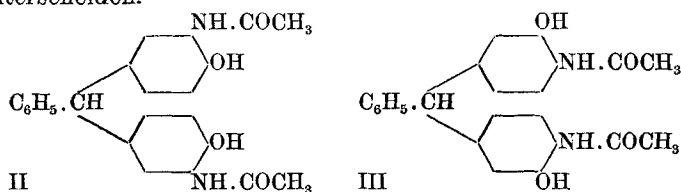


daß die Zersetzungsprodukte unter der weiteren Einwirkung der Salzsäure den neuen Körper bilden. In der Tat, als ich nach erfolgter Lösung die Flüssigkeit in Wasser eingoß, entstand keine Fällung, ein Beweis, daß das Ausgangsprodukt, das in verd. Säuren unlöslich ist, verschwunden war und daß sich die neue Substanz, die ebenfalls unlöslich ist, noch nicht gebildet hatte. Als dann die wäßrige Lösung mit Soda neutralisiert wurde, entstand eine reichliche Krystallisation von N-Acetyl-o-aminophenol, und das Filtrat davon gab an Äther Benzaldehyd. Die ersten Einwirkungsprodukte der Salzsäure auf den Körper I sind also auch hier, wie bei der Hydrolyse durch kochende Säuren oder Alkalien, Acetyl-o-aminophenol und Benzaldehyd. Es lag nun auf der Hand, daß diese beiden Komponenten unter der Einwirkung kalter konz. Salzsäure den neuen Körper geben müßten. Als ich nunmehr Acetyl-aminophenol und Benzaldehyd in Salzsäure löste und stehen ließ, erhielt ich denn auch unter genau denselben Umständen wie aus dem Benzoxazolderivat das neue Chlorhydrat.

Diese Synthese gab mir gleich den Schlüssel zur Aufklärung der Konstitution des neuen Körpers. Denn bekanntlich liefern aromatische Aldehyde mit Phenolen und aromatischen Aminen unter der Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln Dioxy- und Diamino-triphenylmethanderivate. Es müßte also dem neuen Körper eine der nachstehenden Formeln II oder III zukommen, die sich durch die relative Stellung der Hydroxyle und der Acetylaminogruppen in den Benzolkernen unterscheiden.



Die Wahl zwischen beiden Formeln wird entschieden durch das Verhalten des Körpers gegen Oxydationsmittel. Während nämlich eine Verbindung von der Konstitution III, in der die Acetylaminogruppen in Parastellung zum Methankohlenstoffatom stünden, nach der Oxydation zum Carbinol keine farbigen Salze geben dürfte, liefert das neue Produkt einen dunkelbraun-

roten Farbstoff, der mit konz. Säuren rotviolette Salze bildet. Dies kann nur dann geschehen, wenn in Parastellung zum Methankohlenstoffatom die Hydroxylgruppen stehen. Danach muß das Triphenylmethanderivat als Phenyl-bis(3-acetylamino-4-oxyphenyl)methan, entsprechend Formel II, angesehen werden. Das Oxydationsprodukt erscheint dann als ein Acetylamino-derivat des Benzaurins.

Diese Oxydierbarkeit zum Farbstoff äußert sich sehr augenfällig schon am salzsauren Salz, das schon nach 1-tägigem Liegen an der Luft eine lebhafte Rosafärbung annimmt, die im Laufe der folgenden Tage an Intensität stark zunimmt und beim Versetzen mit Wasser verschwindet.

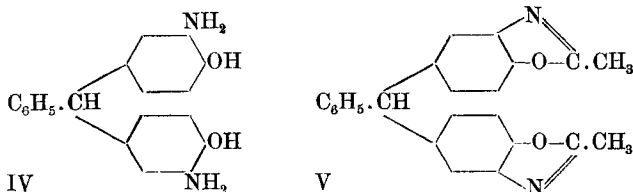
Da die Reinigung des Farbstoffs noch Schwierigkeiten bietet, habe ich mich entschlossen, meine bisherigen Resultate zu veröffentlichen, mit dem Vorbehalt, über die Oxydation später ausführlich zu berichten.

