisyl-hydroxylamine glatt zu den Dianisyl-stickstoffoxyden dehydriert, verhalten sich also hierin ebenso wie das unsubstituierte Diphenyl-hydroxylamin.

Durch Reduktionsmittel in saurer Lösung werden alle Zwischenstufen zu den Diarylaminen reduziert; umgekehrt gelingt es aber nicht, aus dieser letzten Reduktionsstufe durch Oxydation wieder zu den Zwischenprodukten zurück zu gelangen. Vielmehr erhielten wir durch die verschiedenartigsten Oxydationsmittel nur tieffarbige Salze der entsprechenden Tetraaryl-hydrazine.

Wir sehen somit, daß das Dianisyl-hydroxylamin-oxyd selbst wie auch alle Zwischenstufen, die man durch Reduktion auf dem Wege zum Amin erhält, die Neigung zur Disproportionierung zeigen. Sie gleichen hierin in weit höherem Grade als die von Wieland und seinen Mitarbeitern studierten, nicht methoxylierten Verbindungen den anorganischen Reduktionsstufen der Salpetersäure. Allerdings ist das Verhalten gegenüber Alkalien und Säuren genau umgekehrt wie bei den anorganischen Stickstoffoxyden: Dies rührt daher, daß die anorganischen Abkömmlinge des fünf- und dreiwertigen Stickstoffs, Salpetersäure und salpetrige Säure, Säuren sind und durch Alkalien gebunden und stabilisiert werden, während die Diarylderivate sich wie Basen verhalten und daher durch Säuren gebunden und unter ihrem Einfluß gebildet werden. Folgendes Schema macht diese Beziehungen anschaulich:



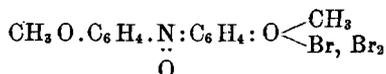
### Versuche.

Darstellung des Di-*p*-anisyl-stickstoffoxyds.

1 g chinoides Perchlorat des *N*-Di-*p*-anisyl-hydroxylamin-*N*-oxyds werden in 40 ccm eisgekühltem Aceton gelöst und mit 0.2 g Zink-

staub geschüttelt, bis die tief-rotviolette Farbe der Lösung in Braunrot umschlägt. Die filtrierte Lösung scheidet beim Abkühlen in einer Kältemischung einen Teil des Dianisyl-stickstoffoxyds in schimmernden Blättchen ab. Durch vorsichtigen Zusatz von 40 ccm Eiswasser wird die Fällung vervollständigt. Ausbeute: 0.42 g vakuumtrockne Substanz, entsprechend 62 % der Theorie. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 150°, nach vorherigem Sintern bei 120°.

Chinoides Perbromid des Di-*p*-anisylhydroxylamin-*N*-oxyds,



0.5 g <sup>4</sup>Dianisyl-stickstoffoxyd werden in 10 ccm Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 0.6 g Brom (3 Atomen) versetzt. Bei allmählichem Zusatz von 20 ccm eisgekühltem Äther krystallisieren 0.7 g Perbromid aus, die durch Lösen in wenig Acetylen-tetrachlorid oder Aceton unter allmählichem Äther-Zusatz umkrystallisiert werden können.

Kupferglänzende Krystalle; Schmp. 116° unter Zersetzung. Größere Krystalle, wie sie z. B. aus Acetylen-tetrachlorid erhalten werden können, haben starken grünen Oberflächenglanz. Leicht löslich in Acetylen-tetrachlorid, Aceton, Chloroform, schwer löslich in Äther und Benzol.

0.2233 g Sbst.: 0.2849 g CO<sub>2</sub>, 0.0700 g H<sub>2</sub>O. — 0.2183 g Sbst.: 0.2561 g AgBr.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>N. Ber. C 34.72, H 2.92, Br 49.56.  
Gef. » 34.79, » 3.05, » 49.92.

Quantitative Reduktion: Das Perbromid wurde in 50 ccm Eisessig gelöst, sofort mit einer Lösung von 1 g Jodnatrium in 5 ccm Wasser versetzt und das ausgeschiedene Jod mit <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-Thiosulfat titriert. Gegen Ende der Titration wurde mit Wasser verdünnt und Stärke hinzugefügt.

