

Bei den letzten zwei Versuchen war ein Eindringen von Luft während der Versuchsdauer in die Apparatur so gut wie ausgeschlossen. Die Versuche werden aber, wenn neues Material zur Verfügung steht, mit größeren Mengen wiederholt. Außerdem werden noch eine Anzahl von Tektiten, die Hr. Prof. Stutzer freundlichst zur Verfügung stellte, auf ihre Gasabgabe bei hoher Temperatur hin untersucht.

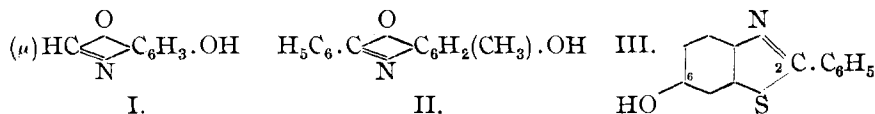
Die Untersuchung wurde mit Mitteln, die zum Teil die van't-Hoff-Stiftung zur Verfügung stellte, ausgeführt. Auch der Justus-Liebig-Gesellschaft möchte ich an dieser Stelle bestens danken.

366. F. Henrich und Walter Herold: Über Farbstoffe und andere Verbindungen aus 1-Methyl-2.6-dioxy-benzol.

[Aus d. Chem. Universitätslaborat. in Erlangen.]

(Eingegangen am 29. August 1927.)

Das 1-Methyl-2.6-dioxy-benzol ist ein Isomeres des Orcins, in dem sich die beiden Hydroxylgruppen auch in *m*-Stellung befinden. Bisher wurde es nur oberflächlich untersucht, weil es umständlich darzustellen ist¹⁾. Es war von Interesse, festzustellen, ob es bei der Oxydation in schwach alkalischer Lösung auch orcein- und lackmus-ähnliche Farbstoffe bilden kann. In der folgenden Arbeit wird gezeigt, daß das wirklich der Fall ist, wenn auch nicht in der gleichen Weise wie beim Orcin. Außerdem konnte bei Derivaten dieses Phenols eine Gesetzmäßigkeit über das Auftreten von Fluorescenz bei den Oxyderivaten des Benzoxazols von neuem bestätigt werden, die F. Henrich gefunden²⁾ und mit seinen Schülern in einer Reihe von Fällen festgestellt hat³⁾. Diese Gesetzmäßigkeit lautet: Bei Derivaten des Oxy-benzoxazols (I) tritt in alkalischer Lösung dem Auge deutlich sichtbare Fluorescenz auf, wenn zwei Bedingungen erfüllt sind: 1. muß sich die Hydroxylgruppe im Kern in *p*-Stellung zum Stickstoffatom befinden. 2. muß die sogen. μ -Stellung (nach der neueren Nomenklatur 2-Stellung) direkt mit einem Arylrest verbunden sein. Diese Gesetzmäßigkeit bestätigte sich auch hier bei dem Oxy-oxazol II wieder. — Walter



Buchler hat 1925 darauf hingewiesen⁴⁾, daß die gleiche Gesetzmäßigkeit auch für das 6-Oxy-2-phenyl-benzothiazol (III) gilt, während keine Fluorescenz in alkalischer Lösung auftritt, wenn sich in 2-Stellung eine Methylgruppe befindet. Bei anderen Sechs-Fünfring-Kombinationen wie Benzimidazolen widerspricht bisher nichts der Gesetzmäßigkeit.

Diese Gesetzmäßigkeit kann bei Konstitutions-Bestimmungen wertvolle Dienste leisten und viel geschwinder eine Entscheidung geben als die sonst üblichen Methoden.

¹⁾ B. **17**, 1964 [1884], **37**, 1021 [1904].

²⁾ B. **30**, 1104 [1897]; Monatsh. Chem. **19**, 483 [1898].

³⁾ B. **54**, 2492 [1921], **55**, 3911 [1922].

⁴⁾ Studien in der Benzthiazol-Reihe, S. 26, Vieweg & Sohn 1925.

