

eben Naturkupfer ein, so findet sofort um diese Punkte Farbstoffbildung statt und schreitet konzentrisch fort.

Damit war also eine Farbstoffbildung mittels salpetriger Säure nachgewiesen; es blieb zu konstatieren, ob nicht die Reaktion auch ohne Salpetersäure geht.

Es wird eine Lösung von 1 Tl. Thymol-äthyläther in 20 Tln. Eisessig auf 6° abgekühlt und in dieselbe tropfenweise eine Lösung von 1 Mol. Natriumnitrit in Essigsäure, die mit einem Überschuß von 20-proz. Überchlorsäure versetzt war, eingetragen. Die Farbstoffbildung setzt mit dem ersten Tropfen ein, und nach einigen Minuten fällt ein reichlicher Krystallniederschlag eines metallglänzenden dunkelblauen Perchlorats aus, der bald nicht mehr zunimmt.

Die Oxoniumsalzbildung findet hier also bedeutend schneller statt, als bei Benutzung von Salpetersäure.

Die Analyse des Salzes, sowie sein Verhalten gegen reine Salpetersäure wird die Anhaltspunkte zur Entscheidung, ob Nietzki's Theorie genügt, bringen. Aber auch diese Form des Versuches macht es sehr wahrscheinlich, daß das primäre Einwirkungsprodukt von salpetriger Säure auf die Phenoläther, wie die Oxoniumtheorie es voraussieht, ein Salz des Indophenoläthers ist.

275. F. Kehrman und H. Decker: Über die Oxoniumsalze aus Phenol-äthern und Phenolen, II. Mitteilung: F. Kehrman und Ch. Schmajewski: Über die Zersetzung der Oxoniumsalze aus Thymol-äthyläther und aus Anisol durch Wasser oder alkalisch reagierende Stoffe.

(Eingegangen am 12. August 1921.)

Die neueren Untersuchungen von Kurt H. Meyer und seinen Mitarbeitern¹⁾ über diese Körperklasse, die der eine von uns als zu den Oxoniumverbindungen gehörend erkannt hat²⁾, sind die Veranlassung gewesen, unsere älteren Beobachtungen weiter zu verfolgen.

Da wir den Eindruck haben, daß die Fruktifizierung unserer Entdeckung bei Hrn. Meyer in guten Händen ist, so möchten wir hier nur einige unserer Resultate, die als Ergänzungen zu betrachten sind, mitteilen.

Es handelt sich um die bereits von H. Decker und B. Solonina³⁾ erwähnten roten Produkte, die aus den Oxoniumsalzen durch Zersetzung mit basischen Stoffen oder auch mit Wasser allein erhalten werden.

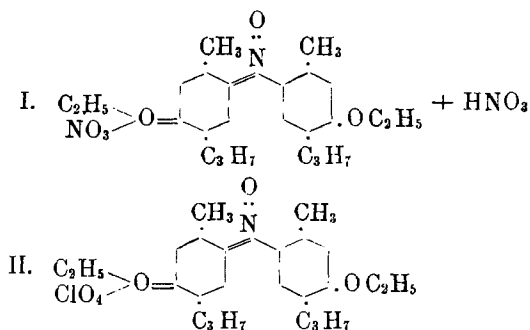
¹⁾ B. 52, 1476 [1919]; 54, 327, 337 [1921].

²⁾ B. 34, 1626 [1901]; 52, 2119 [1919].

³⁾ B. 35, 3217 [1902].

Versuche.

Behandelt man das von Kehrman und Messinger entdeckte blaue Nitrat der Konstitution I oder das entsprechende einsäurige

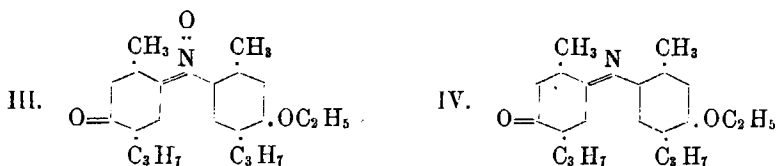


Perchlorat (II.) mit Wasser bei Gegenwart oder auch bei Abwesenheit organischer Lösungsmittel, so entsteht eine braunrote Substanz. Die Untersuchung derselben hat ergeben, daß es sich um ein Gemisch verschiedener Körper handelt, von denen wir zwei in gut krystallisierter Form isolieren konnten. Dieselben Produkte entstehen auch, wenn man die Zersetzung der blauen Salze bei Gegenwart alkalisch wirkender Körper, wie Natriumcarbonat, Pyridin und andere, vor sich gehen läßt.

