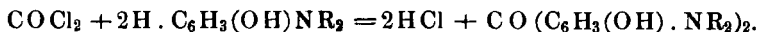
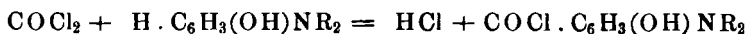


in Wasser unter Kühlen langsam mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, die filtrirte Lösung der Diazoverbindung anhaltend mit 4 Th. Kupferpulver durchgeschüttelt, die entstandene Dihydrophenanthrencarbonsäure nach dem Abfiltriren durch Ausziehen mit verdünntem Ammoniak vom Kupferpulver getrennt. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung wurde eine harzige Säure erhalten, die bis jetzt nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Dieselbe ging bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig in Phenanthrenchinon vom Schmp. 205° über.

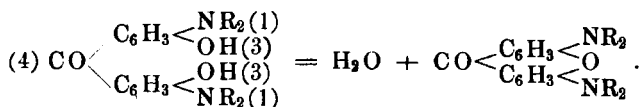
91. F. v. Meyenburg: Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Dimethyl- und Diäthyl-*m*-aminophenol ¹⁾.

(Eingegangen am 27. Februar.)

Bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf die alkylirten 1.3-Aminophenole war die Bildung entweder von Chlorameisenester und Kohlensäureestern zu erwarten oder unter Substitution des leichtbeweglichen Wasserstoffs (4.) von Säurechloriden und hydroxylirten Michler'schen Ketonen:



Die Untersuchung wurde hauptsächlich in der Hoffnung unternommen, dass es gelingen werde, die Reaction in diesem Sinne zu leiten und von den primär entstehenden Ketonen durch Wasserabspaltung zu basischen Xanthonen zu gelangen:



deren Studium wegen ihrer Beziehungen zu den basischen Fluoresceinen — nach Möhlau Fluorimin — von besonderem Interesse schien.

Die Versuche haben bisher den Erwartungen nicht ganz entsprochen. Vielmehr konnten in glatter Reaction nur Tetraalkyldiaminodiphenylkohlensäureester und als Zwischenproducte die Chlorameisenester erhalten werden.

Bei höherer Temperatur tritt die Esterbildung mehr und mehr zurück, und es scheint sicher, dass dann das Chlorkohlenoxyd in der gewünschten Weise in den Benzolkern eingreift; die Umsetzung verläuft aber nicht glatt, und aus den Reactionsproducten konnten weder die gesuchten basischen Dioxyketone, noch Xanthonderivate isolirt

¹⁾ Als Habilitationsschrift gedruckt. Tübingen 1895.

werden. Es bilden sich dabei stets beträchtliche Mengen violetter bis rother Farbstoffe, von denen die ersteren durch Erhitzen für sich oder mit wasserentziehenden Mitteln in die letzteren überführbar sind. Die rothen Farbstoffe sind von Pyroninen kaum unterscheidbar, doch scheint es aus weiter unten zu erörternden Gründen, dass sie eher der Triphenylmethanreihe angehören.

Die acylierten Aminophenole, $R_2N \cdot C_6H_4O \cdot COX$, setzen sich zwar mit Phosgen um, doch liessen sich die erwarteten Ketone, $CO(C_6H_4NR_2 \cdot OCOX)_2$, bisher nicht aus den Reactionsproducten isoliren.

Experimenteller Theil.

Die zur vorliegenden Untersuchung verwendeten Materialien verdanke ich der Gefälligkeit der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Die Reinigung des technischen Dimethyl- und Diäthyl-1.3-aminophenols geschieht am bequemsten durch Destillation im Vacuum¹⁾. Die beobachteten Siedetemperaturen waren für

Dimethyl-*m*-aminophenol bei 100 mm Druck = 206^0 uncorr.

» » 50 » » = 194^0 »

» » 5 » » = 153^0 »

Diäthyl-*m*-aminophenol » 25 » » = 201^0 »

» » 15 » » = 170^0 »

Die grosse Krystallisirfähigkeit des Diäthyl-*m*-aminophenols wird schon im Rhodaminpatent der Badischen Anilin- und Sodafabrik hervorgehoben; doch scheint noch keine krystallographische Messung desselben ausgeführt worden zu sein. Besonders gute schwebend gebildete Krystalle konnten aus Schwefelkohlenstoff-Ligroin erhalten werden.

Hr. Privatdocent Dr. Wülfing in Tübingen hatte die Freundlichkeit, die Krystalle zu messen, und macht darüber folgende Angaben²⁾:

Krystallsystem: Rhombisch.

$a : b : c = 0.9190 : 1 : 1.0060$.