Das 1-Methyl-2.6-dioxy-benzol wurde anfangs von Hrn. Herold dargestellt und in relativ kleiner Menge gewonnen. Indessen waren die Operationen, die meist mit schlechten Ausbeuten verknüpft sind, mit den Mitteln unseres Laboratoriums nur unvollkommen durchzuführen. Erst als die I.-G.-Farbenindustrie-Aktiengesellschaft in Ludwigshafen durch die gütige Vermittlung von Hrn. Dr. Villiger die Reaktionen in größerem Maßstabe durchführen ließ, kamen wir in den Besitz einer größeren Menge mit der die folgende Untersuchung durchgeführt wurde. Auch an dieser Stelle möchten wir der I.-G.-Farbenindustrie-Aktiengesellschaft und Hrn. Dr. Villiger in Ludwigshafen unseren besten Dank aussprechen.

Beschreibung der Versuche.

Zur Ergänzung der Charakterisierung des 1-Methyl-2.6-dioxy-benzols sei bemerkt, daß man es am besten aus Toluol krystallisiert. Aber auch aus Benzol kommt es leicht beim Erkalten seiner heißen Lösung krystallisiert heraus. In Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig löst es sich schon bei Zimmer-Temperatur mehr oder weniger leicht auf. Aus den letzteren beiden Lösungsmitteln kann es auch krystallisiert erhalten werden. Petroläther und Schwefelkohlenstoff nehmen sowohl in der Hitze wie in der Kälte wenig auf.

Eine Analyse eines aus Benzol umkrystallisierten Produkts gab stimmende Resultate:

0.1600 g Sbst.: 0.3968 g CO₂, 0.0953 g H₂O.

C₇H₈O₂. Ber. C 67.8, H 6.4. Gef. C 67.71, H 6.50.

Nitrosierung des 1-Methyl-2.6-dioxy-benzols.

Je 6 g 1-Methyl-2.6-dioxy-benzol (1 Mol.) wurden in 20 ccm absol. Alkohol gelöst. Zu gleicher Zeit bereiteten wir eine Lösung von 3.5 g KOH (1 Mol.) in möglichst wenig absol. Alkohol und wogen 5.7 g Amylnitrit (1 Mol.) ab. Alle drei Flüssigkeiten wurden getrennt in Eis gekühlt. Als sie nach genügender Kühlung gemischt wurden, schlug sofort die hellrotbraune Farbe der Phenol-Lösung in dunkelrot um, und nach kurzem Stehen in Eis erstarrte die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei eines Kaliumsalzes. Dieses wurde nach einiger Zeit abgesaugt, mit Alkohol-Äther-Mischung gewaschen und getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt 6.7 g. Es ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther, wenig löslich in Alkohol, aus dem es leicht umkrystallisiert werden kann, wenn man ihm wenig Wasser zusetzt.

Die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes gibt mit den Salzen folgender Metalle Niederschläge: Cu, Co, Ni, Pb, U, Zn; mit AgNO₃ gibt sie eine gallertige, wasser-lösliche Fällung, mit Ba und Mg keinen Niederschlag.

0.1836 g K-Salz: 0.0816 g K₂SO₄. — C₇H₈O₃NK. Ber. K 20.46. Gef. K 19.96.

Zur Darstellung des freien Nitrosokörpers — des 5-Nitroso-1-methyl-2.6-dioxy-benzols bzw. 5-Oxy-6-methyl-1.4-benzochinon-4-oxims — wurde das Kaliumsalz in möglichst wenig Wasser gelöst und mit konz. Salzsäure vorsichtig angesäuert. Sofort fiel die freie Nitrosoverbindung gelb aus. Sie wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Die Krystalle bestanden, wenn sie klein waren, aus strahlig aggregierten, gelb gefärbten Nadelchen, größere Krystalle sind dunkler. Leichter ist das Nitrosoderivat in heißem Wasser oder stark verd.

Alkohol löslich, aus dem es nach dem Erkalten in dunkelbraunen Nadeln wieder herauskommt. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer.