Die Anwesenheit der Hydroxyle im Molekül, die sich schon aus der leichten Löslichkeit in Alkalien ergibt, wird durch die Darstellung von charakteristischen Derivaten bewiesen. Behandelt man z. B. den Körper mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure, so erhält man ein Diacetylderivat, durch Behandlung der alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat einen Dimethyläther. Bei letzterer Reaktion wirkt aber das Methylsulfat anscheinend auch auf die Amidogruppen, so daß das erhaltene Produkt ein Tetramethylderivat darstellt. Beide geben beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure schön hellblau fluoreszierende Substanzen, die aber in reinem Zustande nicht isoliert wurden.

Die Anwesenheit der Aminogruppen ergibt sich erstens aus der Bildung des schon eingangs erwähnten Chlorhydrats, das übrigens wegen der stark abgeschwächten Basizität nur in Gegenwart konz. Säure beständig ist und bei Berührung mit Wasser sofort hydrolysiert wird, dann aus der Bildung des oben besprochenen Tetramethylderivates beim Versuch, die Hydroxyle zu methylieren.

Die an den Aminogruppen haftenden Acetyle werden durch längeres Kochen mit 20%-iger Salzsäure abgespalten und man erhält beim Abkühlen der entstandenen Lösung das gut kristallisierende, leicht lösliche Chlorhydrat des bei 193° schmelzen-

den 3,4-3',4'-Diamino-dioxy-triphenylmethans (IV). Das daraus isolierte freie Aminophenol ist im Gegensatz zum acetylierten Derivat (II) in warmem Alkohol leicht löslich. Ebenso ist es leicht löslich in verd. Säuren und bildet mit ihnen leicht lös-



liche, beständige Salze. Mit Acetanhydrid in verd. essigsäure Lösung geschüttelt liefert es den Körper II zurück. Der neue Körper bietet wegen seiner Beziehungen zum o-Aminophenol ein gewisses Interesse. Eine Folge der Nachbarschaft der Amino- und der Hydroxylgruppen ist vielleicht darin zu sehen, daß das ursprüngliche, acetylierte Derivat (II) sich z. B. beim Erwärmen auf seinen Schmelzpunkt (265°) unter lebhaftem Aufschäumen zersetzt. Es liegt die Vermutung nahe, daß dabei ein Körper der Formel V entstehen könnte, analog der Bildung von Methyl-benzoxazol bei der trocknen Destillation von N-Acetyl-o-aminophenol. Die Untersuchung dieser Reaktion ist in Angriff genommen.

Beschreibung der Versuche

o-Aminophenol. Da ich einen Teil des für diese Arbeit benötigten Aminophenols selbst herstellen mußte, suchte ich nach einem geeigneten Verfahren und wählte dazu die in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie kurz beschriebene technische Methode, wonach o-Nitrophenol in auf 125° erhitztes, krystallisiertes Natriumsulfid eingetragen wird. Die Methode habe ich für den Laboratoriumsgebrauch ausgearbeitet und führe sie hier an, da sie getattet, in einem Arbeitstage im Laboratorium beliebige Mengen reines Aminophenol in sehr guter Ausbeute zu gewinnen.

200 g krystallisiertes Natriumsulfid werden über freier Flamme in einer halbrunden Porzellanschale geschmolzen und bei dieser Temperatur allmählich unter Rühren ein Brei aus 40 g o-Nitrophenol und der äquivalenten Menge Natronlauge

(oder aus fertigem Na-Salz und Wasser) eingetragen. Die Anwendung des Natriumsalzes statt des freien Nitrophenols hat den Vorteil, daß die Operation ohne weiteres auf dem Arbeitstisch ausgeführt werden kann, ohne daß man von den unangenehmen und giftigen Nitrophenoldämpfen belästigt wird.

