

152. K. v. Auwers, E. Borsche und R. Weller: Über die Oxydation *meta*-substituierter *o*-Amino-phenole.

(Eingegangen am 1. April 1921)

Bei einer Untersuchung über das *symm. m*-Xylenol beobachteten Auwers und Borsche¹⁾, daß das *o*-Aminoderivat dieses Phenols in alkalischer Lösung schon durch den Sauerstoff der Luft rasch zu einem lebhaft gelb gefärbten, gut krystallisierten Körper vom Schmp. 185° oxydiert wird, der in seinen Eigenschaften sich von den sonst bekannten Umwandlungsprodukten von Amino-phenolen charakteristisch unterschied und daher zu einem näheren Studium einlud. Erst später fanden wir, daß bereits vor einer Reihe von Jahren Kehrman²⁾ aus *o*-Amino-*m*-kresol eine ähnliche Verbindung gewonnen hatte, ohne jedoch deren Natur aufzuklären.

Wir haben die seinerzeit aus äußeren Gründen abgebrochene Untersuchung vor einiger Zeit wieder aufgenommen und berichten im Folgenden über die bisher erzielten Ergebnisse.

Löst man das *o*-Amino-xylenol in verd. Natronlauge auf, so beginnt die Flüssigkeit nach kurzer Zeit sich unter Gelbfärbung zu trüben, und bald darauf scheiden sich gelbe Flocken ab, jedoch braucht der Prozeß zu seiner Vollendung längere Zeit. Sehr beschleunigt wird die Reaktion durch Erwärmen oder durch gewisse Oxydationsmittel. So fällt beispielsweise Ferricyankalium sofort das Oxydationsprodukt aus, während Wasserstoffsperoxyd langsamer wirkt. Eine größere Zahl von Versuchen ergab, daß man durch Zusatz passender Oxydationsmittel zwar die Dauer der Reaktion wesentlich abkürzen kann, jedoch im allgemeinen dadurch weniger gute Ausbeuten erzielt.

Die prozentische Zusammensetzung des Körpers entspricht der Formel C₈H₉ON, er stellt darnach ein Polymerisationsprodukt des wahrscheinlich zunächst entstandenen Chinon-imids A dar. Daß es sich dabei um ein Dimeres handle, war nach den Eigenschaften der Substanz kaum zweifelhaft und wurde durch kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen in Benzol und Naphthalin bewiesen.

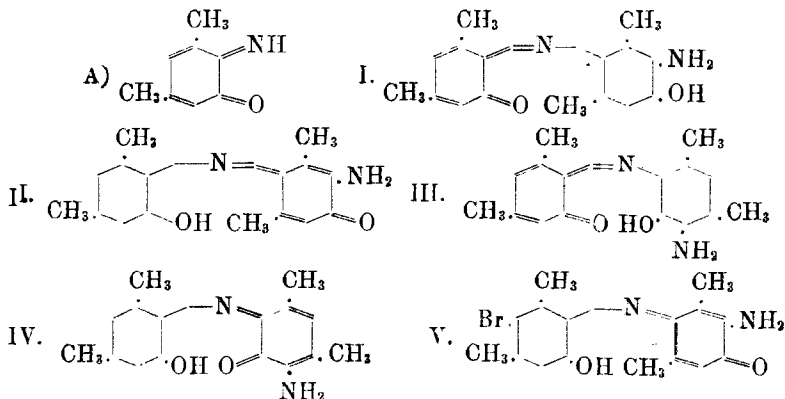
Die Substanz hat basischen Charakter und bildet mit 1 Äquivalent Mineralsäuren gut krystallisierte Salze, die tiefer gefärbt sind als sie selber. Beispielsweise sieht das Chlorhydrat ziegelrot aus, während das jodwasserstoffsäure Salz die scharlachrote Farbe des Quecksilberjodids besitzt. Von Alkalien wird die Verbindung auch bei Zusatz von Alkohol nicht aufgenommen.

¹⁾ B. 48, 1700 [1915].

²⁾ B. 39, 137 [1906].

Da die Farbe des Körpers auf eine chinoide Struktur schließen ließ, behandelte man ihn mit den üblichen Keton-Reagenzien und stellte fest, daß er ein Oxim (Schmp. 199—200°), ein Phenylhydrazon (Schmp. 294—296°) und ein Semicarbazon (Schmp. 207—208°) liefert. Alle diese Verbindungen sind Monoderivate, das Oxydationsprodukt enthält also eine Carbonylgruppe. Zu bemerken ist hierbei noch, daß die Substanz mit Semicarbazid unter den üblichen Bedingungen, d. h. unter Zusatz von Natriumacetat, nicht reagiert, sondern nur mit dem salzsauren Salz der Base. Man erhält daher zunächst ein Chlorhydrat, das bei 267° schmilzt und auf Zusatz von Ammoniak in das freie Semicarbazon übergeht. Dieses ist, im Gegensatz zur Stammsubstanz, alkalilöslich.

Auf Grund der angeführten Tatsachen kamen für das Oxydationsprodukt in erster Linie die folgenden Formeln I—IV in Betracht.



Um das Vorhandensein und die gegenseitige Lage der in diesen Formeln angenommenen Amino- und Hydroxylgruppe festzustellen, untersuchte man die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Verbindung. Hierbei erhielt man zunächst eine orangefarbige Monoacetylverbindung vom Schmp. 219°, die durch kräftigere Behandlung mit dem Anhydrid in ein bei 149° schmelzendes, grünstichig schwefelgelbes Diacetat übergeführt werden konnte.

Da das Monoderivat sich nicht in verdünnten Mineralsäuren löst, befindet sich sein Säurerest offenbar in der Aminogruppe. Damit steht im Einklang, daß die Substanz ziemlich widerstandsfähig gegen verseifende Mittel ist, denn sie scheidet sich aus ihrer dunkelroten Lösung in konz. Salzsäure beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder ab; erst beim Erwärmen wird das freie Oxydationsprodukt zurückgebildet, ebenso wenn man den Körper mit Salzsäure 1:1 kocht.

Das Biderivat spaltet dagegen den einen seiner beiden Säurereste sehr leicht ab; denn man braucht beispielsweise eine alkoholische Lösung der Verbindung nur mit etwas $\frac{1}{10}$ -Natronlauge zu versetzen, um aus dem Diacetat das Monoderivat zu erhalten. Desgleichen geht das Biderivat beim Auflösen in konz. Salzsäure sofort in die Monoacetylverbindung über, und beim Kochen des Diacetats mit verdünnten Säuren kann man leicht beobachten, wie die Verseifung schrittweise zum Monoderivat und weiter zur Stammsubstanz führt.

Dieses Verhalten, sowie die hellere Farbe des Körpers sprechen dafür, daß das zweite Acetyl am Sauerstoff haltet, das Molekül also in der Tat ein Hydroxyl enthält. Zwingend ist dieser Schluß jedoch nicht, da z. B. beide Säurereste in die Aminogruppe eingetreten sein könnten. Man versuchte daher in das Oxydationsprodukt schrittweise zwei ungleiche Säurereste in verschiedener Reihenfolge einzuführen, wobei isomere *O,N*-Diacylverbindungen, aber identische *N,N*-Biderivate hätten entstehen müssen. Es gelang jedoch nur, das *N*-Acetat durch Erwärmen mit Propionsäure-anhydrid auf dem Wasserbad in die *O*-Propionyl-*N*-acetylverbindung (Schmp. 139—140°) umzuwandeln, während bei dem Versuch, das *N*-Propionat (Schmp. 182—183°) in analoger Weise zu acetylieren, der Propionsäurerest durch Acetyl verdrängt wurde, und das bekannte Diacetat vom Schmp. 149° entstand.

Man wollte nunmehr die Aminogruppe durch Wasserstoff oder Halogen ersetzen und die hierbei entstehenden Verbindungen auf ihre Acylierbarkeit prüfen. Die Diazotierung der Base verlief jedoch nicht so glatt, wie man erwartet hatte. Allerdings verbrauchte die Substanz in überschüssiger Salzsäure allmählich ein Äquivalent Natriumnitrit, hierbei entstand aber keine klare Lösung eines Diazoniumsalzes, sondern es schied sich von Anfang an ein orangeroter Körper ab, der bei 175° verpuffte und vermutlich die freie Diazoniumbase darstellte. Jedenfalls enthielt die Substanz 3 Atome Stickstoff auf 2 Benzolreste. Näher untersucht wurde die Verbindung nicht; man bemühte sich vielmehr nur, sie in das entsprechende Phenol überzuführen. Durch tagelanges Erwärmen in wäßriger Suspension auf dem Wasserbad wurde die Diazoverbindung in der Tat in einen neuen Körper verwandelt, der spielend leicht in Alkalien löslich war und daher wohl das erwartete Phenol darstellte, zumal auch die Analysenwerte zu dieser Auffassung stimmten. Die Substanz war aber so empfindlich, daß sie weder durch Krystallisation gereinigt, noch in gut charakterisierte Derivate übergeführt werden konnte.

Da auch Versuche, die Aminogruppe des Oxydationsproduktes durch Jod zu ersetzen, unbefriedigend verliefen, wandte man sich der hydrolytischen Spaltung der Base zu.

Kochende Alkalien zersetzen das Oxydationsprodukt rasch. Das dabei entstehende dunkle, amorphe Produkt löst sich in Säuren mit grüner Farbe. Ähnlich verhalten sich die Substanzen, die man beim Kochen der Base mit verdünnten Mineralsäuren oder Essigsäure erhält. Nach verschiedenen Vorversuchen erhitzte man schließlich die Base mit Eisessig-Salzsäure im Rohr auf 120—130°. Neben schwarzen, harzigen Massen entstand hierbei als Hauptprodukt *o*-Amino-xylenol, das durch Rückverwandlung in die Base vom Schmp. 185° isoliert und identifiziert wurde.