0.1140 g Sbst.: 14.20 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub> Th., entsprechend 6.01 Äq. H.  
0.1843 » » 22.92 » » » 6.02 » »

Bei der Titration schieden sich farblose Blättchen ab, die aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert und durch den Schmp. 101° als Dianisylamin identifiziert wurden.

Bei allen Versuchen, das Brom an das Dianisyl-stickstoffoxyd anzulagern, wurde nur das eben beschriebene Perbromid erhalten. Wurde nur ein Atom hinzugesetzt, wobei das einfache Bromid hätte entstehen sollen, so wurde überhaupt kein krystallisierter Körper erhalten. Erst auf Zusatz von 2 Atomen Brom krystallisierte in mäßiger Ausbeute bereits das unreine Perbromid aus. Bei Zusatz von 3 Atomen entstand es sogleich fast rein in sehr glatter Reaktion.

*N*-Di-*p*-anisyl-hydroxylamin,  $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}\cdot\text{OH}$ .

0.2 g Dianisyl-stickstoffoxyd werden in 1 ccm Methylalkohol aufgeschlämmt und 0.9 ccm einer Lösung von 5 g Phenyl-hydrazin in 100 ccm Methylalkohol hinzugefügt. Es tritt heftige Stickstoffentwicklung unter Erwärmung ein, alles geht in Lösung und beim Abkühlen scheiden sich 0.1 g vollkommen farbloses Dianisyl-hydroxylamin aus, das durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin in farblosen Nadelchen erhalten wird.

0.1790 g Sbst.: 0.4476 g  $\text{CO}_2$ , 0.1038 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 68.54, H 6.17.

Gef. » 68.20, » 6.49.

Quantitative Reduktion:

0.0651 g Sbst.: 5.35 ccm  $\frac{2}{10}$ -Thiosulfat, entspr. 2.01 Äqn. H.

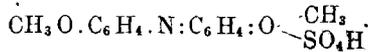
0.0642 » » 5.24 » » » 2.00 » »

Bei der Titration schied sich Dianisylamin vom Schmp.  $100^\circ$  aus.

Dianisylamin färbt sich bei  $60^\circ$  rötlich, bei  $80^\circ$  intensiv rot, wird bei weiterem Erhitzen dunkelbraun und schmilzt bei  $118^\circ$  zu einer braunroten Flüssigkeit, in der sich Dianisyl-stickstoffoxyd nachweisen läßt. Leicht löslich in Benzol, ziemlich löslich in Methylalkohol und Äther, schwer löslich in Benzin und Schwefelkohlenstoff. Die kalten, zunächst ganz farblosen Lösungen färben sich allmählich braunrot; beim Kochen tritt die Rotfärbung sofort auf, auch beim Lösen in kaltem Chloroform oder Acetylen-tetrachlorid, woran vielleicht Spuren katalytisch wirkender Säure schuld sind. Die Rotfärbung beruht auf Disproportionierung zu 2 Molen Dianisyl-stickstoffoxyd und 1 Mol Dianisylamin, wie durch folgenden Versuch sehr deutlich gezeigt wird: 0.41 g Dianisyl-stickstoffoxyd wurden in 15 ccm Methylalkohol aufgeschlämmt und mit 1.9 ccm der Phenyl-hydrazin-Lösung (5 g Phenyl-hydrazin in 100 ccm Methylalkohol) reduziert, wobei sich alles unter Lösung entfärbte. Nach einigen Minuten — auch bei Ausschluß von Luftsauerstoff — färbte sich die Lösung braunrot und schied Dianisyl-stickstoffoxyd in flimmernden Blättchen ab. Nach einer halben Stunde wurde wieder Phenyl-hydrazin bis zur Lösung und Entfärbung zugefügt, wozu 1.3 ccm Lösung — also gerade  $\frac{2}{3}$  der vorhin benötigten Menge — gerade ausreichten. Nach kurzer Zeit trat wieder Rotfärbung auf, die durch 0.85 — gerade  $\frac{2}{3}$  der zuletzt gebrauchten Menge — aufgehoben wurde. Darauf wurde 1.6 ccm Phenyl-hydrazin-Lösung zugefügt, gewartet, mit Wasser gefällt und der Niederschlag (0.3 g) als reines Dianisylamin erkannt. (Schmp.  $98^\circ$ , Mischprobe  $101^\circ$ ).

