

Mitteilung aus dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität
Greifswald

Kupferverbindungen des o-Aminophenols und seiner N-Alkylderivate

Von **F. Horn**

(Eingegangen am 16. August 1937)

Aus wäßrigen Lösungen von o-Aminophenol und von aliphatischen N-Alkylderivaten desselben fallen in der Kälte mit Fehling-Lösung (Kupfersulfat und Seignettesalz in Natronlauge) sehr schwer lösliche Verbindungen von der Zusammensetzung $(RR_1N.C_6H_4O)_2Cu$ aus, die auch in der Wärme fast unlöslich sind. Es dürfte sich um innere Komplexsalze handeln, wie sie ähnlich u. a. bei α -Aminosäuren (1) bekannt sind. (Mit m- und p-Aminophenol und ihren Derivaten erhält man keine derartigen schwer löslichen Verbindungen; beim p-Aminophenol wird beim Erwärmen der Lösung Cu_2O abgeschieden.)

Die Verbindungen wurden zufällig bei Untersuchungen über Bildung von o- und p-Aminophenolderivaten aus Anilinverbindungen im Tierkörper erhalten (2). Sie können zur Identifizierung von o-Aminophenolen und zu ihrer Abtrennung aus Gemischen von o- und p-Aminophenolen verwendet werden.

Aus alkalisierten Kuprisalzlösungen ließ sich Kupfer durch o-Aminophenol zu 80—90%, aber nicht quantitativ fällen.

Bei Aminophenolen sind Phenolate m. W. bisher nicht beschrieben worden. Daß das Hydroxyl Säurenatur hat, zeigten Thiel und Römer (3), während Rosenthaler noch angibt: „Aminophenole geben keine Phenylate mehr, verbinden sich aber wie die aromatischen Amine mit Säuren zu Salzen“ (4). Vgl. auch (5).

Analysiert wurden die Kupferverbindungen von o-Aminophenol, o-Methylaminophenol, o-Dimethylaminophenol und o-Di-

äthylaminophenol. Die ersten beiden wurden amorph erhalten; sie waren in Wasser sowie in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich. Die Kupfersalze des o-Dimethyl- und o-Diäthylaminophenols, die ebenfalls in Wasser so gut wie unlöslich waren, lösten sich in heißem Alkohol und krystallisierten aus diesen Lösungen.

1. o-Aminophenol-Kupfer, grau-braunes, amorphes Pulver, enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100° i. V. abgegeben wird. Schmp. 225—230° u. Zers.

6,045 mg Subst.: 0,495 ccm N₂ (18°, 749 mm). — 5,379 mg Subst.: i. V. bei 100° 0,305 mg Gew. verl.

C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₂ Cu + H ₂ O (297,696)	Ber. N 9,41	H ₂ O 6,05
	Gef. „ 9,46	„ 5,67

Die krystallwasserfreie Substanz: Schmp. 220—225° u. Zers.

5,074 mg Subst.: 9,48 mg CO₂, 1,96 mg H₂O, 1,436 mg CuO. — 5,568 mg Subst.: 0,4704 ccm N₂ (18°, 770 mm).

C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₂ Cu (279,68)	Ber. C 51,49	H 4,32	N 10,02	Cu 22,73
	Gef. „ 50,96	„ 4,32	„ 10,04	„ 22,61

2. o-Methylamino-phenol-Kupfer, braune, amorphe Fällung, gibt bei 80° 2 Mol. Krystallwasser ab. Schmp. 160—165° u. Zers.

5,122 mg Subst.: 0,382 ccm N₂ (18°, 754 mm). — 16,063 mg Subst.: i. V. bei 80° 1,721 mg Gew. verl.

C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₂ Cu + 2H ₂ O (343,742)	Ber. N 8,15	H ₂ O 10,48
	Gef. „ 8,68	„ 10,71

Krystallwasserfreie Substanz:

4,743 mg Subst.: 9,47 mg CO₂, 2,16 mg H₂O, 1,194 mg CuO. — 6,874 mg Subst.: 0,539 ccm N₂ (20°, 771 mm).

C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₂ Cu (307,711)	Ber. C 54,60	H 5,24	N 9,11	Cu 20,66
	Gef. „ 54,45	„ 5,10	„ 9,27	„ 20,11

3. o-Dimethylaminophenol-Kupfer. [Darstellung des o-Dimethylaminophenols nach Pinnow(6)]. Zur Darstellung eignet sich hier auch das saure Oxalat, das gut krystallisiert. Schmelzpunkt 167—169°, 172° u. Zers.

C ₁₀ H ₁₈ O ₆ N	Ber. C 52,84	H 5,77	N 6,17
	Gef. „ 52,99	„ 5,81	„ 6,46

o-Dimethylaminophenol-Kupfer, aus Wasser klein krystalline, grau-grünliche Fällung, aus Alkohol kleine Rhomboeder. Schmp. 218—219° u. Zers.

4,264 mg Subst.: 8,96 mg CO₂, 2,26 mg H₂O, 1,013 mg CuO. —
6,23 mg Subst.: 0,4577 ccm N₂ (20°, 752 mm).

C₁₆H₂₀N₂O₂Cu (335,742) Ber. C 57,19 H 6,00 N 8,35 Cu 18,93
Gef. „ 57,31 „ 5,93 „ 8,47 „ 18,96

4. o-Diäthylaminophenol-Kupfer. [Darstellung des o-Diäthylaminophenols nach Förster(7) über das neutrale Oxalat(2)]. Aus Wasser flockiger Niederschlag aus mikroskopisch kleinen Nadeln. Aus Alkohol Nadelchen in sternförmiger Anordnung. Schmp. 216° u. Zers.

4,10 mg Subst.: 9,185 mg CO₂, 2,63 mg H₂O. — 5,33 mg Subst.:
0,333 ccm N₂ (19°, 766 mm). — 10,59 mg Subst.: 2,08 mg CuO.

C₂₀H₂₈N₂O₂Cu (391,804) Ber. C 61,26 H 7,20 N 7,15 Cu 16,22
Gef. „ 61,10 „ 7,17 „ 7,36 „ 15,69

Literatur

1. Ley, Ztschr. Elektrochem. **10**, 954 (1904).
2. Horn, Ztschr. Physiol. Chem., 1937 im Druck.
3. Thiel u. Römer, Ztschr. Physik. Chem. **63**, 738.
4. Rosenthaler, Nachw. org. Verb. II. Aufl. S. 552 (1923).
5. Meyer u. Jakobsen, Lehrb. d. org. Chem. II, 1, S. 393 (1933).
6. Pinnow, Ber. **32**, II, 1405 (1899).
7. Förster, dies. Journ. (2) **21**, 341 (1880).