Beobachtete Formen: $c = (001)oP$; $o = (111)P$; $r = (102)^{1/2}P\infty$; $s = (021)2P\infty$; $n = (210)\infty P\bar{2}$.

Das Chlorkohlenoxyd wurde soweit als möglich in Lösungen von bekanntem Gehalt angewandt, und zwar, da die käufliche 20 procentige Toluollösung ihrer Concentration wegen schon lästig zu handhaben ist, in Normallösung in Benzol (99 g $COCl_2$ im Liter). Dieselbe hält ihren Titer sehr lange constant, wenn das verwendete Phosgen zuvor durch Antimon entchlort und ebenso wie das Benzol sorgfältig getrocknet wird. Man bewahrt sie zweckmässig im Dunkeln auf.

¹⁾ Die von Biehringer (diese Berichte **27**, 3299) empfohlene Krystallisation aus Ligroin ist viel zeitraubender.

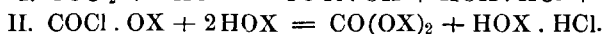
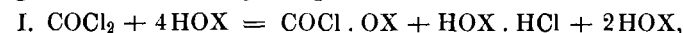
²⁾ Zeitschrift für Krystallographie **25**, 454.

Quantitatives Arbeiten mit unverdünntem Phosgen nach den gebräuchlichen Methoden ist bekanntlich mit manchen Unbequemlichkeiten verknüpft. Ein sehr regelmässiger Gasstrom lässt sich dagegen erzielen, wenn man den Phosgenbehälter mit Eiswasser umgibt und die Vergasung durch einen geringen aber constanten Unterdruck — ca. 300—500 mm Wassersäule — im Reactionsgefäss bewirkt. Ein besonderer Vortheil dieser Arbeitsmethode besteht noch darin, dass auch bei etwaigen Undichtheiten des Apparates nie Phosgen entweichen kann und man nicht nöthig hat, im Abzug zu arbeiten.

Bei Verwendung eines calibrirten und mit Hahn verschliessbaren Glasrohres als Phosgenbehälter kann man während der ganzen Operation die Menge des vergastem Phosgens controlliren (1 ccm bei 0° = 1.432 g). Sorgt man gleichzeitig für quantitative Wiederverdichtung des nicht in Reaction tretenden Gases, so lässt sich am Schluss durch Zurückwägen oder Messen dieses Antheils der Verbrauch genau bestimmen. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung sind schon a. a. O ausführlich beschrieben worden ¹⁾.

Tetramethyl-*m*-Diaminodiphenylcarbonat,
 $\text{CO}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{NCH}_3)_2$.

Dimethylaminophenol (HOX) reagirt in Benzollösung lebhaft mit Phosgen. Die Umsetzung erfolgt in 2 Phasen:



Bei Anwendung von 1 Mol. COCl_2 auf 4 Mol. HOX wird genau die Hälfte des Phenols in sein Carbonat übergeführt, während sowohl ein Mangel als ein Ueberschuss von Phosgen die Ausbeute beeinträchtigt, indem dann die Reaction theilweise in der ersten Phase stehen bleibt. Das Chlorhydrat des Ausgangsmaterials fällt als eine zähe, langsam krystallisirende Masse aus, der Ester bleibt gelöst.

Da die Ausbeute in neutraler Lösung höchstens 50 pCt. betragen kann, wurde die Umsetzung in alkalischer Lösung versucht. Die zur Darstellung von Diphenylcarbonat dienende Methode — Einleiten von Phosgen in Phenolnatriumlösung ²⁾ — versagt hier fast vollständig, weil die Reaction bei I. stehen bleibt.

Bei Anwendung von genau einem Molekül Phosgen auf zwei Moleküle Dimethylaminophenolnatrium konnte jedoch vollständige Umsetzung erzielt werden.

Am bequemsten gestaltet sich die Ausführung nach Analogie der Schotten-Baumann'schen Reaction unter Anwendung benzolischer Phosgenlösung.

¹⁾ Meine Habilitationsschrift Tübingen 1895.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 27, 41. D. R.-P. No. 24151.

13.8 g Dimethyl-*m*-aminophenol werden in 200 ccm Halbnormalnatronlauge gelöst und allmählich mit 50 ccm Normalphosgenlösung ($\frac{1}{2}$ Mol.) versetzt. Der Phosgengeruch verschwindet beim Umschütteln fast momentan. Wenn Alles zugefügt ist, schüttelt man noch etwa 5 Minuten lang zur Vollendung der Reaction sehr kräftig durch. Bei neutraler Lösung sondern sich die Flüssigkeitsschichten leicht wieder. Die anfangs hellbraune, wässrige Lösung ist jetzt vollständig farblos, das gebildete Carbonat ist im Benzol gelöst.

Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels bleibt es krystallinisch zurück. Die Ausbeute ist quantitativ = 15 g.

Wenn man im Besitze einer Phosgenlösung von bekanntem Titer ist, verdient diese Darstellungsweise den Vorzug.

Die nach der einen oder andern Methode erhaltenen Producte sind identisch. Durch mehrfach wiederholte Krystallisation aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle werden daraus lange, farblose, federartig verzweigte Nadeln vom Schmelzpunkt 137—138° erhalten.

Die Analyse ergab die für Tetramethyldiaminophenolkohlensäureester erwarteten Werthe.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O_3$.

Procente: C 67.98.	H 6.67.	N 9.35.
Gef. » » 68.37, 68.62, 68.58,	« 6.76, (8.93) 6.71,	« 9.72, 9.41.

Die Substanz ist bei vermindertem Druck unzersetzt destillirbar. Bei 15 mm wurde der Siedepunkt uncorr. bei 265° gefunden. Sie löst sich leicht in mässig concentrirten Mineralsäuren, schwer in stark verdünnten, nur unvollständig in der äquivalenten Menge Normalsäure, schwer in verdünnter Essigsäure. Sie ist unlöslich in Alkalien, Ammoniak, Alkalicarbonaten und Wasser.

Sie löst sich in ca. 10 Theilen heissem 95 procentigem Alkohol, wenig in kaltem, ferner sehr leicht in Benzol und seinen Homologen, in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, schwerer in kaltem Ligroïn, Aether und Eisessig. Aus Benzol-Ligroïn kann sie in derben Krystallen erhalten werden.

Concentrirte Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) wirkt schon bei 0° sehr heftig darauf ein unter Bildung eines grünlich-gelben schwer löslichen Nitroproductes, während das Homologe sich in der gleichen Säure bei Zimmertemperatur unverändert auflöst (vergl. unten).

Concentrirte Schwefelsäure und wässrige Kalilauge (1:1) verändern die Substanz bei 100° nicht, verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure und alkoholische Kalilauge verseifen rasch unter Abspaltung von Kohlensäure.

Siedendes alkoholisches Ammoniak wirkt im offenen Gefäss im gleichen Sinne; unter Druck bei 100° entsteht neben dem Aminophenol Harnstoff. Beim Erhitzen mit Anilin im Rohr auf 180—200° wird gleichfalls das Phenol regenerirt, daneben entstehen Diphenyl-

barnstoff und kleine Mengen eines intensiv scharlachrothen nicht fluorescirenden Farbstoffs.

Die Substanz verhält sich also — abgesehen von ihren basischen Eigenschaften — in allen Stücken wie kohlensaurer Diphenylester, als dessen Tetramethyldiaminderivat sie aufzufassen ist.

Versuche, sie durch Umlagerung in eine Dimethylaminosalicylsäure oder direct in ein Tetramethyldiaminoxanthon überzuführen, etwa im Sinne der Salicylsäuresynthesen aus Diphenylcarbonat ¹⁾ blieben bisher erfolglos.

Die Salze sind wegen der schwach basischen Eigenschaften des Tetramethyldiamidophenylkohensäureesters wenig beständig und geben leicht Säure ab.

Chlorhydrat, $C_{17}H_{20} \cdot N_2O_3 \cdot 2HCl$. Farblose, flache Nadeln: Schmp. 205° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. Procente: HCl 19.00.

Gef. » » 19.10, 18.80.

Bromhydrat, farblose Nadeln.

Jodhydrat, gelbe Nadeln.

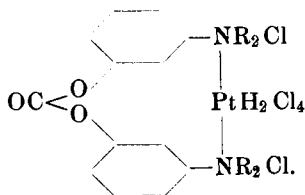
Pikrat, dunkelgoldgelbe Blättchen, Schmp. 162°.

Platinchlorwasserstoffsäures Salz, $C_{18}H_{20}N_2O_3 \cdot H_2PtCl_6$. Goldgelbe krystallinische Körner (aus Wasser) oder amorphes Pulver (aus Alkohol). Die Analyse ergab nur einen angenäherten Werth.

Analyse: Ber. Procente: Pt 27.48.

Gef. » » 28.08.

Das Salz ist sehr unbeständig und wird leicht unter Kohlensäureentwicklung zum Platinsalz des Dimethylaminophenols verseift. Schon bald nach der Fällung sieht man von dem Niederschlag aus kleine Gasbläschen aufsteigen. Der Grund für diese leichte Verseifbarkeit des Platinsalzes im Gegensatz zum freien Ester wird klar, wenn man sich die muthmaassliche Constitution des Salzes vergegenwärtigt.