Dianisyl-hydroxylamin löst sich rein blau in konz. Säuren; die Farbe ist in konz. Schwefelsäure beständig, in verdünnterer Säure

wird sie bald mißfarben. Es liegt hier zweifellos ein Oxoniumsalz der chinoiden Form vor:

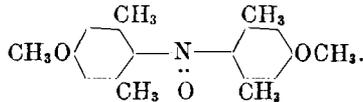


Wasser hydrolysiert diese Salze rasch.

Mit Bleidioxid in neutralen Mitteln geschüttelt, gibt das Dianisylhydroxylamin sofort sehr reines Dianisylstickstoffoxyd vom Schmp. 152°.

In Eisessig werden sowohl Dianisylstickstoffoxyd wie Dianisylhydroxylamin durch Phenylhydrazin sofort zum Dianisylamin reduziert.

2.6.2'.6'-Tetramethyl-4.4'-dimethoxy-diphenylstickstoffoxyd,



1 g chinoides Perchlorat des *o*-Tetramethyl-*p*-dimethoxydiphenylhydroxylamin-*N*-oxyds (erhalten durch Nitrieren von 3.5-Xylenolmethyläther) wurden mit 0.5 g Jodnatrium in 10 ccm Methylalkohol verrieben und durch Zusatz von 5 ccm Äther das Stickstoffoxyd zum Auskrystallisieren gebracht (Ausbeute 0.64 g). Aus Aceton granatrote Krystalle, Schmp. 163°. Löslichkeiten ähnlich wie beim Dianisylstickstoffoxyd. In Eisessig ohne Veränderung mit roter Farbe löslich, durch Mineralsäuren tief grün gefärbt.

Quantitative Reduktion:

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}$ . 0.0783 g Sbst.: 7.82 ccm  $\text{N}_{10}$ -Thiosulfat, entspr. 3.00 Äqu. H.  
0.1408 » » 14.12 » » 3.01 » »

2.6.2'.6'-Tetramethyl-4.4'-dimethoxy-diphenylamin:

Die durch Reduktion des Stickstoffoxyds erhaltene farblose Lösung wurde unter Köhlen ammoniakalisch gemacht, ausgeäthert und der krystallinische Äther-Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 128°.

0.1059 g Sbst.: 0.2948 g  $\text{CO}_2$ , 0.0780 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 75.74, H 8.13.

Gef. » 75.92, » 8.24.

#### Reduktion

des 2.4.2'.4'-Tetramethoxy-diphenylhydroxylamin-*N*-oxyds.

Wenn man zu dem chinoiden Perchlorat aus Resorcin-dimethyläther in Methylalkohol Jodnatrium zufügt, so schlägt die Farbe in Rot um, aber beim Abkühlen krystallisiert nicht das erwartete Stickstoffoxyd, sondern stablblaue Nadeln eines Perjodids aus (s. weiter unten); nimmt man das überschüssige

Jod mit Zink weg, so geht die Reduktion gleich weiter. Nur wenn man die methylalkoholische Lösung nach dem Farbumschlag mit viel trockenem Äther versetzt und stark kühlt, erhält man die charakteristischen, schön roten Prismen des Stickstoffoxyds, die sich aber schon beim Absaugen grün färben und nur durch sehr rasches Auswaschen in einem Falle rein erhalten wurden.

Behandlung des chinoiden Perchlorates mit trockenem Ätzkali in Aceton führt ebenfalls nicht zum Stickstoffoxyd, sondern weiter zum Hydroxylamin, das als Perchlorat leicht zu fassen ist.