Diese Beobachtung gestattet, von den oben aufgestellten vier Formeln I und III auszuschneiden, denn derartig gebaute Substanzen sollten bei der Spaltung neben einem *o*-Chinon ein Diamino-xylenol liefern. Formel II und IV lassen dagegen die Rückbildung des *o*-Amino-xylenols erwarten. Daß das andere Spaltungsprodukt, ein Amino-xylochinon, nicht nachgewiesen werden konnte, ist nicht verwunderlich, da eine solche Verbindung unter den Versuchsbedingungen sicher komplizierte Kondensationsprodukte liefern wird, die vermutlich in dem dunklen Harz enthalten waren.

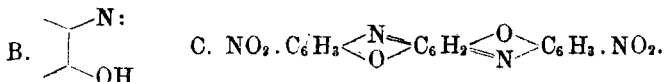
Um wenn möglich auch das zweite Spaltungsprodukt einer derartigen Hydrolyse zu fassen, versuchte man das *N*-Dimethylderivat des Oxydationsproduktes darzustellen, um dieses dann in gleicher Weise zu spalten; denn man durfte annehmen, daß ein *N*-Dimethylamino-chinon beständiger sein würde. Ein Vorversuch, bei dem das salzsaure Salz des *o*-Amino-xylenols durch Erhitzen mit Methylalkohol auf 170—180° in das *o*-Dimethylamino-xylenol, ein Öl vom Sdp. 154—158°, verwandelt wurde, verlief glatt. Als man aber das Chlorhydrat des Oxydationsproduktes in der gleichen Weise behandelte, erhielt man neben wenig Dimethylamino-xylenol die Stammbase, das einfache *o*-Amino-xylenol zurück. Die Hydrolyse war also eher eingetreten als die Methylierung, worauf nachträglich ein Teil des Spaltungsproduktes noch methyliert worden war.

Auf den direkten Nachweis des zweiten Spaltstückes wurde daher verzichtet, da die Entstehung des Amino-xylenols bei der Spaltung ein genügender Beweis war sowohl für die Chinon-imid-Natur des Oxydationsproduktes, wie für die Anwesenheit eines Hydroxyls in seinem Molekül.

Daß Formel II und IV den Vorzug vor I und III verdienen, ergibt sich auch aus dem Verhalten des Körpers gegen Essigsäureanhydrid, denn Substanzen von der Struktur I oder III mit Amino-

und Hydroxyl-Gruppe in Nachbarstellung würden nach Analogien mit kochendem Essigsäure-anhydrid Anhydrobasen, nicht Diacetylverbindungen, liefern.

Endlich erklären Formel II und IV auch besser, warum das Oxydationsprodukt trotz seines phenolischen Hydroxyls unlöslich in Laugen ist, denn die *o*-Oxy-azokörper, in denen auch die Atomgruppierung B vorkommt, sind bekanntlich gleichfalls in der Regel alkalilöslich. Von Amino-phenolen des Typus I oder III wäre dagegen Alkalilöslichkeit zu erwarten.



Es blieb nunmehr noch übrig, die Entscheidung zwischen Formel II und IV zu treffen. Da wenig Aussicht vorhanden war, diese durch Aufklärung der Natur des zweiten Produktes der hydrolytischen Spaltung zu erreichen, stellte man folgende Überlegung an:

Bei der Oxydation von *o*-Amino-phenolen zu Triphendioxazinen ist beobachtet worden ¹⁾, daß Substituenten, wie NO₂, CN, CO₂K, aus den Molekülen herausgeworfen werden, sobald sie der Bildung eines Triphendioxazins im Wege stehen. Beispielsweise entsteht aus dem *o*-Amino-*p*-nitro-phenol die Verbindung C, deren mittlerer Benzolkern die Nitrogruppe verloren hat. Besteht ein ähnlich ausgesprochenes Bestreben zur Bildung von Körpern, deren Vertreter die Base vom Schmp. 185° ist, so war es denkbar, daß sich die Oxydation von *o*-Amino-*symm.*-*m*-xylenolen mit passenden Substituenten unter entsprechenden Erscheinungen vollziehen werde, und zwar sollte, je nachdem Formel II oder IV richtig ist, entweder ein *para*- oder ein *ortho*-ständiger Substituent entfernt werden. Daneben bestand die zweite Möglichkeit, daß, bei geringerer Neigung zur Bildung solcher dimerer Chinon-imide, Substitution in *para*- oder *ortho*-Stellung zum Hydroxyl die Entstehung dieser Oxydationsprodukte verhindern werde.

Es wurde daher in das *o*-Amino-xylenol ein Bromatom eingeführt und die Substanz (Schmp. 136—138°) in alkalischer Lösung mit Sauerstoff behandelt. Die Oxydation vollzog sich ganz wie bei der Stammsubstanz, und das Reaktionsprodukt (Schmp. 199—200°) entsprach in seinen Eigenschaften durchaus der Base vom Schmp. 185°, enthielt jedoch nur ein Bromatom. Bei dem Zusammentritt je zweier Moleküle des zunächst entstandenen Chinon-imids hatte also das eine von ihnen sein Brom verloren.

¹⁾ Auwers und Röhrig, B. 30, 988 [1897].

Daß das Brom in dem ursprünglichen Phenol die *para*-Stellung zum Hydroxyl gewählt hatte, war zwar von vornherein sehr wahrscheinlich, mußte aber noch bewiesen werden. Zu diesem Zweck warf man einerseits aus jenem Brom-amino-xylol auf dem Wege über die Diazoverbindung die Aminogruppe heraus und ersetzte andererseits in dem *o*-Amino-xylol die gleiche Gruppe nach Sandmeyer durch Brom. Im ersten Fall erhielt man das bereits bekannte Brom-*symm.-m*-xylol vom Schmp. 116°, im anderen eine isomere Verbindung, die bei 54° schmolz. Da die zweite nach ihrer Darstellungsweise nur das *o*-Brom-*symm.-m*-xylol sein konnte, blieb für die andere Substanz nur die Formel des *para*-Bromderivates übrig.

Daraus ergibt sich für das gebromte Chinon-imid die Konstitution V und weiter für das Oxydationsprodukt des Amino-xylols die Formel II. Dieses Symbol ist unter den vier möglichen das einzige, das eine *para*-chinoide Verbindung darstellt; daß gerade diese entsteht, ist aus ihrer größeren Symmetrie leicht verständlich.

Die chemischen Eigenschaften des Oxydationsproduktes stehen mit der angenommenen Formel im Einklang, nämlich sein basischer Charakter, seine Fähigkeit, Ketonderivate zu liefern, und die Bildung von *N*-Monoacylverbindungen, die ziemlich beständig gegen verseifende Mittel sind, sowie von *O,N*-Diacylderivaten, die sehr leicht einen Säurerest abspalten. Ob das oben geschilderte Verhalten gegen salpetrige Säure typisch für derartige Amino-chinonimide ist, bleibt noch zu untersuchen. Die verhältnismäßig große Beständigkeit des Körpers gegen Säuren widerspricht jener Strukturformel nicht, denn in dieser Beziehung bestehen bei den Chinon-imiden große Unterschiede, indem zwar die einfachsten Vertreter dieser Körpergruppe sehr empfindliche Substanzen sind, ihre Haltbarkeit aber durch Zahl und Art von Substituenten beträchtlich erhöht werden kann.

Was die Salzbildung des dimeren Chinon-imids betrifft, so liegt der Gedanke am nächsten, daß die Säure sich an die Aminogruppe anlagert. Nach neueren Anschauungen läßt sich damit aber nicht die Tatsache vereinigen, daß, wie bereits bemerkt, die Salze tiefer gefärbt sind als die Base. Kompliziert wird die Frage noch dadurch, daß das salzsaure Salz — andere Salze sind daraufhin noch nicht untersucht worden — anscheinend in verschiedenen Modifikationen auftreten kann. Ziegelrot erhält man es, wenn man die Base mit starker Salzsäure verreibt oder in benzolischer Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt; ockerfarben dagegen, wenn man

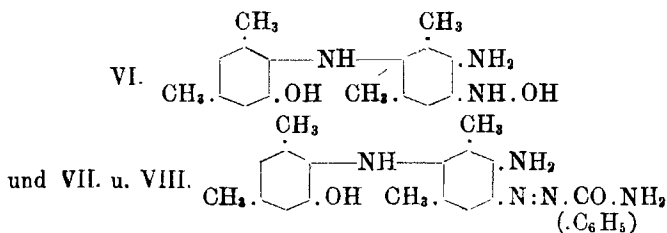
ihre salzsaure Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Beide Formen lösen sich in wenig Wasser mit der Farbe einer Kaliumbichromat-Lösung auf, werden jedoch hierbei in der Regel bereits mehr oder weniger hydrolysiert. Sehr schön kann man diese Spaltung verfolgen, wenn man grobkristallinisches rotes Salz mit kaltem Wasser verreibt, wobei es rasch in ein gelbes Pulver der freien Base übergeht; die Umwandlung erinnert lebhaft an die umgekehrte Erscheinung beim Quecksilberjodid.

Nach Versuchen von Hrn. Prof. A. Thiel, dem wir hierfür besten Dank sagen, sind beide Formen Elektrolyte. Die Untersuchung geschah nach dem Verfahren von Lodge-Nernst. Eine etwa 0.01-molare Lösung des Chinon-imids in 0.01-n. Salzsäure, die 50 Vol.-Proz. Glycerin enthielt, wurde in einem U-Rohr mit 0.01-n. Salzsäure überschichtet. Beim Einschalten eines Stromes von 130 V fand deutliche Wanderung nach der Kathode statt, und zwar bei beiden Salzproben anscheinend mit praktisch gleicher Geschwindigkeit. Aus der Verschiebung der Farbgrenze berechnet sich für Zimmertemperatur eine Ionenbeweglichkeit von rd. 25.