0.1209 g Sbst. (aus verd. Alkohol umkryst.): 9.7 ccm N (21°, 754 mm).
 $C_7H_7O_3N$. Ber. N 9.2. Gef. N 9.1.

Der Körper zeigt folgende Schmelzerscheinung: Bei 127° beginnt er zu erweichen und an den Wandungen des Schmelzpunktröhrchens zu kleben. Bei 136° tritt dunklere Färbung ein, bei 147° ist der Körper ganz dunkel und vermutlich geschmolzen. Der aus Benzol umkrystallisierte Körper zeigte aber, ohne sich vorher dunkler zu färben, einen scharfen Schmelzpunkt bei 147°. Ob verschiedene Modifikationen des Körpers diese Erscheinung bedingen, konnte noch nicht entschieden werden.

Das 5-Nitroso-1-methyl-2.6-dioxy-benzol ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Petroläther. Das Nitrosoderivat löst sich merkwürdigerweise in konz. Salzsäure mit rotgelber Farbe auf, und es machte dabei den Eindruck, als ob eine Verbindung beider sich bildet. Darum wurde das Nitrosoderivat in Äther suspendiert und trockne Salzsäure eingeleitet. Dabei ging die Verbindung allmählich mit roter Farbe in Lösung. Als man den Äther durch Stehenlassen verdunsten ließ, hinterblieb ein dunkelgefärbter Rückstand, der Chlor enthielt und etwas andere Eigenschaften zeigte als das Ausgangsmaterial. Er löste sich in Alkali mit violetter Farbe, während das Ausgangsmaterial dabei mit rotgelber Farbe in Lösung ging.

Reduktion des 5-Nitroso-1-methyl-2.6-dioxy-benzols.

Je 6 g Nitrosoderivat wurden in eine 60° warme Lösung von 25 g $SnCl_2$ in 60 ccm konz. Salzsäure allmählich eingetragen. Unter lebhafter Reaktion löste sich sofort die Nitrosoverbindung zu einer braun gefärbten Flüssigkeit auf. Diese wurde auf dem Wasserbade zur Entfernung der meisten Salzsäure bis auf etwa 20 ccm eingedampft, mit 1 l Wasser verdünnt und mit H_2S entzinnt. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck bis zur Krystallisation eingedampft, nachdem vorher der Rückstand aus Schwefelzinn, der noch salzsaures Amin in beträchtlicher Menge enthält, mindestens 3-mal mit Wasser ausgekocht und das Filtrat zu dem ersten Filtrat hinzugefügt worden war. Der Rückstand wurde abgesaugt und aus konz. Salzsäure umkrystallisiert, wobei er in weißen Nadelchen herauskam.

0.1668 g Sbst.: 0.2434 g CO_2 , 0.0974 g H_2O . — 0.1866 g Sbst.: 11.2 ccm N (21°, 736 mm).
 $C_7H_9O_2N$, $HCl + 2H_2O$ (211.5). Ber. C 39.7, H 6.63, N 6.62. Gef. C 39.8, H 6.55, N 6.63.

Das Chlorhydrat des 5-Amino-1-methyl-2.6-dioxy-benzols ist leicht in Wasser löslich. Diese Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid rotbraun und verblaßt in kurzer Zeit etwas, ähnlich ist die Färbung mit Bichromat-Lösung. Auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge färbt sich die Flüssigkeit erst rötlich blau, dann immer intensiver blau. Beim Schütteln färben sich die benetzten Stellen von Autoxydation der Flüssigkeit rötlicher. Nach einiger Zeit ist die Flüssigkeit tief dunkelblau.

Benzoylierung und *ortho*-Kondensation des 5-Amino-1-methyl-2.6-dioxy-benzols.

