

So spaltet *o*-Oxyphenylglyoxylsäure im Gegensatz zu Isatinsäure nicht mehr Wasser ab. Bei Chloracetypyrogallol erfolgt die Ringschliessung schon beim Kochen mit Wasser, bei dem analogen Bromresaceto-phenon anscheinend sehr viel schwieriger.

Aus *p*-Methoxy-*o*-oxyacetophenonbromid gelang es uns bisher überhaupt nicht, in der gewünschten Weise Bromwasserstoff abzuspalten. Es scheint deshalb durchaus nicht sicher, ob bei einem nicht substituirten stickstofffreien Indigo der genügende Zusammenhalt des Ringsystems vorhanden sein wird. Bei einigen Substitutionsproducten haben wir indessen Andeutungen über die Bildung dieser Verbindungen und hoffen Näheres darüber bringen zu können.

Wien, Technologisches Gewerbemuseum.

311. E. Diepolder: Ueber 3 Nitro-*p*-oxybenzoësäure und 3 Amino-*p*-oxybenzoësäure.

(Eingegangen am 26. Juni.)

Für die Darstellung der 3 Nitro-*p*-oxybenzoësäure finden sich in der Literatur zwei Angaben, die erste rührt von Barth¹⁾, die zweite von Deninger²⁾ her. Die von Barth herrührende Methode ist die einfachste und beste, man löst darnach *p*-Oxybenzoësäure in einem Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure und 6 Vol. Wasser auf; man muss dabei erwärmen, indem sonst eine Reaction überhaupt nicht eintritt; erhitzt man dabei längere Zeit auf höhere Temperatur, so entsteht 1.2.4-Dinitrophenol unter Entwicklung von Kohlensäure, indem an die Stelle der Carboxylgruppe eine Nitrogruppe tritt.

Bei dem von Deninger angegebenen Verfahren kann diese Nebenreaction überhaupt nicht vermieden werden, indem dabei immer Dinitrophenol entsteht. Nach dieser Methode giesst man verdünnte erwärmte Schwefelsäure zu einem Gemisch von *p*-Oxybenzoësäure, Natriumnitrit und Wasser und erwärmt schliesslich auf dem Wasserbade.

Die Reinigung der so erhaltenen Rohproducte durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser ist mit beträchtlichen Verlusten verbunden. Das Rohproduct wurde daher auf das von Barth bereits beschriebene schwer lösliche rothe Baryumsalz verarbeitet. Die Darstellung des letzteren geschah durch Auflösen des Rohproducts in verdünntem Ammoniak; diese Lösung wurde so lange im Sieden erhalten, bis der Geruch nach Ammoniak sehr schwach geworden war, und dann mit einem Ueberschuss von Baryumchloridlösung versetzt, das rothe Baryumsalz schied sich dann sogleich aus. Wurde die Darstellung

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1866, 647.

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 42, 552.

des Rohproducts nach dem Verfahren von Deninger bewirkt, so krystallisirte beim Erkalten aus der Mutterlauge Dinitrophenolammoniak in schönen langen Nadeln aus, wurde nach der Vorschrift von Barth verfahren, so war dies nur unten den bereits oben erwähnten Umständen der Fall. Obwohl Baryumchlorid im Ueberschuss vorhanden war, setzte sich das Dinitrophenolammoniak doch nicht mit demselben um, selbst wenn gekocht oder längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurde, bei längerem Stehen erfolgt diese Umsetzung und es werden dann körnige Kryställchen des Baryumsalzes erhalten.

Dinitrophenolammoniak ist noch nicht beschrieben, es bildet broncefarbige lange, wasserhaltige Nadeln. Die Wasserbestimmung durch Trocknen bei höherer Temperatur gelang nicht, da schon bei längerem Erhitzen auf 110° ein Theil der Substanz in kleinen gelben Rhomben sublimirte.

Die Analyse der zurückgebliebenen Substanz ergab:

Ber. Procente: C 35.82, H 3.48.

Gef. » » 36.05, » 3.99.

Das Salz schmilzt, während ein Theil sublimirt, bei ca. 220° . Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Aus der heissen wässrigen Lösung krystallisirt auf Zusatz von Mineralsäuren Dinitrophenol vom Schmp. 114° .

Aus der eingeengten Mutterlauge obiger Körper krystallisirt ein saures Baryumsalz der 3-Nitro-*p*-oxybenzoësäure von der Zusammensetzung $(\text{OH} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{COO})_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 12.56, Ba 23.90.

Gef. » » 12.58, 12.57, » 23.34, 23.24.