Das Molekül enthält einen zwölfgliedrigen Ring mit offenbar sehr ungünstigen Spannungsverhältnissen. Das Salz fällt aus seiner Lösung sehr langsam und nur in Gegenwart eines beträchtlichen Ueberschusses von Platinchlorwasserstoffsäure quantitativ aus. Seine Bildung erfolgt also wohl ziemlich schwierig; hat sie einmal stattgefunden, so

¹⁾ Seifert, Journal f. prakt. Ch. [2] 31, 477. Hentschel, D. R.-P. No. 24151.

ist die Platin-Stickstoffbindung sehr beständig, es wird nunmehr das Bestreben vorliegen, durch Sprengung des Ringes an einer anderen Stelle die starke Spannung aufzuheben, was durch verseifende Abspaltung des Kohlensäurerestes geschieht.

Dimethylaminophenylchlorameisensäureester,
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{COCl}$.

Lässt man Dimethylaminophenol in benzolischer Lösung in einen grossen Ueberschuss von Phosgenlösung einfließen, so wird die Bildung des neutralen Kohlensäureesters vermieden. Es erfolgt auch Ausscheidung von $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NR}_2\text{HCl}$ und beim Verdunsten der abgehobenen Benzollösung im Vacuum hinterbleibt ein Syrup, welcher nicht krystallisirt werden konnte. Er zersetzte sich schon im Exsiccator langsam unter Gasentwicklung, so dass auf die Analyse verzichtet wurde. Dennoch ist kaum zweifelhaft, dass Dimethylaminophenolchlorameisenester vorlag. Die Substanz war stark chlorhaltig, löste sich in warmem Wasser langsam unter Kohlensäureentwicklung, die wässrige Lösung enthielt dann salzsaures Dimethylaminophenol.

Beim Uebergiessen mit mässig concentrirter Schwefelsäure wird Kohlensäure und Salzsäure entwickelt, während wieder Dimethylaminophenol zurückbleibt. Beim Schütteln mit Dimethylaminophenolnatriumlösung entsteht das neutrale Carbonat. Die homologe Aethylverbindung, welche sich im Uebrigen ganz ähnlich verhält, ist etwas beständiger und konnte daher analysirt werden. (Vergl. unten).

Tetraäthyl-*m*-diaminodiphenylcarbonat,
 $\text{CO} \cdot (\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$,

kann nur in alkalischer Lösung gewonnen werden, da Diäthyl-*m*-aminophenol mit Phosgen viel weniger heftig reagirt als das stärker basische niedrige Homologe. Die Umsetzung erfolgt sehr langsam und niemals quantitativ, indem stets ein Theil des primär gebildeten Chlorameisenesters unverändert bleibt. Die Ausbeute betrug im Maximum 60 pCt. an Carbonat. Nach dem Umlösen aus Methylalkohol wird dasselbe in farblosen bis gelblichen Prismen vom Schmp. 67° erhalten.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: C 70.76, N 7.88.

Gef. » » 70.96, 69.74, » 7.89, 7.49, 7.83, 7.90.

Da die Substanz selbst mit Bleichromat schwer verbrennbar ist, wurde unter Verzicht auf den hier unwesentlichen Wasserstoff die Kohlenstoffbestimmung nach Messinger ausgeführt.

Die Substanz verhält sich dem niedrigeren Homologen in allen Stücken ähnlich. Sie ist bei vermindertem Druck unzersetzt destillirbar. Sdp. 292° bei 5 mm. Sie zeigt in hohem Grade die Eigen-

schaft der Ueberschmelzung und bleibt, einmal geschmolzen, selbst in Berührung mit einem Krystall oft Tage lang in der Kälte flüssig.

Durch Säuren wird sie nur schwer verseift. Concentrirte Schwefelsäure wirkt erst oberhalb 170° ein. Bemerkenswerth ist die Beständigkeit gegen Salpetersäure (d 1.5), worin sie bei Zimmertemperatur unverändert löslich ist. Sie löst sich leicht in den organischen Solventien, schwer nur in kaltem Methyl- und Aethylalkohol und Ligroin.

Der basische Charakter ist noch schwächer als beim Homologen. Die Salze dissociiren daher leicht und sind kaum in normaler Zusammensetzung zu erhalten.

Chlorhydrat, $C_{21}H_{18}N_2O_3 \cdot 2HCl$. Farblose, diamantglänzende Blättchen. Schmp. 205° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. Procente: HCl 16.99.
Gef. » » 16.18.

Bromhydrat, weisse Nadeln.

Jodhydrat $C_{21}H_{18}N_2O_3 \cdot 2HJ$. Gelbe Nadeln. Schmp. 201° .