2.4 g salzsaures Amin wurden mit 20 ccm Benzoylchlorid unter Rückfluß 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Dabei ging das Chlorhydrat in Lösung, während Chlorwasserstoff entwich. Nachdem die Reaktionsflüssigkeit über Nacht

verstopft gestanden hatte, war sie am anderen Tage von Krystallen erfüllt, die scharf abgesaugt wurden. Sie kamen dann mit Sodalösung unter Durchkneten so lange in Berührung, bis das anhaftende Benzoylchlorid zerstört war, was etwa $\frac{1}{2}$ Tag dauerte. Die Masse war dann krümelig, ließ sich gut filtrieren und auswaschen und wurde nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisiert. Es schieden sich weiße Nadelchen ab (0.65 g), die nach dem Trocknen scharf bei 211° schmolzen.

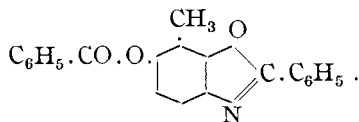
0.0869 g Sbst.: 0.238 g CO_2 , 0.0375 g H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 74.5, H 4.6. Gef. C 74.69, H 4.83.

Es waren also drei Benzoylgruppen in das Molekül des Amino-phenols eingetreten.

Das 5-Benzoylamino-1-methyl-2.6-dibenzoyloxy-benzol ist in Ligroin und Schwefelkohlenstoff sowohl in der Kälte wie in der Wärme schwer löslich. Auch Alkohol löst sich in der Hitze schwer, doch geht der Körper nach einiger Zeit in Lösung und kommt beim Erkalten schön krystallisiert wieder heraus. Auch aus Eisessig und Benzol, die in der Kälte schwer, in der Wärme leichter auflösen, kann der Körper in schönen weißen Nadelchen krystallisiert erhalten werden. Kocht man dies Benzoylderivat mit alkoholischem Kali, so löst es sich unter Gelbfärbung, aber ohne eine Spur von Fluoreszenz — ein Beweis, daß noch keine *ortho*-Kondensation eingetreten ist. Beim Stehen färbt sich diese Lösung durch Autoxydation dunkel. Erhitzt man dies Benzoylderivat aber einige Zeit über den Schmelzpunkt, kocht dann mit alkoholischem Kali und verdünnt mit Wasser, so erhält man eine schön grün fluoreszierende Lösung. Die *ortho*-Kondensation ist also leicht zu erreichen. Aus der Mutterlauge des soeben beschriebenen Benzoylderivates konnten denn auch leicht zwei *ortho*-Kondensations-Produkte dargestellt werden.

Die vom vorigen Körper abgesaugte, benzoylchlorid-haltige Flüssigkeit wurde in einem Kölbchen mit weitem, niedrigem Ansatzrohr der Destillation unterworfen. Erst ging Benzoylchlorid über, dann bis ca. 365° Benzoesäureanhydrid und zuletzt, sehr hoch siedend, ein gelbes Öl, das langsam erstarrte und erst nach vier Tagen fest war. Diese Masse wurde nun mit wenig Alkohol heiß verrieben, wobei die gelbliche Beimengung in Lösung ging und ein weißes Pulver (0.82 g) ungelöst blieb. Mit viel Alkohol gekocht, entstand eine Lösung, die nach dem Erkalten farblose, rechteckige und nadelige Krystalle abschied, die nach mehrmaligem Krystallisieren bei 176° schmolzen. Die Analyse stimmte auf das Benzoylderivat des *ortho*-Kondensationsproduktes:



0.1432 g Sbst.: 0.4009 g CO_2 , 0.0602 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 76.6, H 4.6. Gef. C 76.35, H 4.70.