Zur Darstellung der beiden krystallisierten Körper haben wir im allgemeinen wie folgt gearbeitet: 5 g Nitrat wurden mit 200 ccm Wasser und 100 ccm Äther so lange bei Zimmertemperatur geschüttelt, bis die wäßrige Schicht entfärbt war und sich alles mit dunkelroter Farbe im Äther gelöst hatte. Die abgetrennte und mit Wasser gewaschene ätherische Schicht wurde bis fast zur Trockne abdestilliert und der lackartige Rückstand in der eben ausreichenden Menge Alkohol heiß gelöst. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen dunkelroten Krystalle schmolzen erst nach etwa 10-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol ziemlich scharf bei 125°. Es sind große bronzeglänzenden tafelförmige Gebilde, welche den Eindruck einer einheitlichen reinen Substanz machen. Wir sind auch lange Zeit hindurch dieser Meinung gewesen, bis uns das Verhalten bei der Reduktion eines Besseren belehrte. Sie sind in Wasser völlig unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol usw. mit dunkelkirschroter Farbe, in kalter konz. Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe. Die Resultate der Verbrennungen und Stickstoff-Bestimmungen führen wir nicht an, da deren Diskussion zu keiner bestimmten Schlußfolgerung führte.

Äthoxyl-Bestimmungen nach Zeisel ergaben, daß nur noch eine Äthoxyl-Gruppe zugegen ist, unter der Voraussetzung berechnet, daß

ein Oxyd (III.) des von Decker und Solonina¹⁾ beschriebenen Thymo-indophenol-äthyläthers²⁾ (IV.) vorliege.



Zinnchlorür reduzierte bei Zimmertemperatur, auch im Überschuß angewandt, zu einem goldgelb gefärbten krystallinischen Körper, der durch Eisenchlorid und auch durch den Luft-Sauerstoff wieder zum roten Ausgangsmaterial oxydiert wurde.

Derselbe gelbe Körper entstand auch durch Jodkalium, und die Titration des freiwerdenden Jods ergab, daß hierbei nur zwei Atome Wasserstoff aufgenommen wurden.

Hieraus folgt, daß ein Oxyd der Formel III. nicht vorliegen konnte, da dieses 4 Atome Wasserstoff aufnehmen sollte.

Im ganzen genommen hatten die Krystalle sehr viele Ähnlichkeit mit dem um 1 Sauerstoff-Atom ärmeren Thymo-indophenoläther vom Schmp. 97—98°, IV., unterschieden sich jedoch scharf durch den um fast 30° höheren Schmelzpunkt und die gelbe Farbe des Reduktionsproduktes.

Aufklärung brachte schließlich das Studium des Verhaltens bei der Reduktion mit Zinnchlorür: Schüttelte man nämlich die roten Krystalle mit einer konzentrierten wäßrigen salzsauren Zinnchlorür-Lösung und etwas Äther, so schieden sich aus der gelben ätherischen Lösung reichlich Krystalle aus, die nach dem Absaugen und Waschen mit Äther völlig farblos erschienen. Im Äther blieb eine intensiv gelbe Substanz in nicht bedeutender Menge zurück. Die farblosen Krystalle erwiesen sich als identisch mit dem Zinnchloriddoppelsalz des Leuko-thymo-indophenol-äthyläthers von Decker und Solonina³⁾ und lieferten das Oxydationsprodukt dieses Körpers in quantitativer Ausbeute bei der Oxydation mit Eisenchlorid, vom richtigen Schmp. 97—98°, mit allen sonstigen charakteristischen Eigenschaften, wie Farbe, Krystallform, Schwefelsäure-Reaktion usw.

Das rote Zersetzungsprodukt des blauen Nitrats durch Wasser oder Alkalien ist also im wesentlichen identisch mit Thymo-indo-

¹⁾ l. c. S. 3223.

²⁾ Oder einfacher Indothymol-äther zu nennen, indem für das sich vom Thymol ableitende Indophenol die Bezeichnung »Indothymol« eingeführt wird.

³⁾ l. c. S. 3224. Dort Dithymolylamin-äthyläther genannt.