Analyse: Ber. Procente: HJ 41.9.
Gef. » » 40.53, 40.63.

Platinchlorwasserstoffsaurer Salz, $C_{21}H_{18}N_2O_3 \cdot H_2PtCl_6$. Amorph, äusserst unbeständig.

Analyse: Ber. Procente: Pt 25.46.
Gef. » » 26.08, 25.87.

Diäthylaminophenylchlorameisenester,
 $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4O \cdot COCl$.

Diäthyl-*m*-aminophenol reagirt mit Phosgen in neutraler Lösung weit weniger heftig als das Homologe. Die Umsetzung bleibt in der ersten Phase stehen, es wird nur der Chlorameisenester gebildet, während 50 pCt. des Ausgangsmaterials als Chlorhydrat gefällt werden.

Die Umsetzung wurde in Benzollösung vorgenommen. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels im Vacuum hinterblieb ein chlorhaltiger Syrup, der erst nach tagelangem Stehen bei 0° theilweise krystallisirte. Die Ausbeute entsprach genau der Reaktionsgleichung,



der Chlorgehalt angenähert.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}NO_2Cl$.
Procente: Cl 15.58.
Gef. » » 15.22, 15.16.

Auch die Reactionen der Substanz lassen keinen Zweifel darüber, dass die vermuthete Verbindung vorlag (vergl. oben).

Acetyldimethyl-*m*-aminophenol, $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, wurde zuerst von Goldberger¹⁾ durch Einwirkung von Essig-anhydrid erhalten. Die Reinigung erfolgt bequemer als dort angegeben durch directe Fractionirung des Reactionsproductes im Vacuum nach Zerstörung des überschüssigen Anhydrids durch Alkohol. Sdp. bei 5 mm = 160°. Durch Umlösen aus Petroläther verliert die Substanz die leidige Eigenschaft des nur destillirten Productes, sich an der Luft roth zu färben. Feine Blättchen, Schmp. 36.5° (v. G. 35.5°).

Acetyldiäthyl-*m*-aminophenol, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$.

Farbloses Oel, siedet unter 5 mm Druck bei 160.5°. Erstarrt bei — 20° noch nicht.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_2$.

Procente: N 6.76.

Gef. » » 6.93.

Beide Acetylverbindungen reagiren mit Chlorkohlenoxyd unter Bildung blauer Farbstoffe.

Beide alkyilirten *m*-Aminophenole geben nach Schotten-Baumann leicht Benzoylverbindungen, wie bereits von Biehringer²⁾ erwähnt. Da beide Körper schon vor dem Erscheinen seiner Arbeit von mir analysirt waren, lasse ich im Einverständniss mit Hrn. Biehringer deren Beschreibung folgen.

Benzoyldimethyl-*m*-aminophenol, $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$.

Farblose Tafeln, aus Ligroin, Schmp. 94°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2$.

Procente: N 5.83.

Gef. » » 6.19.

Die Substanz ist bei vermindertem Drucke unzersetzt destillirbar. Bei 5 mm siedete sie bei 250° uncorr. Sie besitzt ein hervorragendes Krystallisationsvermögen und ist daher zum mikrochemischen Nachweis des für sich nicht charakteristisch krystallisirenden Dimethylaminophenols sehr geeignet. Besonders gut ausgebildete Krystalle werden aus Schwefelkohlenstoff-Ligroin erhalten.

Hr. Dr. Wülfing macht darüber folgende Angaben³⁾.

Krystallsystem: Monoklin.

$a : b : c = 1.7568 : 1 : 1.4204$

$\beta = 70^\circ 12.0'$.

Beobachtete Formen: $a = (100) \propto P \propto$; $b = (010) \propto P \propto$; $c = (001) \propto P$; $o = (111) P$; $d = (012) \frac{1}{2} P \propto$.

Die Substanz ist in den meisten organischen Solventien leicht löslich, schwer nur in kaltem Methyl- und Aethylalkohol und Ligroin.

¹⁾ Dissertation, Budapest 1892.

²⁾ Diese Berichte 27, 3299.

³⁾ Vergl. auch Ztschr. f. Krystallographie 25, 454.

Sie löst sich ferner leicht in concentrirten und verdünnten Mineralsäuren, aber nur bei einem grossen Säureüberschuss. Beim Erwärmen der schwach sauren wässrigen Lösung scheidet sich die freie Base als Oel ab. Das Chlorhydrat krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln oder auch in derben Krystallen und kann aus heissem Benzol unter Druck umkrystallisirt werden. Schmelzpunkt nicht scharf gegen 180° .

Benzoyldiäthyl-*m*-aminophenol, $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4O \cdot COC_6H_5$.