Das 2(μ)-Phenyl-6-benzoyloxy-7-toluoazol löst sich schon in der Kälte in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Aus Eisessig und Ligroin, in denen es in der Kälte schwer, in der Hitze leichter löslich ist, läßt es sich gut krystallisieren und scheidet sich in schönen weißen Nadelchen ab. Zur Verseifung seiner Benzoylgruppe wurde die alkoholische Lösung der Verbindung mit alkoholischem Kali $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht und dann der Alkohol

auf dem Wasserbade möglichst vollständig abdestilliert. Die Flüssigkeit zeigte nach dem Verdünnen mit Wasser und Filtrieren gelbe Farbe mit grüner Fluorescenz. Beim Einleiten von Kohlensäure schied sich ein grauweißer Körper aus. Er wurde abfiltriert, gewaschen, in verd. Alkohol (1:5) gelöst und mit Tierkohle behandelt. Beim Erkalten krystallisierte er nahezu farblos aus. Er wurde nochmals in alkalischem Wasser gelöst und mit Kohlensäure wieder ausgefällt. Nach dem Filtrieren, Auswaschen und Trocknen wurde das Produkt aus Benzol umkrystallisiert, wobei es in weißen, feinen Nadelchen vom Schmp. 206° herauskam.

0.1848 g Sbst.: 0.5036 g CO₂, 0.0852 g H₂O.

C₁₄H₁₁O₂N. Ber. C 74.7, H 4.9. Gef. C 74.5, H 5.1.

Das 2-Phenyl-6-oxy-7-toluoxyzol ist leicht löslich in kaltem Äther, Alkohol und Eisessig, in Benzol und Toluol löst es sich in der Kälte kaum, in der Hitze leichter und krystallisiert beim Erkalten wieder aus. Auch aus verd. Alkohol kann man den Körper umkrystallisieren. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte leicht auf, die Lösung zeigt aber eine nur ganz schwache Fluorescenz. Um die Fluorescenz in Alkali sicherzustellen, wurde der Körper mehrmals in Alkali gelöst, die Lösung mit Tierkohle in der Wärme auf dem Wasserbade behandelt und nach dem Filtrieren mit Kohlensäure wieder ausgefällt. Es fiel nunmehr ein rein weißes Produkt aus, das nach gutem Waschen und Trocknen aus Benzol umkrystallisiert wurde. Die auskrystallisierten weißen, stark verfilzten Nadelchen lösten sich mit unverminderter grüner Fluorescenz in Alkali. Auch nach wiederholter gleicher Behandlung blieb die Fluorescenz in gleicher Stärke bestehen.

Autoxydation des 2.6-Dioxy-3-amino-1-methyl-benzols in schwach alkalischer Lösung: Wie schon früher erwähnt, erleidet das genannte Amino-phenol in alkalischer Lösung Autoxydation und geht dabei allmählich in eine blaue Flüssigkeit über, die einige Zeit beständig ist, nach längerem Stehen aber rotbraun wird. Die blaue Lösung zeigt mit Säure einen lackmusartigen Umschlag. Um diese Farbstoffbildung näher zu studieren, wurde eine etwas größere Menge des obigen Amino-phenols in schwach alkalischer Lösung der Autoxydation überlassen:

21 g des salzsauren Amino-phenols wurden in 500 ccm Wasser gelöst, filtriert und mit 851 ccm 0.94-proz. wäßriger Natronlauge (2 Mol. NaOH entspr.) versetzt. Beide Lösungen waren vor dem Zusammengeben mit Eis gekühlt worden. Nach dem Zusammengießen war die Flüssigkeit dunkelbraunrot und undurchsichtig, am Rande aber blau. Man sieht an der Schlierenbildung der an der Flüssigkeitgrenze hinaufkriechenden Flüssigkeit, daß starke Autoxydation stattfindet. Wenige Minuten nach dem Zusammengießen schlägt die Farbe schon ins Rötliche um und erhält dann immer mehr einen blauen Schimmer. Mit zunehmender Zeit wird die Flüssigkeit immer dunkler und undurchsichtiger, zugleich tritt Geruch nach Ammoniak auf. Nach dreieinhalb Tagen war die Flüssigkeit tief dunkelblau. Sie wurde nun in einem großen Becherglase mit Wasser verdünnt und angesäuert. Den entstehenden Niederschlag ließ man absitzen und dekantierte ihn mehrere Male. Dann wurde er abgesaugt, gewaschen und im Exsiccator getrocknet, was längere Zeit in Anspruch nahm (ca. 10 Tage). Es waren so rund 10 g einer dunklen, kantharidenglänzenden, krümeligen Masse entstanden. Sie wurde, da sie sich nicht krystallisieren ließ, erst mit reinem Äther, dann mit absol. Alkohol bei Zimmer-Temperatur extrahiert. In den Äther ging so wenig,