Ob die Elektrolytnatur des Salzes und seine Farbe nach den heutigen Ansichten durch die Annahme einer gleichzeitigen lockeren Bindung des Chlors an die Aminogruppe und an den Chinon-Sauerstoff oder durch die einer ionogenen Bindung an den ganzen Komplex besser erklärt wird, entzieht sich unserer Beurteilung. Bemerkenswert sei noch, daß die verschiedene Farbe des Salzes nicht etwa auf einer ungleichen Zusammensetzung beruht, denn in den verschiedenen Präparaten wurde der gleiche Chlorgehalt festgestellt.

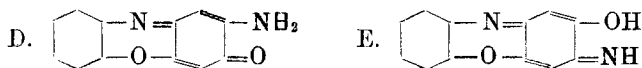
Ein Wort ist schließlich noch über die Konstitution der Verbindungen zu sagen, die aus dem dimeren Chinonimid und Keton-Reagenzien entstehen. Sie sind oben als Oxim, Phenyl-hydraxon und Semicarbazon bezeichnet worden, doch ist es fraglich, ob diese Namen der Struktur dieser Körper entsprechen. W. Borsche¹⁾ hat bekanntlich nachgewiesen, daß die aus Chinonen und Semicarbazid, Phenyl-semicarbazid und ähnlichen Agenzien entstehenden Verbindungen keine Semicarbazone, sondern Oxy-azoderivate sind, und noch bekannter ist die Tatsache, daß die Monophenylhydrazone der Chinone sich augenblicklich gleichfalls in die isomeren Oxy-azokörper umlagern. Es ist daher wahrscheinlich, daß die gleiche Umlagerung auch bei jenen Chinonimid-Derivaten stattfindet, diese Verbindungen also in Wirklichkeit Abkömmlinge des Diphenylamins darstellen:

¹⁾ A. 334, 143 [1904]; 340, 85 [1905].

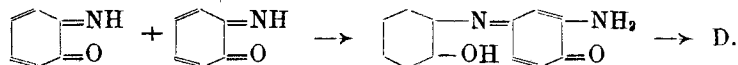


Zugunsten dieser Auffassung spricht die leichte Löslichkeit des »Semicarbazons« in verd. Natronlauge, da es nicht wahrscheinlich ist, daß das wahre Semicarbazon eines alkali-unlöslichen Oxyphenyl-chinon-imids von wäßrigen Laugen aufgenommen wird.

Das Oxydationsprodukt des *o*-Amino-*symm.*-*m*-xylenols ist dadurch von allgemeinerem Interesse, weil in ihm, dank dem besonderen Bau des Ausgangsmaterials, die erste Phase des Kondensationsvorganges zwischen mehreren Molekülen eines monomeren Chinon-imids festgehalten ist. Aus dem einfachsten *o*-Aminophenol entsteht nach den Versuchen von O. Fischer und O. Jonas¹⁾ durch vorsichtige Oxydation ein Körper, den diese Forscher als Amino-phenoxazon (Formel D) auffassen, während von anderer Seite²⁾ die Formel E, die ein Oxy-phenoxazim darstellt, bevorzugt wird:



Nach der Aufklärung der Struktur des aus dem Amino-xylenol hervorgehenden dimeren Chinon-imids wird man kaum daran zweifeln, daß die Oxydation des einfachen *o*-Aminophenols nach dem Schema



verläuft, die von Fischer und Jonas angenommene Formel also die richtige ist.

Bei der Oxydation des *o*-Amino-xylenols verhindert dagegen das eine *meta*-ständige Methyl den durch weitere Wegnahme von Wasserstoff erfolgenden Ringschluß zum tricyclischen Gebilde eines Amino-phenoxazons; ebenso ist es der Bildung eines Oxy-phenoxazims im Wege, und so bleibt dann die Kondensation beim Oxy-amino-chinonimid stehen.

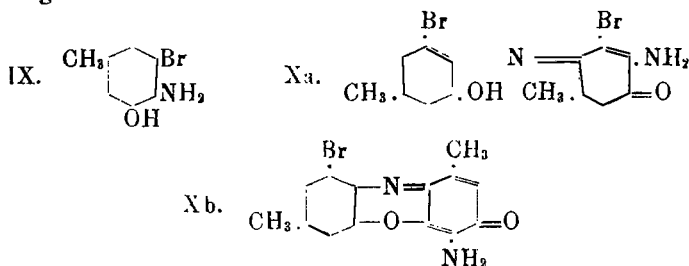
Es fragte sich nun, ob jeder beliebige Substituent in *meta*-Stellung die gleiche Wirkung ausübt. Aus diesem Grunde haben wir zunächst

¹⁾ B. 27, 2782 [1894].

²⁾ Vergl. Richter-Anschütz, Lehrb. II, 939 [1913].

das Verhalten des *o*-Amino-*m*-brom-*m*-kresols IX bei der alkalischen Oxydation untersucht.

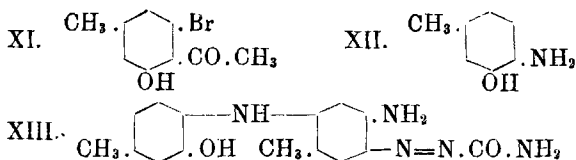
Hier waren zwei Fälle denkbar. Entweder konnte sich, genau wie beim Amino-xylol, ein Chinon-imid Xa bilden, oder es konnte unter Abspaltung von Bromwasserstoff der Ringschluß zum Oxazin Xb. erzwungen werden.



Als Ausgangsmaterial diente für diese Versuche das bereits bekannte *m*-Brom-*m*-kresol, dessen Darstellung aus dem Nitro-*o*-toluidin vom Schmp. 127—128° zwar etwas umständlich ist, aber sicher gelingt. Zur Einführung der Aminogruppe benutzten wir dasselbe Verfahren, das sich für die Herstellung des entsprechenden Amino-xylenols als das beste erwiesen hatte: man kondensierte den Methyläther des Phenols in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Acetylchlorid, verwandelte das entstandene *o*-Aceto-*m*-brom-*m*-kresol (XI) (Schmp. 50—52°) in sein Oxim (Schmp. 127°) und kochte dieses mit mäßig verdünnter Salzsäure. Wie beim *symm.*-*m*-Xylol tritt auch in diesem Fall bei der Friedel-Craftsschen Reaktion der Säurerest nicht in *para*-, sondern in *ortho*-Stellung zum Hydroxyl, und ebenso kehrt eine zweite Eigentümlichkeit des *symm.*-*m*-Xylenols und seiner Derivate hier wieder, indem auch das genannte Keton mit der gleichen auffallenden Leichtigkeit die Beckmannsche Umlagerung schon beim Kochen mit mäßig verdünnter Salzsäure erleidet.

Auch die starke Kuppelungsfähigkeit, die eine weitere charakteristische Eigenschaft jenes Xylenols bildet, ist dem gebromten Kresol eigen, denn wenn man äquimolekulare Mengen von Phenol und Diazobenzolchlorid in dünner Natronlauge zusammenbringt, erhält man neben dem Monoazokörper (Schmp. 97—99°) reichliche Mengen des Disazoderivates (Schmp. 171—173°).

Daß in dem Aceto-brom-xylol und dementsprechend auch in dem Amin der neueingetretene Substituent sich zwischen dem Hydroxyl und dem Brom, nicht zwischen Hydroxyl und Methyl befindet, wurde durch die Reduktion des Amino-brom-kresols zum *o*-Amino-*m*-kresol von der Formel XII bewiesen. (Vergl. unten.)



Das Amino-brom-kresol, das bei 140—141° schmilzt, wird durch den Sauerstoff der Luft in alkalischer Lösung ebenso leicht oxydiert wie das Xylenol-Derivat, nur muß die Lauge sehr stark verdünnt sein, da sonst Ammoniak abgespaltet wird und neben dem normalen Oxydationsprodukt andere Substanzen auftreten. Arbeitet man unter den richtigen Bedingungen, so erhält man glatt eine Verbindung vom Schmp. 218—219°, die in allen wesentlichen Punkten dem dimeren Chinon-imid aus dem *o*-Amino-*symm.*-*m*-xylenol entspricht, also zweifellos zur gleichen Körpergruppe gehört. Nur ist sie tiefer gefärbt als das Xylenol-Derivat, denn statt gelb sieht sie orange- oder bräunlich-rot aus.

Mit salzsaurem Semicarbazid setzt sich das neue dimere Chinon-imid in der gleichen Weise um wie das alte; denn es entsteht zunächst das salzsaure Salz des Kondensationsproduktes, aus dem Ammoniak das »Semicarbazon« in Freiheit setzt. Auch diese Verbindung ist im Gegensatz zur Stammsubstanz alkalilöslich und wird vermutlich ein Azocarbonamid sein. Zu einer näheren Untersuchung reichte das Material nicht aus.

Dem Oxydationsprodukt des Amino-brom-kresols kommt somit die Formel Xa zu; der Ersatz eines Methyls im Amino-xylenol durch Brom ändert also nichts an dem Verlauf der Reaktion.

Bemerkenswerter ist die Tatsache, daß sich auch das *o*-Amino-*m*-kresol, das nur einen Substituenten in *meta*-Stellung zum Hydroxyl enthält, zu einem dimeren Chinon-imid oxydieren läßt. Wie schon kurz bemerkt wurde, hat bereits Kehrman diese Verbindung gewonnen, und zwar dadurch, daß er mehrere Stunden Luft durch eine Lösung des Amino-kresols in heißem Wasser saugte. Auch einige Salze des Oxydationsproduktes stellte Kehrman dar, ließ jedoch die Frage nach der Konstitution des Körpers noch offen.