Das ölige Rohproduct konnte nur durch vorsichtige fractionirte Fällung seiner sehr verdünnten Lösung in Salzsäure mit Alkali bei 0° in feste Form gebracht werden. Farblose Blättchen, Schmelzpunkt $22.5 - 23^{\circ}$. Aus organischen Solventien konnte die Substanz auch bei 0° nicht krystallisirt werden. Einmal geschmolzen erstarrt sie im Eisschrank erst nach mehreren Tagen strahlig-krystallinisch. Sie destillirt bei vermindertem Druck unzersetzt. Siedepunkt 236° unter 15 mm.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{19}NO_2$.

Procente: N 5.22.

Gef. » » 5.41.

Einwirkung des Chlorkohlenoxyds bei höherer Temperatur.

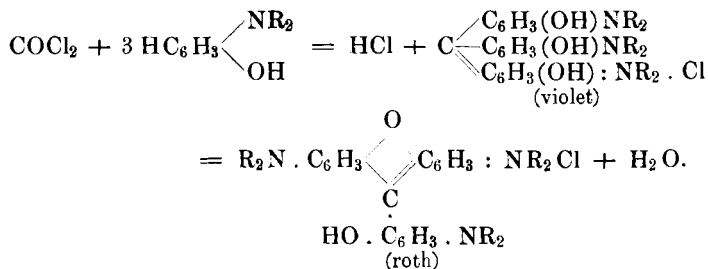
Bei höherer Temperatur findet keine glatte Umsetzung zwischen den alkylirten *m*-Aminophenolen und Phosgen statt. Die Bildung von Carbonat tritt mit steigender Temperatur immer mehr zurück, offenbar weil die Salzsäure wieder verseifend einwirkt. Die Hauptmenge der Phenole bleibt bis zu ca. 160° unverändert, daneben werden reichliche Mengen von violetten und rothen Farbstoffen gebildet, von denen die ersteren bei niedriger, die letzteren bei höherer Temperatur vorwiegen. Ueber 160° tritt tiefer greifende Zersetzung ein.

Die Reactionsproducte können durch fractionirte Fällung mit Soda aus saurer Lösung getrennt werden, dabei fallen zuerst die violetten, dann die rothen Farbstoffe, zuletzt die unveränderten Phenole.

Die rothen Farbstoffe

besitzen die Nuance und charakteristische Fluorescenz der Fluorime und zeigen in Lösung alle Reactionen der Pyronine; doch schien die Bildung von solchen durch Condensation der Aminophenole mit Phosgen kaum möglich, wenn die jetzige Auffassung der Constitution jener Körperklasse richtig ist. Dagegen war die Bildung von Triphenylmethanfarbstoffen leicht verständlich nach Analogie der Synthese von Krystallviolet aus Dimethylanilin und Chlorkohlenoxyd. Als erstes Reactionsproduct waren Hexaalkyltrioxy-*p*-rosanilin-

chlorhydrate zu erwarten, welche durch Wasserabspaltung leicht in Fluorime übergehen konnten:



War diese Annahme richtig, so lag die Vermuthung nahe, dass die bei niedriger Temperatur beobachteten violetten Farbstoffe die Hydrate der pyroninartigen rothen darstellen, welche bei etwas höheren Temperaturen vorwiegend gebildet werden. Die Beobachtung, dass die Violetbasen leicht in die Rothbasen übergehen und dass die letzteren bei längerem Stehen in Berührung mit Natronlauge theilweise in die Violetbasen zurückverwandelt werden, sprach zu Gunsten dieser Auffassung.

Das zuerst untersuchte Roth aus Dimethylaminophenol zeigt alle Reactionen der Formaldehydpyronine, und das Spectrum der neutralen Lösung stimmt genau mit dem einer Pyronin- oder Rhodaminlösung gleicher Concentration überein. Es ist durch einen breiten Absorptionsstreifen charakterisirt, der ziemlich scharf bei D beginnend sich etwa bis F erstreckt und von da nach Violet hin ohne scharfe Begrenzung allmählich verschwindet.

Färbeproben auf ungebeizter Wolle ergaben mit Pyronin übereinstimmende Nüancen. Ein deutlicher Unterschied zwischen beiden trat aber bei der Behandlung der gefärbten Fasern mit starker Natronlauge hervor.

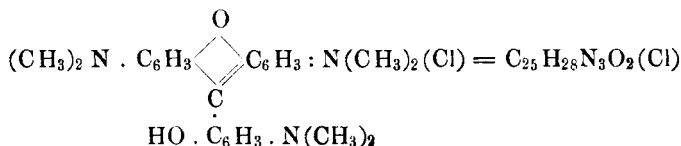
Pyronin wird rasch gebleicht, während die untersuchte Probe sich intensiv violet färbte. Die gleiche Reaction zeigt Rhodamin auf der Faser, sie beruht zweifellos auf einer Salzbildung und deutet somit auch im vorliegenden Falle auf die Gegenwart einer sauren Gruppe, da Carboxyl ausgeschlossen ist, eines Hydroxyls hin. Die Gegenwart von 3 Dimethylamingruppen dürfte die Unbeständigkeit des Salzes in wässriger Lösung bedingen.