Das Salz krystallisirt aus heissem Wasser in schönen gelben glänzenden Blättern oder flachen, keilförmigen Krystallen, beim Erhitzen werden sie unter Beibehaltung ihres Glanzes und ihrer Form schön orangeroth und zeigen bei 160° schon deutlichen Geruch nach *o*-Nitrophenol.

Dieses Salz entsteht, weil das neutrale Ammoniaksalz der 3-Nitro-*p*-oxybenzoësäure in siedender wässriger Lösung allmählich in ein saures Salz übergeht, welches sich dann mit Baryumchlorid in normaler Weise umsetzt, denn als eine Lösung der 3-Nitro-*p*-oxybenzoësäure auf dem Wasserbade mit überschüssigem Ammoniak eingedampft wurde, blieb ein weisses Salz, welches sich in Wasser wieder mit gelber Farbe löste und mit Baryumchlorid nur das obenbeschriebene gelbe saure Baryumsalz gab.

3 Amino-*p*-oxybenzoësäure.

Die Säure wurde ebenfalls schon von Barth erhalten. Die Reduction der 3-Nitro-*p*-oxybenzoësäure ist leicht in üblicher Weise mit Zinn und Salzsäure zu bewirken. Ein für die meisten Zwecke

hinreichend reines Hydrochlorid der Aminosäure erhält man durch Reduction des Rohproducts der Nitrirung nach Barth; wenn der Nitrokörper gelöst ist, fügt man so viel heisses Wasser zu, dass in der Hitze alles gelöst bleibt. Aus der filtrirten Lösung scheiden sich beim Abkühlen fast weisse, wohlausgebildete Kryställchen des Hydrochlorids der Aminosäure ab, welche man absaugt und mit verdünnter Salzsäure, in welcher sie schwer löslich sind, wäscht. Im Filtrat finden sich nur ganz geringe Mengen.

Das Acetat der 3 Amino-*p*-oxybenzoësäure ist in Wasser schwer löslich und wird leicht aus der wässrigen Lösung des Hydrochlorids mit Natriumacetat erhalten. Es krystallisirt aus Wasser in schönen flachen Rhomboëdern und giebt bei der trocknen Destillation ziemlich glatt *o*-Aminophenol.

Einwirkung von salpetriger Säure auf 3 Amino-*p*-oxybenzoësäure.

3 g Hydrochlorid der Aminosäure wurden in 150 ccm Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit einer wässrigen Lösung von 1.2 g Natriumnitrit versetzt. Die rothgelb gewordene Flüssigkeit erstarrte bald zu einem Brei von gelben Nadelchen, welche abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wurden, sie waren dann rein. Es entsteht jedenfalls zunächst 3 Diazo-*p*-oxybenzoësäure, welche sich aber sogleich in das Diazooxyd von folgender Formel verwandelt:



Analyse: Ber. Procente: N 17.07.

Gef. » » 17.05.

Der Körper färbt sich beim Erhitzen über 110° dunkler und verpufft bei 116—121°, je nachdem man langsamer oder schneller erhitzt. Er ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in Aether, Benzol und Ligroin; löst sich leicht in Natronlauge mit grüner und in Natriumcarbonatlösung mit rothgelber Farbe, erstere Lösung giebt mit verdünnter Schwefelsäure schwarze, letztere rothe Flocken. Es gelang nicht die Substanz umzukrystallisiren, gegen Licht ist sie auch empfindlich; in der Sonne wird sie sogleich roth. Die Diazogruppe konnte nicht gegen Hydroxyl ausgetauscht werden.

Oxydation der 3 Amino-*p*-oxybenzoësäure.

5 g Hydrochlorid wurden in 500 ccm Wasser gelöst, möglichst in einer Kältemischung abgekühlt und mit 50 ccm einer fünfprocentigen Kaliumbichromatlösung, enthaltend 4 Moleküle Schwefelsäure, welche

gleichfalls gekühlt war, versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich zunächst schön dunkelroth, dann schwarzbraun, sie wurde filtrirt und ausgeäthert. Das Oxydationsproduct ist schwer löslich in Aether, beim Stehen der ätherischen Lösung scheidet sich oft ein Theil als braunrothe undeutlich krystallinische Masse an den Wänden des Gefässes ab. Die Ausbeute ist sehr gering, aus 10 g Salz erhält man ca. 0.3 g Rohproduct. Arbeitet man in neutraler oder essigsaurer Lösung, so erhält man einen dunkelgrünen, fast schwarzen Niederschlag, aus welchem nur amorphe Substanzen zu gewinnen waren. Auch mit anderen Oxydationsmitteln und unter anderen Bedingungen war kein besseres Resultat zu erzielen.