Wir stellten die Verbindung auf ähnliche Weise dar, nur arbeiteten wir bei weniger hoher Temperatur und fügten der wäßrigen Lösung etwas Ammoniumcarbonat zu. Bemerkte sei dabei, daß das *o*-Amino-*m*-kresol, das in der Kehrman'schen Mitteilung nicht beschrieben wird, bei 157—159° schmilzt und sich, abweichend von den vorher besprochenen Aminophenolen, nicht in größerer Menge durch Kochen des Oxims vom *o*-Aceto-*m*-kresol mit Salzsäure gewinnen läßt, da hierbei ganz überwiegend die normale hydrolytische

Spaltung des Oxims eintritt. Man stellt das Amin daher, wie üblich, durch Reduktion des entsprechenden Nitro-kresols dar.

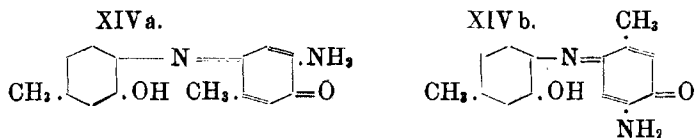
Im Gegensatz zu dem dimeren Chinon-imid aus Amino-xylenol ist das Kresol-Derivat, wie schon Kehrman feststellte, gegen Alkali sehr empfindlich, denn selbst dünne Laugen lösen den Körper in der Kälte unter Grünfärbung und Zersetzung rasch auf. Daher muß die Oxydation des Amino-kresols unter Ausschluß von fixem Alkali vorgenommen werden.

Im übrigen entspricht aber auch diese Verbindung in ihrem chemischen Verhalten den Oxydationsprodukten der beiden anderen untersuchten *meta*-substituierten *o*-Amino-phenole. Ihre Farbe ist ähnlich wie die des Bromderivates; ihr basischer Charakter ist in gleicher Weise ausgeprägt; mit Semicarbazidchlorhydrat liefert sie das salzsaure Salz eines »Semicarbazons«, aus dem Alkalien das vermutliche Azodicarbonamid XIII, einen gelben Körper vom Schmp. 195°, frei machen.

Erwärmt man das Oxydationsprodukt mit Essigsäure-anhydrid oder behandelt man es in Pyridin mit Acetylchlorid, so erhält man eine orangerote Monoacetylverbindung vom Schmp. 177—178°; bei stärkerer Einwirkung von Essigsäure-anhydrid scheint ein Diacetat zu entstehen, doch konnte die Substanz wegen starker Verharzung nicht in reinem Zustand gewonnen werden.

Besonders beweisend für die Konstitution des Oxydationsproduktes ist die Tatsache, daß es beim Erhitzen mit Eisessig-Salzsäure auf 120—130° unter Rückbildung von *o*-Amino-*m*-kresol gespalten wird.

In der Verbindung liegt darnach das Chinon-imid-Derivat XIVa vor.



Warum die Oxydation nicht, wie beim *o*-Amino-phenol, bis zur Bildung eines Phenoxazons und weiter eines Triphenidioxazins fortschreitet, ist nicht ohne weiteres ersichtlich. Denn ein absolutes Hindernis sollte in diesem Fall das *meta*-ständige Methyl nicht bilden, da durch Drehung des benzoiden oder des chinoiden Ringes um 180° ein Molekül vom Schema XIVb entsteht, in dem ein Ringschluß zum Phenoxazon möglich erscheint. Ob das Ausbleiben dieser Reaktion eine spezifische Wirkung von *meta*-ständigem Alkyl darstellt, soll durch weitere Versuche festgestellt werden.

Versuche.

3.5-Dimethyl-2-amino-benzochinon-(1.4)-[2.4-dimethyl-6-oxyl-phenyl]-imid-(4) (II).

Bei den Versuchen zur Oxydation des Amino-xylenols mit Wasserstoffsperoxyd ließ man das Oxydationsmittel in 30-proz. Lösung bald in der Kälte, bald in der Hitze auf eine Lösung des Phenols in normaler oder doppelt-normaler Lösung einwirken; man wandte es im Überschuß an oder ließ es umgekehrt nur so lange zutropfen, bis es nicht mehr verbraucht wurde; das Ergebnis blieb jedoch bei allen Versuchen ziemlich das gleiche, indem durchschnittlich die Hälfte vom Gewicht des angewandten Phenols an Oxydationsprodukt gewonnen wurde.

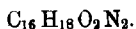
Vergleichende Versuche, bei denen die alkalische Lösung des Aminophenols mit Luft oder Sauerstoff geschüttelt wurde, gaben bessere Ausbeuten, und so blieb man denn bei diesem Verfahren stehen.

Beispielsweise löste man 70 g Amino-xylenol in 800 ccm 4-proz. Natronlauge unter schwachem Erwärmen und schüttelte die Flüssigkeit in einer großen, aufrecht stehenden Flasche, die durch ein Glasrohr im Korkverschluß mit einem Gasometer voll Sauerstoff in Verbindung stand, 24 Std. auf der Maschine. Nach dieser Zeit wurde kein Sauerstoff mehr aufgenommen. Das in reichlicher Menge abgeschiedene gelbe Pulver wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und einmal aus Benzol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug rd. 50 g.

Wurde die Lösung vor dem Schütteln mit Sauerstoff zum Sieden erhitzt und zwischendurch von Zeit zu Zeit von neuem erwärmt, so verlief die Oxydation wesentlich rascher; auch waren bei Versuchen im kleinen unter diesen Bedingungen die Ausbeuten noch besser.

Der Körper ist in der Kälte leicht löslich in Aceton, Essigester und Eisessig — in letzterem Mittel unter Salzbildung —, mäßig in Äther und Benzol, schwer in Methyl- und Äthylalkohol, sehr schwer in Benzin. Größere Mengen lassen sich bequem aus Benzol umkrystallisieren, aus dem sich die Substanz in derben, flächenreichen, orangegelben Krystallen von starkem Glanz abscheidet; für kleine Mengen ist Benzin empfehlenswert. Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 185°.

0.1347 g Sbst.: 0.3533 g CO₂, 0.0764 g H₂O. — 0.2218 g Sbst.: 0.5819 g CO₂, 0.1318 g H₂O. — 0.1710 g Sbst.: 0.4435 g CO₂, 0.1043 g H₂O. — 39.67 mg Sbst.: 103.4 mg CO₂, 25.0 mg H₂O. — 0.1798 g Sbst.: 0.4674 g CO₂, 0.1072 g H₂O. — 0.1064 g Sbst.: 9.6 ccm N (16°, 744 mm). — 0.2458 g Sbst.: 22.7 ccm N (20°, 754 mm).



Ber. C 71.1,

H 6.7,

N 10.4.

Gef. » 71.5, 71.6, 70.8, 70.5, 70.9, » 6.3, 6.7, 6.8, 7.1, 6.7, » 10.4, 10.7.

Molekulargewichts-Bestimmungen:

0.4705 g Sbst. in 19.57 g Benzol	(K = 50): 0.440°	Erniedrigung.
0.4441 » » » 17.9 » Naphthalin	(K = 69): 0.627°	»
0.6638 » » » 17.9 » »	(K = 69): 0.941°	»

Molgew. Ber. 270. Gef. 273, 273, 272.

Salze.

Salzsaures Salz: Verrührt man 1 g des dimeren Chinon-imids mit 5 ccm doppeltnormaler Salzsäure, so erhält man zunächst eine völlig oder annähernd klare Lösung, die aber sofort darauf zu einem dichten Brei von ziegelroten verfilzten kleinen Nadelchen erstarrt. Auf Zusatz von genügend Wasser geht alles wieder mit rotgelber Farbe in Lösung; verreibt man aber das abgesaugte und auf Ton abgepreßte Salz mit reinem Wasser, so wird nur ein Teil von ihm aufgenommen, während das meiste hydrolytisch gespalten wird, denn das Ungelöste färbt sich hellgelb und zeigt nach dem Trocknen den Schmelzpunkt der freien Base. Beim Eindunsten einer salzsauren Lösung im Vakuum hinterbleibt das Salz als ziegelrote kristallinische Masse.

Dagegen erhält man ein gelbbraunes Produkt, wenn man die salzsaure Lösung der Base auf dem Wasserbad zur Trockne dampft. Auch diese Substanz löst sich nur unvollkommen in Wasser und wird von ihm in die freie Base zurückverwandelt.

Leitet man trocknen Chlorwasserstoff in eine benzolische Lösung des dimeren Chinon-imids ein, so scheidet sich das Chlorhydrat in roten Kryställchen ab. Ein derartiges Präparat löste sich in wenig Wasser klar auf, wurde aber durch mehr Wasser gleichfalls hydrolysiert.

Analysiert wurden zwei rote Präparate, von denen das eine mit gasförmiger (I), das andere mit wäßriger (II) Salzsäure dargestellt worden war und ein gelbbraunes Präparat (III).

0.2506 g Sbst. I: 0.1208 g AgCl. — 0.2535 g Sbst. I: 21.1 ccm N (24°, 747 mm). — 0.1273 g Sbst. II: 4.10 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃. — 0.1923 g Sbst. III: 6.20 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₁₆H₁₈O₂N₂, HCl. Ber. N 9.2, Cl 11.6.

Gef. » 9.4, » 11.9, 11.4, 11.4.

Chlorplatinwasserstoffsäures Salz. Diese Verbindung scheidet sich als feinkörniger, dunkelorangefarbener Niederschlag aus, wenn man Chlorplatinwasserstoffsäure zu einer Lösung der Base in wenig Salzsäure fügt. Für die Analyse wurde das Salz mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und dann im Exsiccator getrocknet.

0.4289 g Sbst.: 0.0767 g Pt.

[C₁₆H₁₈O₂N₂, HCl]₂ PtCl₄. Ber. Pt 19.0. Gef. Pt 17.9.

Ketonderivate.

»Oxim« oder 3.5-Dimethyl-2-amino-4-[2.4-dimethyl-6-oxy-anilino]phenylhydroxylamin (VI). 1 g (1 Mol.-Gew.) dimeres Chinon-imid wurde mit 0.78 g (3 Mol.-Gew.) salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung 12 Min. gekocht. Nach längerem Stehen der Flüssigkeit fällt man das Oxim mit verd. Ammoniak aus und krystallisierte es aus einem Gemisch von 3 Tln. Methylalkohol und 2 Tln. Wasser um.