Das Roth aus dem schwächer basischen Diäthylaminophenol bildet bei sonst gleichen Eigenschaften thatsächlich ein in wässriger Lösung beständiges violettes Natriumsalz. Versetzt man die saure Lösung des Farbstoffs in der Kälte mit einem geringen Ueberschuss von Natronlauge, so schlägt die rothe Farbe in ein leuchtendes Blauviolet um, die Fluorescenz verschwindet. Beim Erwärmen verschwindet die Färbung und die Base scheidet sich in rothvioletten Flocken ab.

Eine durch oftmalige fractionirte Fällung gereinigte Probe des Methylroths diene zur Darstellung eines Platinsalzes, dessen Analyse ebenfalls zu Gunsten der angenommenen Formel spricht.

0.2150 g enthielten 0.0347 g Pt = 16.74 pCt.

Bei normaler Zusammensetzung des Salzes = $\text{PtCl}_6\text{H}_2 + 2\text{Base}$ berechnet sich hieraus das Molekulargewicht der Base zu 397.6, während die Base eines Farbstoffs von der vermutheten Constitution:



ein Molekulargewicht von 401.2 haben müsste. Die Differenz von 3.6 = < 1 pCt. liegt bei der geringen Menge von Analysensubstanz innerhalb der Versuchsfehler.

Es darf somit wohl als erwiesen betrachtet werden, dass der rothe pyroninartige Farbstoff, der aus Dimethylmetaaminophenol und Phosgen bei höherer Temperatur entsteht, ein Triphenylmethanderivat ist, und dass ihm obige Constitution zukommt. Er leitet sich vom Methylrosamin durch Eintritt einer Hydroxyl- und einer Dimethylaminogruppe ab. Dass der in gleicher Weise aus Diäthylaminophenol entstandene Farbstoff völlig analoge Constitution hat, scheint bei dem übereinstimmenden Verhalten beider auch ohne Analyse sicher.

Als Derivate der Rosamine könnten die neuen Farbstoffe rationell als Rosaminoline bezeichnet werden, doch scheint mir zur Vermeidung dieses wenig schönen Ausdrucks der Name Phosgenpyronine geeigneter.

Dem rothen Chlorhydrat und dem violetten Natriumsalz sollten auch zwei Formen der Farbbase resp. Farbsäure entsprechen. In der Aethylreihe lassen sich wirklich beide nachweisen. Schüttelt man die violette, schwach alkalische Lösung mit Toluol, so wird sie entfärbt, das Toluol nimmt röthlichgelbe Farbe an. Kocht man dagegen die violette Lösung erst bis zur Entfärbung und Entstehung eines Niederschlages und zieht jetzt mit Toluol aus, so geht die Base mit tief violetter Farbe in Lösung. Sowohl der rothgelben als der violetten Toluollösung kann durch verdünnte Säure der ursprüngliche Farbstoff wieder entzogen werden. Er geht dabei zunächst als farbloses Salz in Lösung; die Rothfärbung erscheint erst allmählich, schneller beim Erwärmen ¹⁾.

¹⁾ Möglicherweise entsprechen die beiden Modificationen aber auch den von Homolka nachgewiesenen 2 Rosanilinbasen. (Nietzki, Farbstoffe. 2. Aufl. 110).

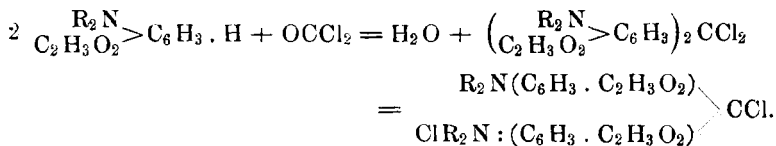
Violette Farbstoffe

entstehen in reichlicher Menge und ohne Beimengung von Roth aus den Acetylverbindungen der alkylirten Aminophenole und Phosgen bei Temperaturen von 50—100°. Da die so erhaltenen Farbstoffe mit den aus nicht acetylirten Phenolen gewonnenen identisch schienen, wurde dieser Weg zur Darstellung eines möglichst reinen Productes gewählt.