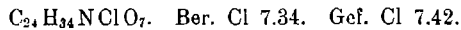
phenol-äthyläther, dessen Eigenschaften durch eine geringe hartnäckig anhaftende Verunreinigung fast bis zur Unkenntlichkeit modifiziert erscheinen. Das auffallendste dabei ist die Erhöhung des Schmp. um fast 30°; es liegt daher entweder eine Verbindung von konstantem Schmelzpunkt vor, oder aber, was uns fast wahrscheinlicher vorkommt, die Beimengung ist sehr hoch schmelzend und behält den schon geschmolzenen Thymindophenol-äther¹⁾ zunächst in der Art eines Schwammes aufgesaugt, so daß man den Eindruck eines noch festen Körpers im Schmelzröhrchen erhält.

Aus den stark konzentrierten alkoholischen Mutterlaugen des Körpers vom Schmp. 125—126° schieden sich nach längerem Stehen lange hellorange gelbe Nadeln vom Schmp. 61° in nicht bedeutender Menge ab. Es ist uns bisher nicht gelungen, über ihre Natur ins Klare zu kommen, so daß wir nähere Mitteilung darüber noch aufschieben wollen. Außer diesen sind noch andere Körper in der Mutterlauge enthalten, die wir jedoch bisher nicht charakterisieren konnten. Den vermuteten Diäthyläther des Dithymyl-stickstoffoxyds haben wir darin nicht gefunden.

Perchlorat (II.)

Dieses Salz läßt sich leicht darstellen, wenn man die frisch bereitete blaue Lösung des Nitrats in kaltem Aceton mit viel 20-proz. Überchlorsäure vermischt. Es scheidet sich in Gestalt messingglänzender Krystalle aus, die mit verd. Überchlorsäure und mit Äther gewaschen werden.

Zur Analyse wurde es bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet.



Im Gegensatz zum zweisäurigen Nitrat läßt sich dieses Salz gut getrocknet mehrere Monate lang unzersetzt aufbewahren. In Wasser ist es fast unlöslich, löslich mit blauer Farbe in Eisessig und Aceton und zersetzt sich in diesen Lösungen ziemlich schnell.

Um zu Vergleichszwecken einen charakteristischen Repräsentanten der Diaryl-stickstoffoxyde aus eigener Anschauung kennen zu lernen, haben wir nach der Vorschrift von Meyer und Gottlieb-Billroth das Dianisyl-stickstoffoxyd¹⁾ durch Einwirkung von Pyridin auf das Perchlorat des Oxonium-Farbstoffs aus Anisol dargestellt. Wir machten dabei die Erfahrung, daß nach dieser Vorschrift die Ausbeute an Perchlorat recht schwankend war, und daß es nicht ganz leicht ist, etwas erheblichere Mengen so zu erhalten. Unter An-

¹⁾ B. 52, 1482 [1919].

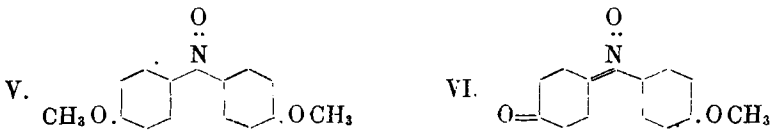
wendung der nachfolgend beschriebenen kleinen Modifikation konnten leicht größere Mengen dargestellt werden.

Zu einem abgekühlten Gemisch von 5 ccm Anisol, 15 ccm Eisessig und 5 ccm konz. Schwefelsäure setzte man tropfenweise innerhalb 15—20 Min. 2.5 ccm Salpetersäure von 1.35 spez. Gew. Man läßt die Temperatur nicht über 25° steigen und beobachtet genau die Zunahme der Farbintensität, indem man das Kölbchen gegen das Licht hält¹⁾. Wenn die Lösung nahezu undurchsichtig rein violett geworden ist, kühlt man mit Eiswasser und versetzt unter Schütteln und Reiben mit einem Glasstab mit 50 ccm Überchlorsäure von 20—25%. Den ausgeschiedenen mit einer kleinen Menge einer öligen Substanz vermischten Brei kupferglänzender Krystalle saugt man ab, wäscht mit Äther und läßt an der Luft trocknen. Wir erhielten so bei gelungener Operation im Durchschnitt 3 g Perchlorat aus 5 ccm Anisol.