#### Chinoides Perjodid

des 2.4.2'.4'-Tetramethoxy-diphenylhydroxylamin-*N*-oxyds.

Stahlblaue Nadeln, Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 124°.

0.2214 g Sbst.: 0.2285 g CO<sub>2</sub>, 0.0566 g H<sub>2</sub>O. — 0.2513 g Sbst.: 0.2580 g AgJ (Carius). — 0.2402 g Sbst.: 0.3309 g AgJ (nach Zeisel).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>NJ<sub>3</sub>. Ber C 28.04, H 2.65, J 55.59, OCH<sub>3</sub> 18.12.

Gef. » 28.15, » 2.86, » 55.50, » 18.20.

Quantitative Reduktion:

0.1561 g Sbst.: 13.24 ccm  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat, entspr. 6.03 Äqu. H.

0.0986 » » 8.70 » » » 6.04 » »

#### Chinoides Perchlorat

des 2.4.2'.4'-Tetramethoxy-*N*-diphenylhydroxylamins.

Die Lösung des chinoiden Perchlorates aus Resorcin-dimethyläther in Aceton wird mit gepulvertem Ätzkali bis zum Farbumschlag in Rot geschüttelt und dann in überschüssige 20-proz. wäßrige Überchlorsäure hineinfltriert. Das dunkelblaue Salz wird aus Acetylen-tetrachlorid-Äther umkrystallisiert. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 175°. Leicht löslich mit blaugrüner Farbe in Chloroform, Aceton, Methylalkohol, ziemlich leicht in Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin und Äther. Alkalien geben Rotfärbung (wohl unter Disproportionierung zu Amin und Stickstoffoxyd). Das Salz enthält Krystallwasser, das im Vakuum langsam abgegeben wird.

0.1547 g Sbst.: 0.3601 g AgJ (nach Zeisel).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>NCl, H<sub>2</sub>O. Ber. OCH<sub>3</sub> 30.59. Gef. OCH<sub>3</sub> 30.75.

Quantitative Reduktion:

0.0888 g Sbst. 4.40 ccm  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat, entspr. 2.01 Äqu. H.

0.0855 » » 4.25 » » » 2.01 » »

Wasserfreie Sbst.: 0.1625 g Sbst.: 0.2952 g CO<sub>2</sub>, 0.0703 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>NCl. Ber. C 49.5, H 4.68.

Gef. » 49.54, » 4.84.

Diperchlorat des Octamethoxy-tetraphenylhydrazins,

[(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>N.N[C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(HClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

1 g 2.4.2'.4'-Tetramethoxy-diphenylamin wurde in 10 ccm warmen Methylalkohol gelöst und mit Bleidioxyd geschüttelt. Die schwach rote Lösung

wurde in 20-proz. Überchlorsäure hineinfiltriert, das hellblaue Salz aus Acetylen-tetrachlorid-Äther umkrystallisiert. Der gleiche Körper entstand auch bei der Oxydation des Amins mit Eisenchlorid in Methylalkohol.

Hellblaue Nadelchen, Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 194.5°, leicht löslich mit kornblumenblauer Farbe in Phenol, Nitro-benzol, Acetophenon, Acetylen-tetrachlorid, ziemlich löslich in Chloroform, Methylalkohol, Eisessig, schwer löslich in Benzol. Mit Alkalien, auf Anilin- und Pyridin-Zusatz tritt sofort Rotfärbung auf. In Lösung zersetzt sich die Verbindung langsam, wie die allmähliche Abnahme des Molekulargewichts zeigt. Durch Reduktion entsteht glatt das Tetramethoxy-diphenylamin, ein Zeichen, daß keine Perazin-Bildung eingetreten ist.

0.1783 g Sbst.: 0.3244 g CO<sub>2</sub>, 0.0821 g H<sub>2</sub>O. — 0.1795 g Sbst.: 0.4347 g AgJ (nach Zeisel). — 0.1622 g Sbst.: 0.0608 g Ag Cl.

C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O<sub>16</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 49.41, H 4.93, Cl 9.13, OCH<sub>3</sub> 31.94.