Nachdem auch die letzten Nitrophenolklumpen gelöst sind, überzeugt man sich durch Eingießen eines Tropfens der Schmelze in Wasser, daß die Reaktion beendet ist und unterbricht das Erhitzen. Die Reaktion dauert bei den genannten Mengen etwa $1-1\frac{1}{2}$ Stunden. Dann gießt man die Schmelze in 600 ccm Wasser, filtriert durch ein großes Faltenfilter und leitet einen lebhaften CO_2 -Strom zur Neutralisation des freien Alkalis ein. Diese Operation muß unter dem Abzug ausgeführt werden, weil dabei reichlich Schwefelwasserstoff entwickelt wird. Bald beginnt die Ausscheidung des o-Aminophenols in kleinen weißen glänzenden Krystallen. Man fährt mit dem Einleiten des CO_2 fort bis eine Messerspitze NaHSO_3 , auf die Flüssigkeit geworfen, ein lebhaftes Aufschäumen verursacht. Die Zugabe von etwas Bisulfit ist in allen Fällen nötig, um einer Oxydation vorzubeugen. Man kühlt dann die noch warme Flüssigkeit ab, saugt das Aminophenol ab, wäscht mit bisulfithaltigem Wasser und dann mit Alkohol nach und trocknet auf einem Tonteller, den man zweckmäßig nach einiger Zeit in einen Trockenschrank von 100° stellt. Ausbeute etwa 35 g. Das erhaltene Produkt ist fast weiß; Bedingung ist allerdings, daß die ganze Operation in einem Tage zu Ende geführt wird, was jedoch nicht die geringste Schwierigkeit bietet. Das Filtrat samt Waschflüssigkeit wird dann in einem kontinuierlich arbeitenden Apparat mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt. Aus der salzsauren Lösung kann man nach Abstumpfen der Säure durch Soda den Rest des Aminophenols z. B. mit Essigsäureanhydrid in Form des Acetylderivates fällen.

Es sei hierbei bemerkt, daß ein durch Oxydation braun gefärbtes o-Aminophenol gut durch Lösen in Äther und Schütteln der ätherischen Lösung mit Tierkohle entfärbt werden kann.

N-Acetyl-2-phenyl-dihydrobenzoxazol (I). Dieses wurde wie in der vorigen Abhandlung beschrieben dargestellt mit dem Unterschied, daß auf 20 g Benzyliden-o-aminophenol

nur 50 g Anhydrid genommen wurden und daß nach beendeter Reaktion der Überschuß des Anhydrids i. V. abgetrieben wurde, was zweckmäßiger ist als die Zersetzung mit NaHCO_3 . Schließlich ist die Krystallisation besser aus Benzin vorzunehmen. Wenn aus irgendeinem Grunde dem Endprodukt Acetylamino-phenol beigemischt ist, kann man es durch Lösen der Substanz in Äther und Ausschütteln mit verd. Salzsäure entfernen.

Phenyl-bis(3-acetylamino-4-oxyphenyl)methan (II)

1. Aus Acetyl-o-aminophenol und Benzaldehyd. 120 g Acetylamino-phenol wurden in einer weithalsigen Stöpsel-f flasche mit 800 ccm konz. Salzsäure versetzt und nach erfolgter Lösung mit 40 ccm Benzaldehyd vermischt und stehen gelassen. Nach 72 Stunden war das Ganze erstarrt zu einem dicken Brei des Chlorhydrats des Triphenylmethanderivates. Nach dieser Zeit ist die Kondensation praktisch beendet. Die Masse wurde dann zerkleinert, durch eine möglichst breite Nutsche an der Pumpe filtriert, mit konz. Salzsäure nachgewaschen und auf Tonteller gepreßt. Das getrocknete, etwas grünliche Chlorhydrat wurde mit viel Wasser vermischt und am nächsten Tage, als die Klumpen fest und krümelig geworden waren, das Ganze durch ein weitmaschiges Tuch getrieben und aufgeköcht. Das feine, etwas graubraun gefärbte Pulver wurde nunmehr nach dem Erkalten filtriert, gewaschen und auf Ton getrocknet. Schließlich wurde es noch mit Alkohol, der rot gefärbte Verunreinigungen löst, längere Zeit am Rückflußkühler ausgeköcht und nach dem Erkalten filtriert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 85 g.