Lichtbräunlichgelbe Blättchen vom Schmp. 199—200°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Petroläther. Wird von Laugen und Säuren mit gelber Farbe aufgenommen.

0.2070 g Sbst.: 27.4 ccm N (20°, 746 mm).

$C_{16}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 14.8. Gef. N 15.1.

»Phenyl-hydrazon« oder 3.5-Dimethyl-2-amino-4-[2.4-dimethyl-6-oxy-anilino]-azobenzol (VIII). Eine Lösung äquimolekularer Mengen von Oxydationsprodukt und Phenyl-hydrazin in wenig Eisessig blieb 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen und wurde mit Wasser versetzt. Das Reaktionsprodukt schied sich amorph ab, wurde aber auf Zusatz von etwas Salzsäure krystallinisch. Da die Substanz sich schlecht umkrystallisieren ließ, wurde sie zur Reinigung mehrfach in Methylalkohol gelöst und durch wenig verd. Salzsäure ausgefällt.

Kleine, orangerote Nadelchen. Schmp. 294—296°. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, mäßig in Eisessig, schwer in Äther, Aceton und Benzol. Wird von verd. Mineralsäuren schwer aufgenommen, von Laugen gar nicht.

0.2118 g Sbst.: 26.7 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{22}H_{24}ON_4$. Ber. N 15.6. Gef. N 14.5.

»Semicarbazon« oder 3.5-Dimethyl-2-amino-4-[2.4-dimethyl-6-oxy-anilino]-benzol-azo-carbonamid 1 (VII). Kocht man ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. dimerem Chinon-imid und 2 Mol.-Gew. salzsaurem Semicarbazid in verd. Alkohol auf dem Wasserbad, so scheiden sich schon nach kurzer Zeit kleine, gelbe, flimmernde Blättchen aus, deren Menge rasch zunimmt. Dampft man nach etwa $\frac{1}{2}$ Std. etwas ein und läßt dann erkalten, so erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei.

Der Körper ist das salzsaure Salz des »Semicarbazons« und schmilzt bei 267°. In Alkohol und heißem Wasser ist das Salz leicht löslich.

0.1434 g Sbst.: 24.1 ccm N (22°, 747 mm). — 0.1615 g Sbst.: 27 ccm N (23°, 749 mm). — 0.2225 g Sbst.: 0.0866 g AgCl.

$C_{17}H_{21}O_2N_5, HCl$ Ber. N 19.3, Cl 9.8.
Gef. » 19.1, 19.0, » 9.6.

Mehrfache Wiederholungen des Versuches verliefen in gleicher Weise; setzte man aber dem Gemisch Natriumacetat zu, so wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen.

Das freie »Semicarbazon« fällt in gelben Flöckchen aus, wenn man eine heiße wäßrige Lösung des Chlorhydrats mit Ammoniak übersättigt. Aus Methylalkohol krystallisiert die Verbindung in feinen, gelben Nadelchen vom Schmp. 206—207°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, fast unlöslich in Petroläther. In Säuren und Laugen löst sich der Körper mit gelber Farbe.

0.0999 g Sbst.: 0.2274 g CO₂, 0.0596 g H₂O. — 0.1212 g Sbst.: 22.7 ccm N (21°, 744 mm).

C₁₇H₂₁O₂N₅. Ber. C 62.4, H 6.5, N 21.4.

Gef. » 62.1, » 6.7, » 21.3.

Acyllderivate.

N-Monoacetylderivat. Um zu diesem Körper zu gelangen, läßt man entweder die Base vom Schmp. 185° in Essigsäure-anhydrid bei Zimmertemperatur einen Tag lang stehen oder erwärmt sie mit der 5-fachen Menge Anhydrid auf dem Wasserbade, bis eine Probe beim Verreiben mit Soda ein Produkt liefert, das nicht mehr in verd. Salzsäure löslich ist, oder erhitzt das Gemisch von Base und Anhydrid 4—5 Min. zum Sieden. In jedem Fall gibt man das Reaktionsgemisch in überschüssige Sodalösung, verreibt, bis das Essigsäure-anhydrid zerstört und der ausgeschiedene Niederschlag körnig geworden ist, behandelt die Substanz mit kalter verd. Salzsäure zur Beseitigung von etwa noch unverändertem Ausgangsmaterial und kocht sie schließlich mit etwas Methylalkohol aus, um vielleicht entstandenes Diacetat auszuziehen.

Man kann die Verbindung auch in Pyridin darstellen: Zu dem Zweck löst man die Base auf dem Wasserbad in der eben erforderlichen Menge Pyridin auf, kühlt darauf mit Eis ab und läßt 2 Mol.-Gew. Acetylchlorid — auf 10 g Base 6 g — zutropfen. Nach 24-stündigem Stehen wird der ausgeschiedene Krystallbrei abfiltriert und mit 5-proz. Schwefelsäure verrieben.

Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Eisessig, der mit etwas Wasser verdünnt ist. Der Körper krystallisiert in glänzenden, orangegelben Blättchen, die bei 219° schmelzen. In der Hitze ist er in Eisessig leicht löslich, mäßig in Alkohol und Benzol, schwer in Benzin.

0.1658 g Sbst.: 0.4196 g CO₂, 0.1036 g H₂O. — 38.93 mg Sbst.: 98.6 mg CO₂, 22.8 mg H₂O. — 0.1058 g Sbst.: 0.2697 g CO₂, 0.0615 g H₂O. — 0.2633 g Sbst.: 20.4 ccm N (21°, 753 mm). — 35.7 mg Sbst.: 3.1 ccm N (25°, 719 mm).

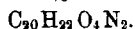
C₁₈H₂₀O₃N₂. Ber. C 69.2, H 6.5, N 9.0.

Gef. » 69.0, 69.1, 69.5, » 7.0, 6.6, 6.5, » 8.9, 9.4.

O, N-Diacetylderivat. Diese Verbindung entsteht, wenn das dimere Chinon-imid einige Stunden mit Essigsäure-anhydrid gekocht wird, doch tritt hierbei mitunter Verharzung ein. Man erwärmt daher zweckmäßig nur auf Wasserbad-Temperatur; 24-stündiges Erwärmen mit der 5-fachen Menge Anhydrid liefert das Diacetat in guter Ausbeute. Das durch Eingießen in Wasser abgeschiedene Rohprodukt digeriert man erst mit Soda, dann mit verd. Salzsäure und krystallisiert es zum Schluß aus Methylalkohol oder verd. Essigsäure um.

Die Substanz bildet kurze, flache, schwefelgelbe Nadeln, schmilzt bei 149° und ist in Eisessig und warmem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol, Benzol und Äther ziemlich schwer, in Petroläther sehr schwer löslich.

0.1442 g Sbst.: 0.3583 g CO₂, 0.0847 g H₂O. — 38.85 mg Sbst.: 96.3 mg CO₂, 24.0 mg H₂O. — 0.1125 g Sbst.: 0.2806 g CO₂, 0.0646 g H₂O. — 0.1614 g Sbst.: 0.3987 g CO₂, 0.0892 g H₂O. — 33.97 mg Sbst.: 2.7 ccm N (26°, 714 mm). — 0.0993 g Sbst.: 6.75 ccm N (15°, 764 mm). — 0.1161 g Sbst.: 3.3 ccm ⁿ/₅-Säure (nach Kjeldahl).



Ber. C 67.8,

H 6.3,

N 7.9.

Gef. » 67.8, 67.6, 68.0, 67.4, » 6.6, 6.9, 6.4, 6.2, » 8.5, 8.0, 8.0.

N-Propionylderivat. 2 g Oxydationsprodukt und 2 g Propionylchlorid ließ man in Pyridin unter den oben für die Darstellung der Monoacetylverbindung angegebenen Bedingungen auf einander einwirken und arbeitete das Reaktionsgemisch in gleicher Weise auf. Feine, flache, gelbe Nadelchen aus Eisessig. Schmp. 182—183°.

0.1311 g Sbst.: 0.3375 g CO₂, 0.0822 g H₂O.

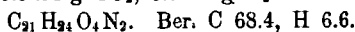


Gef. » 70.2, » 7.0.

O-Propionyl-N-acetyl-Derivat. Die N-Acetylverbindung vom Schmp. 219° wurde mit der 20-fachen Menge Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbad erhitzt, bis nach etwa 24 Stdn. völlige Lösung eingetreten war. Man goß darauf in Wasser, behandelte das Reaktionsprodukt mit Soda und verd. Salzsäure und krystallisierte es schließlich aus Eisessig um.

Gelbe Nadeln vom Schmp. 139—140°.

0.1395 g Sbst.: 0.3491 g CO₂, 0.0806 g H₂O.



Gef. » 68.3, » 6.5.

Diazotierung des Oxydationsproduktes.

Diazoniumbase (?). 5 g dimeres Chinon-imid verrieb man mit einer Mischung von 15 ccm konz. Salzsäure und 100 ccm Wasser, verdünnte

mit 500 ccm Wasser, erwärmte auf 60—70° und fügte zu der noch etwas trüben Lösung tropfenweise so lange konz. Salzsäure hinzu, bis sie vollkommen klar geworden war. Darauf kühlte man mit Eis und gab unter kräftigem Turbinieren auf einmal eine Lösung von 1.2 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser hinzu. Die Flüssigkeit trübte sich alsbald, und es schieden sich schaumige Massen eines rotstichig gelben Körpers ab. Als deren Menge nicht mehr zuzunehmen schien, filtrierte man ab, trocknete die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure und krystallisierte schließlich aus Eisessig um.

Flache, glänzende, rotgelbe Nadelchen, die bei 175° verpuffen.

0.0615 g Sbst.: 8.5 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{16}H_{17}O_3N_3$. Ber. N 14.1. Gef. N 15.3.