Acetyldiäthylaminophenol liefert bei 100° mit Phosgen behandelt eine tiefblaue Schmelze, deren Farbe jedoch, schon beim Auflösen in warmem salzsäurehaltigen Alkohol unter massenhaftem Entweichen von Essigester in Violet umschlägt. Die durch fractionirte Fällung isolirte Farbbase stellt ein amorphes, dunkelviolettes, kupferglänzendes Pulver dar, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelblich-brauner Farbe löst und beim Verdünnen den für Fluorime charakteristischen Uebergang über Scharlach in Bläulichroth zeigt, wobei auch die ziegelrothe Fluorescenz auftritt. Die neutrale oder essigsäure Lösung ist violet mit brauner Fluorescenz. Es lässt sich auch hier die Existenz von zwei verschiedenen Farbbasen nachweisen. Versetzt man die ziemlich verdünnte, kalte, neutrale Lösung des Farbstoffes vorsichtig mit Ammoniak, so nimmt die Intensität der Färbung zunächst zu, es erfolgt keine Fällung. Schüttelt man jetzt sofort mit Toluol, so geht die Farbbase mit der tiefvioletten Farbe in Lösung. Wird dagegen der warmen Lösung überschüssiges Ammoniak zugefügt, so scheidet sich die Base in violetten Flocken ab, die sich mit hellrother Farbe in Toluol lösen. Das entsprechende Violet der Methylreihe verhält sich genau so.

Es gelang nicht, einen der beiden Farbstoffe in analysirbare Form zu bringen; doch konnten sie sehr leicht durch Erhitzen für sich oder mit Condensationsmitteln unter Wasserabspaltung in rothe fluorescirende Farbstoffe übergeführt werden, welche mit den oben beschriebenen in allen Reactionen identisch waren. Die Auffassung der violetten Farbstoffe als Derivate des Hexalkyltrioxypararosanilins gewinnt dadurch wenigstens einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit.

Das Auftreten primärer blauer Reactionsproducte bei der Einwirkung von Phosgen auf Acetyldialkylaminophenole ist leicht verständlich bei der Annahme, dass der Sauerstoff des Phosgens zunächst mit Kernwasserstoffen der Basen als Wasser austritt, wobei in erster Linie basische Ketonchloride entstehen müssen.



Ein derartiges Chlorid unterscheidet sich von dem Tetramethyl-diaminobenzophenonchlorid nur durch das Vorhandensein der beiden indifferenten Oxacetylgruppen, wird also zweifellos auch blau gefärbt sein, wie jenes. Es wird sich ferner in saurer Lösung sehr leicht mit überschüssigem Acetyldialkylaminophenol zu Hexamethyltrioxacetyl-*p*-rosanilin condensiren, dessen Acetylgruppen leicht durch Verseifung abgespalten werden. Bei Verarbeitung grösserer Substanzmengen dürfte es gelingen, das blaue vermuthliche Ketochlorid zu isoliren, um daraus über das Keton die ursprünglich gesuchten basischen Xanthone zu erhalten.

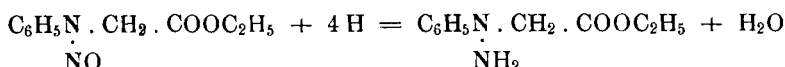
Tübingen, Universitätslaboratorium.

92. C. Harries und George Loth: Zur Constitution der 1-Phenylpyrazolone.

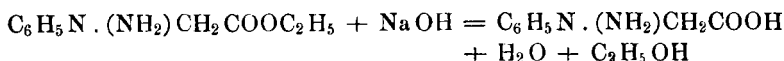
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 25. Februar.)

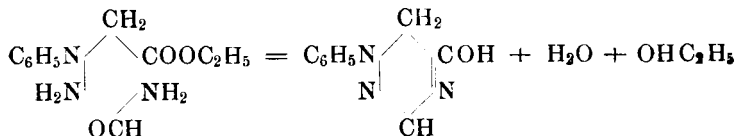
Vor einiger Zeit hat C. Harries¹⁾ über die Gewinnung des as. Phenylhydrazinoessigesters durch Reduction von Nitrosophenylglycinester berichtet:



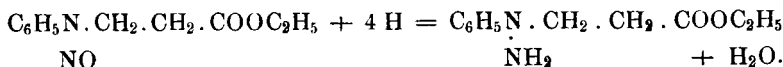
Der as. Phenylhydrazinoessigester hatte beim Verseifen die as. Phenylhydrazinoessigsäure



und beim Behandeln mit Formaminen Derivate des Triazins ergeben:



Zu anderen ringförmigen Producten musste der as. β -Phenylhydrazinopropionester führen, welchen man nach derselben Weise aus Nitroso- β -anilidopropionsäureester bekommen sollte:



¹⁾ Diese Berichte 28, 1223.