2. Aus dem Benzoxazolderivat (I). 10 g der gepulverten Substanz werden mit 50 ccm konz. Salzsäure in einer Stöpsel-f flasche bis zur völligen Lösung gut durchgeschüttelt. Dies ist nach etwa einer Viertelstunde erreicht. Inzwischen erscheint die Substanz mit einem gelblichen Öl durchtränkt, bis schließlich alles verschwindet. Man läßt 3 Tage lang stehen, nach deren Verlauf das neue Chlorhydrat sich vollständig gebildet und abgesetzt hat. Die weitere Aufarbeitung geschieht wie unter Pos. 1. Ausbeute etwa 6 g.

Die auf irgendeinem der oben beschriebenen Wege erhaltene Substanz bildet ein feines, in Alkohol ganz weiß er-

scheinendes, an der Luft aber sich sofort etwas bräunlich färbendes Pulver, das bei etwa 265° unter lebhaftem Aufschäumen schmilzt, nachdem es sich einige Grade tiefer dunkelbraun gefärbt hat. Zur völligen Reinigung muß sie noch mehrmals mit Alkohol ausgekocht werden, oder was vorteilhafter ist, mit geringen Mengen Eisessig, weil sie sich davon viel leichter abfiltrieren läßt. Der neue Körper ist in Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Eine Ausnahme bildet Eisessig, von dem etwa 70 Teile zur Lösung nötig sind. Auch Nitrobenzol löst ihn reichlich in der Wärme auf. In verd. Säuren ist der Körper auch unlöslich. Von konz. Salzsäure wird er für einen kurzen Augenblick gelöst, dann aber fällt sofort das dicke, oben erwähnte Chlorhydrat als ein Filz von feinen Nadeln aus. Mit Eisessig scheint sich ebenfalls ein Salz zu bilden. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit intensiv orangeroter Farbe auf. Beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Farbe sofort. Dasselbe Verhalten zeigen auch die anderen, in der Folge beschriebenen Derivate.

In Alkalien ist das Triphenylmethanderivat sehr leicht löslich, und aus der farblosen Lösung fällt beim Ansäuern oder beim Versetzen mit NaHCO_3 die ursprüngliche Substanz wieder aus.

Zur Analyse wurde die mehrmals mit geringen Mengen Eisessig ausgekochte Substanz in der 80—100-fachen Menge Eisessig gelöst und die heiße Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Beim Abkühlen scheidet sie sich in kleinen glänzenden Kriställchen aus, die erst mit Essigsäure, dann reichlich mit warmem Wasser bis zum Verschwinden des Essigsäuregeruchs gewaschen und schließlich im CO_2 -Strom bei 110° getrocknet wurden.

0,1214 g Subst.: 0,3157 g CO_2 , 0,0645 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$ Ber. C 70,77 H 5,64 Gef. C 70,92 H 5,90

Salzsaures Salz. Das mehrfach erwähnte salzsaure Salz oxydiert sich oberflächlich beim Stehen an der Luft und nimmt eine anfangs schön rosenrote Farbe an, die allmählich nach mehreren Tagen dunkel rotviolett wird. Beim Anrühren mit Wasser wird das Salz sofort hydrolysiert. Auch verschwindet dabei sofort die etwa entstandene Rosafärbung.

Acetylderivat. 10 g Substanz werden mit 35 ccm Essigsäureanhydrid versetzt, dem 1 Tropfen Schwefelsäure zugesetzt worden ist. Beim Erwärmen bis fast zum Sieden tritt Lösung ein und beim Abkühlen scheidet sich das Acetylderivat in schneeweißen Nadeln aus. Die Abscheidung dauert einige Stunden. Man filtriert, wäscht mit Essigsäure, dann mit Alkohol nach und trocknet. Die Ausbeute ist wegen der Löslichkeit des Produktes im Anhydrid gering. Volle Ausbeute erhält man, wenn man das Anhydrid mit Alkohol zerstört.

Das erhaltene Acetylderivat ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Zur Analyse wurde es in wenig heißem Eisessig gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim Abkühlen scheidet sich dann das neue Produkt in feinen Kryställchen vom Schmp. 240° aus.