Das Oxydationsproduct ist sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; aus siedendem Benzoësäureäthylester werden Nadeln erhalten. Uebergiesst man das Oxydationsproduct mit ziemlich starkem Ammoniak, so löst es sich auf und nach kurzer Zeit fallen hellrothe Flocken aus, diese wurden mit kaltem Wasser, in welchem sie schwer löslich sind, sorgfältig gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Der Körper lässt sich zwar aus heissem Wasser umkrystallisiren, doch wurde wegen der geringen Menge davon Abstand genommen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}N_3O_4$.

Procente: C 57.14, H 4.03, N 15.38.

Gef. » » 57.10, » 4.50, » 15.27.

Die Substanz hinterliess 0.55 pCt. weissen Rückstand, die obigen Zahlen sind auf aschefreie Substanz berechnet.

Der Körper ist das Ammoniaksalz einer Säure, welche zugleich auch eine schwache Base ist, denn setzt man zu der wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes Essigsäure, so wird sie unter Abscheidung dunkelrother Flocken farblos, setzt man zu dieser Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure, so gehen die Flocken wieder mit rother Farbe in Lösung. Das Ammoniaksalz schmilzt bei 300° noch nicht.

Kalksalz: Dasselbe wird leicht gewonnen, wenn eine heisse wässrige Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorcalciumlösung versetzt wird; es scheidet sich sofort aus und bildet kleine dunkelrothe Nadelchen, welche so gut wie unlöslich in Wasser sind.

Analyse: Das lufttrockne Salz verlor bei ca. 140° (erst bei dieser Temperatur entweicht alles Wasser) 13.74 pCt. an Gewicht, während 5 Mol. H_2O 14.06 pCt. erfordern.

Ber. für $(C_{13}H_7N_2O_4)_2Ca$.

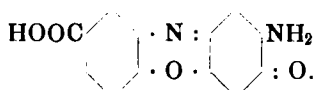
Procer : Ca 7.27.

Gef. » » 7.14.

Von O. Fischer und O. Jonas¹⁾ wurde bei der Oxydation von o-Amidophenol ein Körper erhalten, welchem der hier beschriebene

¹⁾ Diese Berichte 27, 2785.

ganz analog ist, und es wurde hervorgehoben, dass die *o*-Amidophenole, bei der Oxydation, unverkennbar die Tendenz zeigen, zu 2 Molekülen zusammenzutreten unter Bildung eines Phenoxazinringes; auch bei der Oxydation der 3-Amino-*p*-oxybenzoëssäure treten 2 Moleküle zusammen, wobei eine Carboxylgruppe abgespalten wird; der Substanz kommt folgende Formel zu:



Man könnte sie als Aminophenoxazoncarbonsäure bezeichnen.

Dass die Substanz nicht etwa eine Imido- und eine Hydroxylgruppe enthält, geht schon aus den Analysen des Ammoniak- und des Kalksalzes hervor; das Silbersalz war leider nicht zu erhalten, da die Silberlösung reducirt wurde, doch wurde dieser Nachweis noch durch Titration versucht. Zu diesem Zweck wurde aus der wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes die Säure durch Essigsäure abgeschieden, bis zur neutralen Reaction mit heissem Wasser ausgewaschen und bei 110° getrocknet; die Substanz schmilzt bei 300° noch nicht.

1. 0.2336 g in ca. 30 ccm Wasser erforderten 13.7 ccm $\frac{n}{10}$ -Kalilauge, die Flüssigkeit zeigte dann gegen Lakmuspapier deutlich alkalische Reaction; für einbasische Säure hätten 9.1 ccm verbraucht werden sollen.

2. 0.1669 g in ca. 50 ccm Wasser verbrauchten 8.2 ccm $\frac{n}{10}$ -Kalilauge statt 6.48 ccm.

Leider ist der Endpunkt der Reaction sehr schwer wahrzunehmen, da die Flüssigkeit intensiv gefärbt ist, daher erklärt sich der bedeutende Mehrverbrauch; beim zweiten Versuch wurde die Flüssigkeit stärker verdünnt, wobei das Ende der Reaction früher wahrgenommen wurde. Die Resultate genügen aber vollkommen, indem sie die oben aufgestellte Formel beweisen.

Das Baryumsalz, in gleicher Weise wie das Kalksalz dargestellt, bildet hellrothe mikroskopische Nadelchen.

Diese Arbeit wurde im Laboratorium und auf gütige Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. O. Fischer in Erlangen begonnen und im Privatlaboratorium zu Ende geführt; ich spreche Hrn. Prof. Dr. O. Fischer, auch an dieser Stelle, für die mir stets im reichsten Maasse gewährte Hülfe meinen herzlichsten Dank aus.

Regensburg, den 24. Juni 1896.