Phenol. Man diazotierte, wie eben beschrieben, ließ jedoch die Lösung samt der ausgeschiedenen Substanz 3 Tage auf dem Wasserbad stehen. Darauf filtrierte man den Niederschlag ab, wusch mit Wasser und trocknete ihn über Schwefelsäure. Da der Körper sich nicht umkrystallisieren ließ, löste man ihn in 1-proz. Natronlauge auf und ließ die filtrierte Lösung in überschüssige verd. Salzsäure eintropfen. Die ausgeschiedenen gelbroten amorphen Flocken wurden abfiltriert, gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Substanz schmolz sehr unscharf zwischen 140° und 160°.

0.0445 g Sbst.: 0.1167 g CO₂, 0.0246 g H₂O. — 0.0431 g Sbst.: 2.2 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{16}H_{17}O_3N$. Ber. C 70.8, H 6.3, N 5.2.

Gef. » 71.5, » 6.2, » 5.6.

Hydrolytische Spaltung des dimeren Chinon-imids.

2 g Base vom Schmp. 185° wurden mit einer Mischung von 5 ccm konz. Salzsäure und 5 ccm Eisessig 12 Stdn. im Rohr auf 120—130° erhitzt. Nach dem Erkalten enthielt das Rohr eine schwarze amorphe Masse und eine dunkle Flüssigkeit. Der Inhalt wurde mit heißem Wasser herausgespült und 3 Stdn. mit Tierkohle gekocht. Das Filtrat vom Ungelösten sah tief weinrot aus und ließ nach Zusatz überschüssigen Alkalis beim Schütteln mit Sauerstoff reichliche Mengen des Ausgangsmaterials fallen, das durch den Schmp. 184—185° und den gleichen Misch-Schmelzpunkt identifiziert wurde.

Aus dem amorphen Rückstand ließ sich keine faßbare Substanz isolieren.

o-Dimethylamino-symm.-m-xylenol und Versuch zur Methylierung des dimeren Chinon-imids.

5 g salzsaures o-Amino-xylenol erhitzte man mit 15 g Methylalkohol 7 Stdn. im Rohr auf 170—180°, trieb nach Zusatz von Alkali das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf über, trocknete es in Äther über Natriumsulfat und rektifizierte es schließlich unter vermindertem Druck.

Farbloses Öl, das unter 68 mm Druck bei 154—156° siedet.

0.1632 g Sbst.: 0.4399 g CO₂, 0.1322 g H₂O.

C₁₀H₁₅ON. Ber. C 72.7, H 9.2.

Gef. » 73.5, » 9.1.

$d_4^{20.6} = 0.9955$. — $d_4^{20} = 0.996$. — $n_\alpha = 1.51811$, $n_D = 1.52225$, $n_\beta = 1.53437$, $n_\gamma = 1.54476$ bei 20.6°. — $n_D^{20} = 1.5225$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C ₁₀ H ₁₅ O'N ^{tert.} $\sqrt[3]{3}$	49.90	50.24	1.14	1.80
Gef.	50.27	50.61	1.32	2.16
EM	+ 0.37	+ 0.37	+ 0.18	+ 0.36
EΣ	+ 0.22	+ 0.22	+ 16%	+ 20%

Die spezif. Exaltationen erscheinen recht niedrig; ob dies etwa an dem Präparat gelegen hat oder derartigen Verbindungen eigentümlich ist, bleibt noch zu untersuchen¹⁾.

Zur Charakterisierung der flüssigen Verbindung stellte man ihr Phenyl-urethan dar, indem man 0.7 g des Phenols und 1 g Phenylisocyanat unter Zusatz von etwa 0.05 g Natrium in 7 ccm trockenem Äther am Rückflußkühler, der durch ein Chlorcalcium-Rohr verschlossen war, auf dem Wasserbad digerierte. Nach 35 Min. erstarrte der Kolbeninhalt plötzlich zu einem Krystallbrei. Man verjagte den Äther und nahm den Rückstand in siedendem Schwerbenzin auf, wobei anorganische Beimengungen und etwa entstandener Diphenylharnstoff ungelöst bleiben mußten. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten das Phenyl-urethan ab und wurde nochmals aus dem gleichen Mittel umkrystallisiert.

Feine, weiße, verfilzte Nadeln vom Schmp. 132—133°.

0.0667 g Sbst.: 0.1751 g CO₂, 0.0430 g H₂O.

C₁₇H₂₀O₂N₂. Ber. C 71.8, H 7.1.

Gef. » 71.6, » 7.2.

Als man das salzsaure Salz des dimeren Chinonimids in der gleichen Weise mit Methylalkohol im Rohr erhitzte, hatte der Röhreninhalt dasselbe Aussehen wie bei dem Versuch mit dem Amino-xenol-Chlorhydrat. Als das Filtrat von den amorphen schwarzen Massen mit Alkali geschüttelt wurde, bildete sich das Oxydationsprodukt vom Schmp. 185° zurück. Mit Wasserdämpfen ging in geringer Menge ein gelbliches Öl über, das die Eigenschaften des *o*-Dimethyl-amino-xenols besaß und als solches durch Überführung in das Phenyl-urethan vom Schmp. 132—133° identifiziert wurde.

¹⁾ Nachdem dieser Satz geschrieben war, erschien die interessante Arbeit von Ley und G. Pfeiffer (B. 54, 363 [1921]) über das optische Verhalten tertiärer aliphatisch-aromatischer Amine, aus der hervorgeht, daß die *ortho*-Derivate dieser Basen anscheinend allgemein durch ungewöhnlich niedrige Exaltationen ausgezeichnet sind.

Bromderivate des symm.-m-Xylenols und seiner o-Nitro- und o-Aminoverbindung.

o-Amino-p-brom-symm.-m-xylenol: Das bromwasserstoffsäure Salz dieses Amins erhält man in vorzüglicher Ausbeute, wenn man das Chlorhydrat des *o*-Amino-xylenols mit Schwefelkohlenstoff verreibt, dazu die äquimolekulare Menge Brom in Schwefelkohlenstoff fügt und das Lösungsmittel dann verdunstet. Man nimmt den Rückstand in verd. Natronlauge auf, filtriert von geringen, durch Oxydation entstandenen Beimengungen ab, fällt aus dem Filtrat das gebromte Amino-xylenol durch Essigsäure aus, trocknet den Niederschlag auf dem Wasserbad und krystallisiert ihn aus Benzol um.

Weiß, fettglänzende Schuppen vom Schmp. 136—138°. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, sowie Äther; in Benzol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich.

0.1426 g Sbst.: 8.1 ccm N (8°, 749 mm).

$C_8H_{10}ONBr$. Ber. N 6.5. Gef. N 6.7.

Oxim des o-Aceto-p-brom-symm.-m-xylenols: Das Oxim des *o*-Aceto-xylenols wurde in Schwefelkohlenstoff aufgeschlämmt und mit überschüssigem Brom — 2 Mol.-Gew. auf 1 Mol.-Gew. Oxim — in gleichem Mittel versetzt. Unter ziemlich lebhafter Entwicklung von Bromwasserstoff bildete sich eine körnige Masse, die abgesaugt, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert wurde.

Feine, weiße Nadeln vom Schmp. 188°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, mäßig in Benzol, schwer in Petroläther.

0.2131 g Sbst.: 0.1564 g AgBr.

$C_{10}H_{12}O_2NBr$. Ber. Br 31.0. Gef. Br 31.2.

Zur Umwandlung in das gebromte Amino-xylenol kochte man das Oxim einige Minuten mit der 20-fachen Menge Salzsäure (1:1), filtrierte von harzigen Verunreinigungen ab, dampfte das Filtrat fast zur Trockne und versetzte es dann mit neutralem Natriumsulfit. Der Niederschlag krystallisierte aus Benzol in den gleichen Schuppen wie das Bromamino-xylenol und stimmte auch im Schmelzpunkt mit ihm überein.

o-Nitro-p-brom-symm.-m-xylenol: Zu einer Lösung von *p*-Brom-symm.-m-xylenol in der 5-fachen Menge Eisessig gab man bei einer Temperatur von 25—30° langsam die äquimolekulare Menge konz. Salpetersäure hinzu, wobei sich etwas Gas entwickelte und die Lösung eine tiefrote Färbung annahm. Man erwärmte noch kurze Zeit auf dem Wasserbad und ließ dann erkalten. Die in reichlicher Menge ausgeschiedenen Krystalle erwiesen sich als fast reines Mononitroderivat. Aus der Mutterlauge konnte durch Ausspritzen mit Wasser

noch etwas weniger reines Produkt gewonnen werden. Die Ausbeute betrug rd. 90% d. Th.

Auch wenn man die essigsäure Lösung des Brom-xylenols zu einem Gemisch von 1 Tl. konz. Salpetersäure und 2 Tln. Eisessig zutropfen läßt und nach dem Verdünnen mit Wasser das Nitrierungsprodukt mit Wasserdampf übertreibt, erhält man es rasch rein.

Der Körper krystallisiert aus Petroläther in weißen Nadeln, die sich am Licht färben und bei 140—140.5° schmelzen. In Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Eisessig und Benzol ist er leicht löslich, schwer in Petroläther. Übergießt man ihn mit 2-n. Natronlauge, so entsteht das gelbgefärbte Natriumsalz, das erst beim Verdünnen mit Wasser mit tiefgelber Farbe in Lösung geht.

0.1583 g Sbst.: 7.8 ccm N (10°, 742 mm).

$C_8H_8O_2NBr$. Ber. N 5.7. Gef. N 5.7.

p-Brom-symm.-m-xylenol aus o-Amino-p-brom-xylenol: Man stellte zunächst einen Vorversuch mit *o*-Amino-xylenol an, indem man es diazotierte und dann Natriumstannit in der Kälte einwirken ließ. Als man nach dem Ansäuern Wasserdampf durch das Gemisch leitete, ging reines *symm.-m*-Xylenol über. Die Ausbeute war gut.