0,1634 g Subst.: 0,4096 g CO₂, 0,0866 g H₂O.

C₂₇H₂₆O₆N₂ Ber. C 68,35 H 5,49 Gef. C 68,43 H 5,89

Die Lösung in konz. H₂SO₄ ist orangerot.

Tetramethylderivat. 3,9 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) Substanz werden in 20 ccm 10%-iger Natronlauge gelöst, die Lösung mit 5 ccm Dimethylsulfat versetzt und die Mischung durchgeschüttelt. Nach einiger Zeit tritt Erwärmung und Trübung ein und das methylierte Derivat scheidet sich in Form einer halbfesten Masse aus, welche durch andauerndes Schütteln und Reiben mit dem Glasstab sandartig krystallinisch wird. Der ganze Prozeß dauert über 1 Stunde und ist beendet, wenn die letzten Klumpen verschwunden sind. Man gießt dann die alkalische Flüssigkeit ab, wäscht gut mit Wasser und rührt schließlich mit wenig Alkohol an, wobei sich der Körper in ein schneeweißes, vollkommen einheitliches Pulver verwandelt. Schließlich filtriert man und trocknet. Ausbeute etwa 4 g, Schmp. 220°.

Das Produkt ist in Wasser, Alkalien und Säuren unlöslich. In der etwa 40-fachen Menge Alkohol oder Methanol oder Toluol ist es in der Wärme löslich und krystallisiert daraus in stark lichtbrechenden Blättchen, vorteilhafter ist es aber, zur Reinigung in der 10-fachen Menge heißen Eisessig zu lösen und ein gleiches Volumen Wasser zuzusetzen. Beim Abkühlen scheidet sich der Körper besonders schön aus. Zur Analyse wurde er im CO₂-Strom bei 110° getrocknet.

0,1528, 0,1466, 0,1759, 0,1523 g Subst.: 0,4055, 0,3898, 0,4664,
0,4039 g CO₂, 0,0891, 0,0882, 0,0984, 0,0880 g H₂O.

C₂₇H₃₀O₄N₂ Ber. C 72,65

H 6,72

Gef. „ 72,44, 72,59, 72,38, 72,39 „ 6,48, 6,68, 6,20, 6,41

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

Phenyl-bis(3,4-aminooxyphenyl)methan (III)

5 g des Kondensationsproduktes II werden mit 100 ccm 20%iger Salzsäure gut vermischt und am Rückflußkühler gekocht. Man nimmt dazu am besten einen Kolben mit angeschmolzenem Kühler. Das anfangs gebildete salzsaure Salz verschwindet allmählich und nach etwa 3¹/₂ Stunden hat sich alles zu einer klaren, grünlichen Flüssigkeit gelöst, die beim Abkühlen etwa 5 mm lange, dunkelgrün gefärbte Nadeln abscheidet. Diese Nadeln bestehen aus dem Chlorhydrat des entacetylierten Produktes und bilden nach dem Aufstreichen auf Ton ein grünlich-graues Krystallpulver. Ausbeute 4,3 g.

Für Freimachung des Aminophenols ist es vorteilhaft, nicht vom rohen Chlorhydrat auszugehen, sondern es erst einigermaßen zu reinigen. Dazu bedient man sich seiner Eigenschaft, bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich leicht löslich zu sein, schwer dagegen bei 0°. Man löst es also in etwa der doppelten Menge Wasser, filtriert und kühlt unter Rühren auf 0° ab. Das Chlorhydrat scheidet sich ganz weiß in Form eines feinen Krystallpulvers aus, das rasch filtriert wird. Alle farbigen Verunreinigungen bleiben in der Lösung. Die Verluste sind dabei beträchtlich, aber man kann in der gleichen Weise das Filtrat behandeln, nachdem man es auf das halbe Volumen eingeeengt hat. Den Rest kann man aus der Mutterlauge durch Zusatz eines gleichen Volumen konz. Salzsäure fällen. Das mit Salzsäure gefällte Produkt enthält aber die ganzen gefärbten Verunreinigungen, wie übrigens das rohe Chlorhydrat.