Gef. » 49.62, » 5.15, » 9.27, » 31.99.

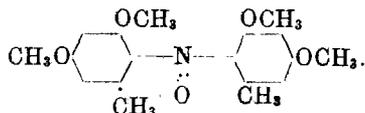
Titration: 0.0585 g Sbst. (bereitet mit FeCl<sub>3</sub>): 1.52 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-Thiosulfat, entspr. 2.00 Äqu. H. — 0.1056 g Sbst. (bereitet mit PbO<sub>2</sub>): 2.80 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-Thiosulfat, entspr. 2.06 Äq. H. — 0.0800 g Sbst.: 2.10 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-Thiosulfat, entspr. 2.04 Äqu. H.

Molekulargewichts-Bestimmung in gefrierendem Acetophenon:

0.1229 g Sbst. in 17.32 g Acetophenon (K = 56.5), Δt = 0.057°. Nach <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stdn.: Δt = 0.157°.

Mol.-Gew. Ber. 777.2. Gef. 703.4,  
nach <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stdn. » 255.

## 2.2'-Dimethyl-4.6.4'.6'-tetramethoxy-diphenylstickstoffoxyd,



1 g chinoides Perchlorat aus Orcin-dimethyläther werden in 5 ccm Aceton aufgeschlämmt und solange eine Lösung von Jodnatrium in Aceton zugefügt, bis die grüne Farbe in Rot umgeschlagen ist. Beim Abkühlen scheiden sich 0.6 g Stickoxyd in granatroten Krystallen ab, die aus Aceton umkrystallisiert werden. Das Stickstoffoxyd entsteht auch in unreinem Zustande und schlechterer Ausbeute beim Schütteln der Lösung des Perchlorats in Aceton mit Kaliumcarbonat.

Granatrote, prächtig schimmernde Prismen vom Zersetzungspunkt 175°, leicht löslich mit bräunlich roter Farbe in Aceton, Chloroform, weniger leicht in Essigester, Methylalkohol, Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser. In Eisessig mit tiefgrüner Farbe löslich, ebenso in konz. Mineralsäuren. Beim Erwärmen schlägt die grüne Farbe der Lösung in Eisessig in ein unreines Violett um.

Durch Reduktion entsteht glatt das entsprechende Amin vom Schmp. 106.5°. Mit Phenylmagnesiumbromid in Äther entsteht eine rotviolette Verbindung.

0.1724 g Sbst.: 0.4121 g CO<sub>2</sub>, 0.1056 g H<sub>2</sub>O. — 0.1585 g Sbst.: 0.4488 g AgJ (nach Zeisel).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 65.02, H 6.68, OCH<sub>3</sub> 37.36.

Gef. » 65.19, » 6.87, » 37.41.

Quantitative Reduktion: 0.1095 g Sbst.: 9.93 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Thiosulfat, entspr. 3.01 Äqu. H. — 0.0909 g Sbst.: 8.23 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Thiosulfat, entspr. 3.00 Äqu. H. Molekulargewicht in gefrierendem Bromoform (K = 144).

0.1630 g Sbst. in 49.22 g Bromoform  $\Delta t = 0.140^\circ$ . — 0.3312 g Sbst. in 49.22 g Bromoform  $\Delta t = 0.276^\circ$ . — 0.4023 g Sbst. in 49.22 g Bromoform  $\Delta t = 0.360^\circ$ .

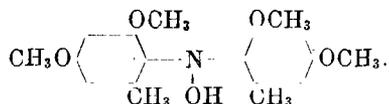
C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N. Mol.-Gew. Ber. 332.2. Gef. 340.6, 340.5, 326.9.

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

Dargestellt aus dem Stickstoffoxyd mit Brom in Chloroform. Tiefschwarze Nadeln. Löslich, mit tiefgrüner Farbe, in Aceton usw.

Quantitative Reduktion: 0.1236 g Sbst.: 13.0 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Thiosulfat, entspr. 6.02 Äqu. H.