In genau entsprechender Weise wurde aus dem gebromten Amino-xylenol die Aminogruppe entfernt. Folgende Mengen wurden verwendet: 8.3 g salzsaures Amino-brom-xylenol in 50 ccm Wasser und 20 ccm Alkohol wurden mit 7—8 ccm konz. Salzsäure und 2.1 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser diazotiert, worauf man in eine Lösung von 12 g Ätznatron in 36 ccm Wasser einlaufen ließ und eine Natriumstannit-Lösung aus 9.5 g Zinnchlorür zugab. Nach dem Ansäuern ging mit Wasserdampf ein Produkt über, das zum größten Teil erstarrte und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 116° schmolz, d. h. reines *p*-Brom-*symm.-m*-xylenol war.

o-Brom-symm.-m-xylenol: Eine Diazolösung aus 5 g salzsaurem *o*-Amino-xylenol und 5 ccm konz. Salzsäure in 30 ccm Wasser und 2.2 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser ließ man im Laufe von 10 Min. unter stetem Umschütteln in eine siedende Lösung von Kupferbromür einfließen, die aus 4.6 g Kupfervitriol, 13 g Bromkalium, 3.5 g konz. Schwefelsäure, 6 g Kupfer und 35 ccm Wasser bereitet war. Man erhitzte das Gemisch noch $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbad und leitete dann Wasserdampf hindurch. Es ging ein gelbes Öl über, das einen starken Phenolgeruch besaß und rasch erstarrte.

Unter 33 mm Druck siedete das *o*-Brom-xylenol bei 126°. Eine Probe krystallisierte aus niedrig siedendem Petroläther in derben, flachen, glasglänzenden Prismen und schmolz bei 54°. In allen gebräuchlichen organischen Mitteln ist der Körper leicht löslich.

0.2686 g Subst.: 0.2507 g AgBr.

C_8H_9OBr . Ber. Br 39.8. Gef. Br 39.7.

3.5-Dimethyl-2-amino-benzochinon-(1,4)-[2.4-dimethyl-3-brom-6-oxyphenyl]-imid-(4) (V).

1 g *o*-Amino-*p*-brom-xylenol in 14 ccm 2-*n*. Natronlauge und 20 ccm Wasser schüttelte man $1\frac{1}{2}$ Stdn. mit Sauerstoff, filtrierte das ausgeschiedene gelbe Pulver ab und krystallisierte es aus Methylalkohol um.

Der Körper bildet braunrote Tafeln mit blauem Oberflächenglanz und schmilzt bei 199—200°. In Äthylalkohol und Eisessig ist er leicht löslich, schwerer in Methylalkohol und Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

0.1053 g Subst.: 0.0570 g AgBr.

$C_{16}H_{17}O_2N_2Br$. Ber. Br 22.9. Gef. Br 23.0.

Zur Darstellung eines Vergleichspräparates ließ man zu einer Auflösung von 1 g des Oxydationsproduktes von *o*-Amino-xylenol in 15–20 ccm Eisessig unter Kühlung eine Lösung von 1.2 g Brom in 10 ccm Eisessig zutropfen. Nach einigen Stunden erwärmte man das Gemisch noch kurze Zeit auf dem Wasserbad und spritzte nach dem Wiedererkalten das Reaktionsprodukt vorsichtig mit Wasser aus. Die Substanz glich äußerlich dem Oxydationsprodukt des Amino-brom-xylenols und erwies sich auch durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt identisch mit ihm.

Derivate des m-Brom-m-kresols.

Das *m*-Brom-*m*-kresol wurde auf dem von Neville und Winther gewiesenen Weg aus Nitro-*o*-toluidin ($CH_3:NH_2:NO_2 = 1:2:5$) dargestellt, doch mußte das Verfahren, für dessen einzelne Phasen sich in der Literatur meist keine genauen Angaben finden, erst im einzelnen durchgearbeitet und stellenweise abgeändert werden. Mehrfach erprobte Vorschriften für die Darstellung der einzelnen Produkte finden sich in der Dissertation des einen von uns¹⁾. Die Eigenschaften der verschiedenen Verbindungen fanden wir im allgemeinen den Angaben der genannten Autoren entsprechend. Bemerkte sei, daß das *m*-Brom-*m*-toluidin unter 15 mm Druck bei 150—151°, das *m*-Brom-*m*-kresol unter 28 mm Druck bei 161—162° siedet.

m-Brom-*m*-kresol-methyläther. 59 g *m*-Brom-kresol wurden unter gelindem Erwärmen in 520 ccm 4-proz. Natronlauge gelöst und mit 37 g Dimethylsulfat geschüttelt. Der gebildete Äther wurde über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum rektifiziert. Ausbeute: 35 g.

Farbloses, stark lichtbrechendes Öl. Sdp.₂₀ 139—140°.

¹⁾ R. Weller, Marburg 1920.

0.1744 g Sbst.: 8.7 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₈H₉OBr. Ber. Br 39.8. Gef. Br 39.9.

p-Benzolazo-m-brom-m-kresol. Zu einer Lösung von 2 g Bromkresol in 200 ccm 1-proz. Natronlauge ließ man an der Turbine die äquimolekulare Menge einer Lösung von Benzoldiazoniumchlorid fließen, filtrierte den entstandenen Niederschlag des Diazoderivates ab und säuerte das Filtrat mit Essigsäure an. Die Monoazoverbindung schied sich ölig ab und wurde darum in Äther aufgenommen. Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieb ein fester Rückstand, der aus Benzin umkrystallisiert werden konnte.

Rubinrote, lebhaft glänzende Blättchen vom Schmp. 97—99°.

0.1930 g Sbst.: 16.0 ccm N (13°, 748 mm).

C₁₃H₁₁ON₂Br. Ber. N 9.6. Gef. N 9.6.

Dis-benzolazo-m-brom-m-kresol. Der beim vorigen Versuch erhaltene Niederschlag wurde nach dem Verreiben mit Natronlauge aus Eisessig umkrystallisiert.

Ziegelrote, glänzende Prismen. Schmp. 171—173°.

0.2247 g Sbst.: 28.2 ccm N (13°, 732 mm).

C₁₉H₁₅ON₄Br. Ber. N 14.2. Gef. N 14.2.

o-Aceto-m-brom-m-kresol. Eine Lösung von 35 g Bromkresolmethyläther und 14.2 g Acetylchlorid im 3-fachen Vol. Schwefelkohlenstoff wurde allmählich mit 27 g Aluminiumchlorid versetzt, blieb über Nacht stehen und wurde dann bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung gekocht. Nach dem Erkalten fügte man weitere 14.2 g Aluminiumchlorid hinzu, kochte nochmals, destillierte den Schwefelkohlenstoff ab und zersetzte den Rückstand mit Eis und Salzsäure. Das ölige Reaktionsprodukt nahm man in Äther auf, schüttelte die Lösung erschöpfend mit 8-proz. Natronlauge durch, säuerte den alkalischen Auszug an, trieb das Ketophenol mit Wasserdampf über und nahm es abermals in Äther auf. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde die Substanz im Vakuum rektifiziert; das erstarrte Destillat krystallisierte man aus Leichtbenzin um.

Derbe, glasglänzende Prismen vom Schmp. 50—52°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln.

0.1312 g Sbst.: 5.7 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₉H₉O₂Br. Ber. Br 34.9. Gef. Br 34.7.

Das Semicarbazon des Ketons wurde in der üblichen Weise bei etwas erhöhter Temperatur gewonnen.

Weißer Nadeln aus Alkohol. Schmp. 218—220°.

0.0963 g Sbst.: 12.6 ccm N (17°, 752 mm).

C₁₀H₁₂O₂N₃Br. Ber. N 14.7. Gef. N 14.9.

Zur Darstellung des Oxims ließ man eine Lösung von 15 g Keton und 15 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in 225 ccm 8-proz. Natronlauge 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Als man darauf die Flüssigkeit unter Eiskühlung mit Salzsäure versetzte, fiel das Oxim in schmutzig-weißen Flocken aus, die getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert wurden. Ausbeute: 13 g.

Weiß, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 127°. Sehr leicht löslich in Methyl- und Äthyl-Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in kaltem Benzol und Petroläther.

0.1132 g Sbst.: 6.0 ccm N (22°, 749 mm).

$C_9H_{10}O_2NBr$. Ber. N 5.7. Gef. N 5.9.

o-Amino-*m*-brom-*m*-kresol (IX). Zur Umwandlung des Oxims in das Amino-phenol kocht man es mit der 20-fachen Menge Salzsäure (1 : 1). Das Oxim geht rasch in Lösung, wobei die Flüssigkeit einen gelblichen Ton annimmt. Sobald die Färbung dunkler wird, dampft man die Lösung in einer Porzellanschale bis zur beginnenden Krystallisation ein, wobei man zweckmäßig zur Verhütung von Oxydation Schwefelwasserstoff einleitet. Auf Zusatz von neutralem Natriumsulfit scheidet sich die Base in weißen Flocken ab, die man mit schwefelwasserstoff-haltigem Wasser wäscht und dann aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure umkrystallisiert. Ausbeute: etwa 70 % d. Th.

Derbe, weiße, stark glänzende Nadeln, die unter vorhergehender Dunkelfärbung bei 140—141° schmelzen.

0.0930 g Sbst.: 5.9 ccm N (22°, 746 mm).

C_7H_8ONBr . Ber. N 6.8. Gef. N 7.0.

Das salzsaure Salz der Base krystallisiert in perlmutterglänzenden Blättchen und schmilzt bei 225—228°.