Das so erhaltene, schwach grau gefärbte Chlorhydrat wird nun in viel Wasser gelöst, eventuell filtriert und mit Sodalösung, der man etwas Sulfit zugesetzt hat, unter Rühren neutralisiert. Das freie Diamino-dioxy-triphenylmethan fällt dabei als flockiger, ganz weißer, leicht filtrierbarer Niederschlag, den man filtriert, wäscht und auf Ton trocknet. An der Luft nimmt

er sofort einen hell fleischfarbenen Ton an und bildet ein staubfeines, leicht elektrisch werdendes Pulver.

In verd. Säuren, selbst in Essigsäure und in Alkalien ist die Substanz sehr leicht löslich. In Wasser und Benzol ist sie unlöslich. In kaltem Alkohol ist sie schwer, in heißem dagegen sehr leicht löslich. Schon bei der Berührung mit kaltem Alkohol wird das staubfeine Pulver krystallin, und aus der heißen Lösung fällt es in Form eines schweren Krystallpulvers. Schmp. 193°. Auch in Äther ist der Körper mäßig löslich, scheint aber darin, vermutlich durch Oxydation, verändert zu werden, denn beim Verdunsten der Lösung erhält man ein braunrotes zähflüssiges Harz.

Durch Oxydationsmittel wird die Lösung des Aminophenols braun. So erklärt sich, warum sein Chlorhydrat sich an der Luft bräunlich färbt und nicht die Rosafarbe annimmt, die man am Chlorhydrat des acetylierten Körpers beobachtet.

Zur Analyse wurde die Substanz 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1546 g Subst.: 12,5 ccm N (24°, 757 mm).

$C_{19}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 9,15 Gef. N 9,1

Oxydation

des Phenyl-bis(3-acetylamino-4-oxyphenyl)methans

3,9 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) werden in der Wärme in 350 ccm Eisessig gelöst und nach dem Abkühlen tropfenweise mit einer Lösung von 0,981 g (die berechnete Menge) Kaliumbichromat, 16 ccm Schwefelsäure und 24 ccm Wasser versetzt. Die Oxydation setzt sofort ein und die Lösung färbt sich schön violettrot. Eine Erwärmung findet nicht statt. Nachdem die Oxydationsflüssigkeit zugeflossen ist, d. i. nach etwa 1 Stunde, setzt man sie noch $\frac{1}{4}$ Stunde auf das Wasserbad und gießt nach dem Abkühlen in dünnem Strahl in 1,5 Liter gesättigter Kochsalzlösung, die man mit 200 ccm Wasser verdünnt hat. Die Verdünnung der Kochsalzlösung hat zum Zweck, die sonst eintretende Ausscheidung von Salz zu verhindern. Beim Eingießen der Oxydationsflüssigkeit in die Salzlösung scheiden sich hellbräunlich-violette Flocken aus, die allmählich in fast schwarze, glänzende, zu Warzen vereinigte Nadelchen sich verwandeln, die aus dem Chlorhydrat des Farbstoffs bestehen. Diese Nadeln

besitzen nach dem Trocknen einen schwachen dunkelgrünen Glanz. Nachdem die Krystallisation der Flocken beendet ist, filtriert man, wäscht mit wenig Kochsalzlösung und schüttelt mehrmals und gründlich mit Wasser durch, wobei das Chlorhydrat sofort hydrolysiert und in einen dunkel ziegelroten Sand übergeht, der filtriert, gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Ausbeute 2,7 g.

Nach dem Trocknen hat das Produkt einen Stich ins Violette. Es ist in Wasser unlöslich, in Äther kaum, in Alkohol und Eisessig spielend leicht mit braunroter Farbe löslich. In Alkalien löst es sich mit violettblauer Farbe, die aber nach einiger Zeit verblaßt. Mit Salzsäure befeuchtet, färbt es sich dunkel violettrot.

Bei der Ausführung der Versuche hatte ich mich der Hilfe der Herren Alexis Koutsikos und Georg Gabriel zu erfreuen, denen ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.