2.2'-Dimethyl-4.6.4'.6'-tetramethoxy-diphenylhydroxylamin,



Dargestellt wie das Dianisyl-hydroxylamin. Schmp. des Rohproduktes 145°. Die Verbindung ist noch viel unbeständiger als Dianisyl-hydroxylamin und färbt sich beim Lösen in neutralen Mitteln schon in der Kälte sehr schnell gelbrot unter Disproportionierung. Daher muß man zur Darstellung genau berechnete Mengen Phenylhydrazin anwenden und auf Umkrystallisieren verzichten. Überschuß von Phenylhydrazin reduziert auch in neutralen Mitteln zum Amin.

Quantitative Reduktion: 0.0687 g Sbst.: 4.10 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Thiosulfat, entspr. 1.99 Äqu. H. — 0.0987 g Sbst.: 5.72 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Thiosulfat, entspr. 1.93 Äqu. H.

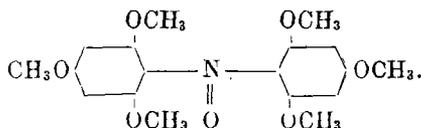
Disproportionierung des 2.2'-Dimethyl-4.6.4'.6'-tetramethoxy-diphenylstickstoffoxyds durch Mineralsäuren.

0.5 g Sbst. wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und in 30 ccm 20-proz. Überchlorsäure hineinfiltiert. Nach kurzem Stehen schieden sich 0.26 g Perchlorat der Hydroxylamin-oxyd-Stufe ab, das mit dem durch Nitrieren aus Orcin-dimethyläther gewonnenen übereinstimmte und bei der Titration 4 Äqu. Wasserstoff verbrauchte.

Quantitative Reduktion: 0.0606 g Sbst.: 5.43 ccm  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat, entspr. 4.03 Äqu. H.

Die vom Perchlorat abfiltrierte, noch schwach grünlich gefärbte Lösung enthielt das Hydroxylamin, was daraus hervorging, daß bei Zusatz von Jodwasserstoffsäure die entsprechende Menge Jod freigemacht wurde. Das Jod wurde durch Thiosulfat wegtitriert, die farblose Lösung ausgeäthert, eingedampft und aus ihr das entsprechende Diarylamin gewonnen und durch Schmelzpunkt usw. identifiziert.

2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethoxy-diphenylstickstoffoxyd,



0.5 g rohes Nitrat, erhalten nach C. Mannich<sup>1)</sup> durch Nitrierung von Phloroglucin-trimethyläther mit 40-proz. Salpetersäure, wurden in 50 ccm 10-proz. wäßriger Natriumbicarbonat-Lösung gelöst. Die Farbe der grünen Lösung schlägt allmählich in Rot um. Nach einigem Stehen scheiden sich 0.3 g des Stickstoffoxyds ab. Ziegelrote Kristalle vom Zersetzungspunkt 194°, Löslichkeitsverhältnisse wie beim Dianisyl-stickstoffoxyd. Mit Säuren, auch mit verd. Essigsäure, erfolgt Lösung mit blauer Farbe unter Disproportionierung.

Quantitative Reduktion: 0.0909 g Sbst.: 7.60 ccm  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat, entspr. 3.04 Äqu. H.

**39. Kurt H. Meyer und W. E. Elbers: Über die Einwirkung der Salpetersäure auf Phenole und Phenol-äther**

[Aus dem Chem. Laboratorium der Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 18. November 1920.)

Wie der eine von uns gemeinsam mit S. Lenhardt<sup>2)</sup> in einer Untersuchung über die Reaktionsweise der Phenole gefunden hat, zeigen Phenoläther und freie Phenole vielen Reagenzien gegenüber fast das gleiche Reaktionsvermögen; es bestehen z. B. nur graduelle Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit des Phenols und der des Anisols gegenüber Halogenen, salpetriger Säure, Diazoverbindungen, Aldehyden usw. Diese allgemeine Analogie hat uns dazu geführt, die am Anfang

<sup>1)</sup> Ar. 242, 501 [1904].

<sup>2)</sup> A. 398, 66 [1913]; vergl. auch B. 47, 1741 [1914].