Zur Reduktion gab man zu einer Lösung von 1.5 g des gebromten Aminokresols in 20 ccm Alkohol und 20 g Eisessig erst in der Wärme, dann bei Zimmertemperatur im Laufe von etwa 12 Stdn. 500 g 2-proz. Natriumamalgam, wobei man von Zeit zu Zeit das auskrystallisierende Natriumacetat durch Verdünnen mit Wasser in Lösung brachte und die Flüssigkeit durch Zugabe von Eisessig stets sauer hielt. Alsdann säuerte man mit Schwefelsäure an, filtrierte das ausgeschiedene Salz ab, dampfte bis zur erneuten Krystallisation ein und schüttelte nach Zugabe von überschüssiger Natronlauge mit Benzoylchlorid durch. Es schied sich eine rötlich gefärbte, halb feste Masse aus, die allmählich ganz erstarrte und nach dem Abfiltrieren und Verreiben mit Methylalkohol aus dem gleichen Mittel umkrystallisiert wurde. Nach der zweiten Krystallisation schmolz das Produkt für sich bei 143—144°, gemischt mit einem Vergleichspräparat (s. u.) vom Schmp. 152° bei 147—148°.

3-Brom-5-methyl-2-amino-benzochinon-(1.4)-[2-brom-4-methyl-6-oxy-phenyl]-imid-4 (Xa).

Man löste 1 g Amino-brom-kresol unter gelindem Erwärmen in reichlich Wasser auf, fügte 3 Tropfen 8-proz. Natronlauge hinzu und saugte bei Zimmertemperatur durch die Lösung 24 Stdn. einen kräftigen Luftstrom. Bald schieden sich dunkelgelbe, krystallinische Flitterchen ab, deren Menge allmählich beträchtlich zunahm. Man saugte ab, trocknete das Produkt auf dem Wasserbad und krystallisierte es aus Benzol oder Alkohol um.

Aus Benzol kommt der Körper in dunkelgelben Blättchen heraus, aus Alkohol in bräunlich-roten Täfelchen, die einen lebhaften Flächenglanz besitzen. Der Schmelzpunkt liegt bei 218—219°. In Eisessig löst sich die Verbindung schon in der Kälte leicht, in anderen Mitteln erst beim Erwärmen. Von verd. Säuren wird sie leicht aufgenommen und durch Laugen wieder ausgefällt.

0.0929 g Sbst.: 0.1430 g CO₂, 0.0272 g H₂O.
 C₁₄H₁₂O₂N₂Br₂. Ber. C 42.0, H 3.0.
 Gef. > 42.0, > 3.3.

Derivate des *m*-Kresols.

o-Amino-*m*-kresol (XII). Ein Gemisch von 40 g *o*-Nitro-*m*-kresol, das nach den Angaben von Staedel und Kolb¹⁾ dargestellt worden war, und 60 g Zinn wurde mit 250 ccm konz. Salzsäure so lange gekocht, bis eine herausgenommene Probe beim Verdünnen mit Wasser klar blieb. Man verdünnte darauf mit etwa 2 l Wasser, fällte das Zinn auf dem Wasserbad durch Schwefelwasserstoff aus, dampfte das Filtrat unter Durchleiten von Schwefelwasserstoff auf ein kleines Volumen ein, stumpfte die Salzsäure annähernd mit Natronlauge ab und fällte schließlich das Aminophenol durch konz. Natriumsulfit-Lösung aus. Der Körper kann aus wäßriger schwefeliger Säure oder aus Benzol umkrystallisiert werden und scheidet sich aus diesen Mitteln in farblosen, verfilzten Nadelchen ab, die sich an der Luft bald bräunen. Er schmilzt unter vorherigem Erweichen bei 157—159°. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie die anderer Aminophenole.

0.1328 g Sbst.: 12.9 ccm N (11°, 754 mm).
 C₇H₉ON. Ber. N 11.4 Gef. N 11.4.

Zur Charakterisierung der Substanz verwandelte man sie durch Schütteln in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid in ihr Dibenzoylderivat. Nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol lag der Schmelzpunkt

¹⁾ A. 259, 210 [1890].

bei 152°, nach 6-maligem bei 162—163°, war aber noch nicht konstant. Ähnlich verhielt sich ein Präparat, das durch Benzoylierung in Pyridin gewonnen worden war. Auf völlige Reinigung der Verbindung wurde verzichtet, da der Reinheitsgrad für die Identifizierung des Körpers mit dem oben erwähnten, aus *o*-Amino-*m*-brom-*m*-kresol erhaltenen Präparat ausreichte.

0.1518 g Sbst.: 5.9 ccm N (17.5°, 748 mm).

$C_{21}H_{17}O_3N$. Ber. N 4.2. Gef. N 4.4.

5-Methyl-2-amino-benzochinon-(1,4)-[4-methyl-6-oxy-phenyl]-imid-(4)
(XIV a).

17 g *o*-Amino-*m*-kresol löste man unter Erwärmen in 2.5 l Wasser, das mit einigen Tropfen einer Lösung von Ammoniumcarbonat versetzt war, und leitete 48 Stdn. einen ruhigen Luftstrom durch die Flüssigkeit. Das in kleinen Kryställchen abgeschiedene Oxydationsprodukt schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol entsprechend der Angabe von Kehrman und Bühler¹⁾ bei 176—177° und sah ziegeirot aus. Durch wiederholtes Umkrystallisieren ließ sich jedoch der Schmelzpunkt auf 185—186° erhöhen. Die Ausbeute betrug 9 g.

0.1370 g Sbst.: 0.3483 g CO₂, 0.0711 g H₂O. — 0.1340 g Sbst.: 13.1 ccm N (13°, 757 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 69.4, H 5.8, N 11.6.

Gef. » 69.4, » 5.8, » 11.4.

Hydrolytische Spaltung. 2 g des Oxydationsproduktes wurden mit 5 ccm konz. Salzsäure und 5 ccm Eisessig 12 Stdn. im Rohr auf 120—130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt bestand aus einer dunklen Flüssigkeit und harzigen Massen. Man kochte das Filtrat vom Harz 2 Stdn. mit Tierkohle, engte es darauf unter Durchleiten von Schwefelwasserstoff stark ein und fügte Natriumsulfit hinzu. Es schied sich eine kleine Menge einer krystallinischen Substanz aus, die aus Benzol umkrystallisiert wurde. Die Verbindung erwies sich als *o*-Amino-*m*-kresol, denn sie schmolz für sich und gemischt mit einem Vergleichspräparat bei 156—158°.

N-Monoacetylderivat. Zu einer eiskalten Lösung von 1 g des dimeren Chinon-imids in der eben erforderlichen Menge Pyridin fügte man tropfenweise 1.2 g Acetylchlorid und ließ das Gemisch etwa 3 Stdn. bei 0° stehen. Das ausgeschiedene salzsaure Pyridin wurde abgesaugt und das Filtrat in 300 ccm Wasser gegossen. Beim Umrühren fiel ein orangerotes Pulver aus, das aus verd. Essigsäure umkrystallisiert wurde. Auch verd. Methylalkohol ist ein geeignetes Krystallisationsmittel.

Bräunlichgelbe, glänzende Blättchen. Schmp. 177—178°.

¹⁾ B. 39, 137 [1906].

0.0868 g Sbst.: 8.1 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{16}H_{16}O_3N_2$. Ber. N 9.9. Gef. N 10.3.

»Semicarbazon« oder 5-Methyl-2-amino-4-[4-methyl-6-oxy-anilino]-benzol-azo-carbonamid-1 (XIII).

Als man 1.5 g Oxydationsprodukt und 1.3 g salzsaures Semicarbazid in wäßrig-alkoholischer Lösung unter Rückfluß kochte, begann die Lösung nach 15 Min. Krystalle abzusecheiden, deren Menge beim Erkalten stark zunahm. Aus dem Filtrat wurde beim Eindampfen noch eine zweite Krystallisation gewonnen.

Aus der wäßrigen Lösung dieses salzsauren Salzes fällte man durch Ammoniak das freie »Semicarbazon« und krystallisierte es aus Alkohol um. Goldgelbe, glänzende Nadelchen, die bei 195° unter Zersetzung schmelzen.

0.1007 g Sbst.: 20.3 ccm N (16°, 748 mm).

$C_{15}H_{17}O_2N_5$. Ber. N 23.4. Gef. N 23.0.

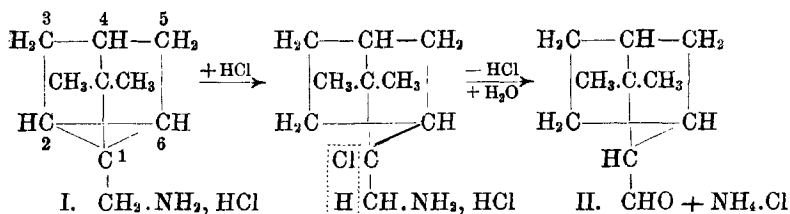
Marburg, Chemisches Institut.

153. P. Lipp und C. Padberg: Das Apo-tricyclol, ein Abkömmling des Cyclopropanols und seine Ketisierung.

[Aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.]¹⁾

(Eingegangen am 1. April 1921.)

Vor Jahresfrist teilte der eine von uns mit, daß salzsaures ω -Amino-tricyclen (I.) beim kurzen Erwärmen mit rauchender Salzsäure in Camphenilanaldehyd (II.) und Ammoniak gespalten wird²⁾. Zur Erklärung dieses Vorgangs wurde damals eine Sprengung des Trimethylenringes unter Chlorwasserstoff-Addition an C-Atom 2 und 6 angenommen. Nach den Erfahrungen, die H. Meerwein und K. van Emster in der Zwischenzeit am Tricyclen gemacht haben³⁾, ist es wahrscheinlicher, daß die Ringspaltung nicht zwischen C-Atom 2 und 6, sondern zwischen 1 und 2 bzw. 6 erfolgt:



¹⁾ Der Rheinischen Gesellschaft für wissenschaftliche Forschung, welche Mittel zur Ausführung dieser Untersuchung zur Verfügung stellte, sei auch hier aufrichtig gedankt.

²⁾ B. 53, 771 [1920].

³⁾ B. 53, 1819 [1920].