daß mit dem durch Abdestillieren erhaltenen Rückstand nichts anzufangen war. Durch Alkohol konnten bei 6-maliger Extraktion etwa 3 g ausgezogen werden. Damit war die Aufnahmefähigkeit des Alkohols für den Körper aber noch nicht erschöpft, vielmehr scheint der Farbstoff in Alkohol etwas löslich zu sein. Man hatte aber den Eindruck, daß im Anfang mehr gelöst wird als nachher. Nach 6-maliger Extraktion mit 150 ccm Alkohol von Zimmer-Temperatur hinterblieben nach dem Trocknen 6.5 g alkohol-schwer-löslicher Farbstoff, der sich mit intensiv blauer Farbe in Alkali löste und mit Säure einen Umschlag in rot gab, wobei feine, dunkelrote Partikelchen ausflockten.

Da diese Farbstoff-Fraktion nicht umkrystallisiert werden konnte, führten wir eine Aschen-Bestimmung und einige Analysen nach verschiedenen Bedingungen des Trocknens aus. Es zeigte sich, daß der Körper nur 0.4 % Asche hat. Eine C-H-Bestimmung einer bei 106° 2¹/₂ Stdn. getrockneten Probe ergab folgendes Resultat:

0.1778 g Sbst.: 0.4114 g CO₂, 0.0634 g H₂O. — Gef. C 63.12, H 3.99.

Substanz, die im Exsiccator über Phosphorpentoxyd (ohne Erhitzen) getrocknet war, ergab:

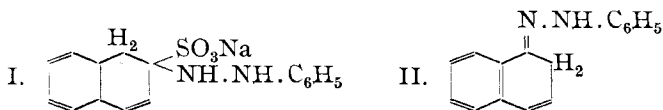
0.1463 g Sbst.: 0.3372 g CO₂, 0.0565 g H₂O. — Gef. C 62.88, H 4.32.

Nach diesen Analysen ließ sich bisher eine Formel nicht errechnen. Es sollen daher erst weitere Reinigungsversuche und eventuell Spaltungen versucht werden.

367. Walter Fuchs und Ferdinand Niszel: Über die Tautomerie der Phenole, X.¹⁾: Phenyl-hydrazin und Naphthole der α -Reihe.

(Eingegangen am 8. August 1927.)

Naphthole geben mit schwefliger Säure bzw. Bisulfiten Additionsprodukte, die sich von Keton-Formen ableiten und recht reaktive Körper sind. Insbesondere vermögen diese Additionsprodukte mit Phenyl-hydrazin unter Wasser-Austritt zusammenzutreten, wobei Hydrazinverbindungen nach Art von I entstehen. Diese komplizierten Additionsprodukte können nun entweder als solche oder nach vorheriger Abspaltung des anorganischen Komplexes weiteren Schicksalen anheim fallen, im besonderen Hydrazo-Umlagerungen erleiden, welche dem schließlich erhaltenen Reaktionsprodukt das Gepräge aufdrücken.



Für die Naphthole der β -Reihe wurde in der vorangehenden Abhandlung gezeigt, daß hier die unbeständigen Hydrazokörper einer *o,o'*-diphenoiden Umlagerung zu Diaminen und weiterhin der Verwandlung in Carbazol-Derivate erliegen.

In der α -Reihe ist der Reaktionsverlauf offenbar mannigfaltiger. Vor allem sind hier in manchen von uns schon früher beschriebenen Fällen, so beim 1.5-Dioxy-naphthalin²⁾, ferner auch beim 1.2-Dioxy-naphthalin³⁾ auch

¹⁾ Vorangehende Abhandlung: B. 60, 209 [1927].

²⁾ B. 55, 658 [1922].

³⁾ B. 59, 2458 [1926].