Läßt man die Einwirkung zu lange dauern, so wird die Lösung braunviolett und die Ausbeute an Perchlorat sinkt dann sehr schnell; es gehört einige Übung und genaues Beobachten dazu, um gute Ausbeute zu erzielen.

Unsere Beobachtungen über das Dianisyl-stickstoffoxyd (V.) stimmen mit denjenigen von Meyer und Gottlieb-Billroth völlig überein. Stellt man den Körper aus dem Perchlorat durch Zersetzen mit Pyridin dar, so enthält die Mutterlauge ein Nebenprodukt, welches in hellorange gelben Nadeln krystallisiert, jedoch nicht ganz leicht rein zu erhalten ist. Besser erhält man es, wenn die Zersetzung des Perchlorats in Aceton-Lösung mit Bicarbonat erfolgt ist, und fast ausschließlich entsteht es, wenn man das Salz lediglich mit Wasser behandelt.

Die Untersuchung hat nun mit Sicherheit ergeben, daß hier der Monomethyläther des Indophenol-oxyds (VI) vorliegt.



Zu seiner Reindarstellung suspendiert man 3 g Perchlorat in 500 ccm Wasser und läßt unter zeitweisem Schütteln 24 Stdn. stehen. Zur Vollendung der Umsetzung erwärmt man schließlich noch $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbad, kühlt dann ab, saugt den ausgeschiedenen Brei strohgelber Nadeln ab und krystallisiert zweimal aus Methylalkohol um. Hellorange gelbe, lange, glänzende Nadeln vom Schmp. 125—126°, wenig in kaltem Wasser, leichter in heißem löslich, sehr löslich in

¹⁾ Bis hierhin entsprechend der Vorschrift von Meyer und Gottlieb-Billroth.

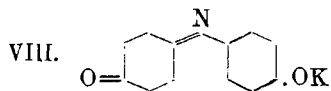
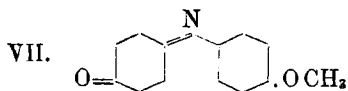
organischen Lösungsmitteln mit orange-gelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett. Zinnchlorür entfärbt die Lösungen, indem unter Addition von 4 Wasserstoff-Atomen der Monomethyl-äther des *p,p'*-Dioxy-diphenylamins, $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{NH.C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_3$, entsteht, welcher dann durch Eisenchlorid zu Indophenol-monomethyl-äther (VII.) oxydiert wird.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab:

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_3$. Ber. C 68.12, H 4.80, N 6.11.

Gef. » 68.09, » 4.62, » 6.25.

Die Titration des durch Zusatz von Jodkalium zur Lösung des Körpers in Eisessig in Freiheit gesetzten Jods mit Thiosulfat ergab in zwei Bestimmungen 4.00 resp. 4.05 Atome zur Reduktion benötigten Wasserstoffs.



Zur Darstellung des Indophenol-methyläthers wurde $\frac{1}{2}$ g des Oxyds fein gepulvert und mit einer verdünnten salzsauren Zinnchlorür-Lösung bis zur Entfärbung geschüttelt. Auf Zusatz von Eisenchlorid unter Vermeidung eines Überschusses färbt sich dann die Flüssigkeit gelblichrot und gibt den neuen Körper an Äther ab. Die mit Äther gewaschene und mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Schicht hinterläßt nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Lösungsmittels und Verdunsten des Restes an der Luft die Substanz in glänzenden, gelblichroten Krystallen, die sich schnell zersetzen.

Denselben Körper haben wir aus nach dem Rezept von G. Heller¹⁾ dargestelltem Indophenol-kalium (VIII.) durch Vermittlung des Silbersalzes wie folgt erhalten: Eine frisch bereitete Lösung des Kaliumsalzes in Wasser wurde mit Silbernitrat-Lösung in geringem Überschuß ausgefällt, der violette flockige Niederschlag des Indophenol-Silbers abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet, dann mit überschüssigem Jodmethyl 24 Stdn. stehen gelassen. Der nach dem Verdunsten der vom ausgeschiedenen Jodsilber abfiltrierten roten Lösung verbliebene Rückstand wurde mit etwas Äther extrahiert. Dieser hinterließ nach dem Verdunsten rote Krystalle, die in allen Eigenschaften mit oben beschriebenem Produkt identisch waren.

Lausanne, 3. August 1921, Organ. Lab. der Universität.

¹⁾ A. 392, 26 [1912].