

172. Hug. Bamberger: Zur Frage der Metachinoide¹⁾.

(Eingegangen am 29. Juli 1915.)

Die nachstehend beschriebenen Versuche sollten einen Beitrag zur Frage nach der chemischen Natur der aus diazotierten *o*-Aminophenolen entstehenden *o*-Diazooxyde²⁾ liefern. Die Konstitution dieser Körper drückte man früher durch die Formeln I (Kekulé) oder II (Bloomstrand), jetzt durch das Symbol der Chinondiazide (III) aus:



Die chinoide Formulierung lässt die Existenz von »Diazooxyden« nur in der *o*- und *p*-Reihe, nicht aber in der *m*-Reihe erwarten — vorausgesetzt, daß (hexacyclische) Metachinoide nicht existenzfähig sind.

Unsere Versuche zur Darstellung von *m*-Diazooxyden *fielen negativ aus*. Da sich die älteren Vorschriften zur Bereitung der erforderlichen *m*-Aminophenole vielfach als unrichtig erwiesen und zur Erzielung besserer Ausbeuten abgeändert werden mußten, teilen wir unsere in dieser Richtung gemachten Erfahrungen mit.

¹⁾ Die vorliegende Untersuchung wurde unter meiner Leitung im S.-S. 1903 von Hrn. Stud. Sven Lindberg zu Übungszwecken ausgeführt. Mein Freund, Prof. Richard Meyer in Braunschweig, hatte 1908 die Güte, die in meinem Laboratoriumsheft beschriebenen Versuche zum Zweck der Publikation zusammenzufassen, da ich selbst dazu kaum in der Lage war.

Zurzeit ohne alle Fühlung mit der chemischen Literatur, wurde ich unlängst (zufällig) durch einen Fachgenossen auf die Arbeit von W. Schlenk und Max Brauns (B. 48, 661 [1915]) aufmerksam gemacht, die mich veranlaßt, jene Versuche vom Jahre 1903 zu veröffentlichen. Ich hatte seit langem

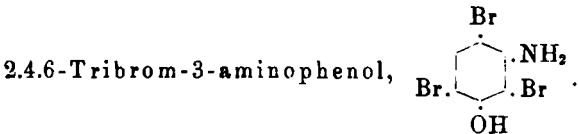
die Absicht, sie durch eine Untersuchung des *m*-Nitroso-phenols

(a benzene ring with a nitro group (-NO) at position 1 and a hydroxyl group (-OH) at position 4) zu vervollständigen,

(a benzene ring with a double bond to an oxygen atom at position 1 and a double bond to a nitrogen atom at position 4) Tautomerisierbarkeit zu *m*-Oximinchinon zu vervollständigen,

muß aber von diesem Plan abstehen, da ich mich nicht mehr mit chemischen Problemen befassen kann.

²⁾ Vergl. auch die Versuche von E. Bamberger und Marie Baum über Naphthalendiazooxyd (Vierteljahrsschrift d. Naturforsch. Ges. in Zürich Bd. 43, S. 327 [1898]). Ferner E. Bamberger und E. Kraus: Über die Einwirkung von Alkalien auf Tribrom-diazobenzol (B. 39, 4248 [1906]).



m-Nitro-phenol wurde im wesentlichen nach A. Bantlin¹⁾ hergestellt: Wichtig ist, daß während der Diazotierung beständig gerührt wird, weil sonst ein flockiger, schwer wieder in Lösung gehender Stoff ausfällt. Zur Verkochung der Diazoniumlösung wird diese durch einen Tropftrichter ziemlich schnell in die vorher zum Sieden erhitzte, verdünnte Schwefelsäure gegeben. Bei 20 g *m*-Nitranilin dauerte die Stickstoffentwicklung etwa 4 Stunden. Ausbeute an rohem *m*-Nitrophenol 85 % der Theorie, nach dem Umkristallisieren aus kochendem Wasser 75 %. Schmp. 96°.

Zur Darstellung des Tribrom-*m*-nitrophenols²⁾ wurden 5 g *m*-Nitrophenol in 20 ccm Eisessig gelöst und ohne Kühlung mit 25 g Brom versetzt, wobei die Flüssigkeit sich erwärmt; darauf wird imloose verschlossenen Erlenmeyer 70 Minuten auf dem Wasserbade digeriert, mit Wasser gefällt und abgesaugt. Erhalten 12.5 g Rohprodukt vom Schmp. 88° (93 % der Theorie). Nach einmaligem Umkristallisieren aus Ligroin sind die Krystalle rein. Schmp. 90.5—91.5°. Ausbeute 10.5 g.

0.2043 g Sbst: 0.3052 g AgBr.

C6H3O2NBr3. Ber. Br 63.80. Gef. Br 63.57.

Nach G. Dacomo³⁾ soll Tribrom-*m*-nitrophenol durch Zinn und Salzsäure zu Tribrom-*m*-aminophenol reduziert werden. Wir konnten dies Ergebnis nicht erzielen, erhielten vielmehr bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs stets *m*-Aminophenol; es wurde als Chlorhydrat identifiziert. Schmp. 226° (nach Ikuta 229°).

0.1679 g Sbst. gaben nach Carius 0.1677 g AgCl. — 0.5794 g Sbst. gaben, mit AgNO₃ gefällt, 0.5788 g AgCl.

C6H4ONCl. Gesamt-Chlor. Ber. 24.37. Gef. 24.71.

Ionisierb. > . > 24.37. * 24.71.

Das aus dem Salz in Freiheit gesetzte *m*-Aminophenol zeigte nach geeigneter Reinigung den richtigen Schmp. 123°.

Bei der mit Eisen und Essigsäure vorgenommenen Reduktion erhielt man zwar etwas Tribrom-*m*-aminophenol, die Ausbeute war aber so schlecht, daß auch dies Verfahren aufgegeben werden mußte.

¹⁾ B. 11, 2100 [1878].

²⁾ Vergl. J. Lindner, B. 18, 614 [1885]; G. Dacomo, ibid. 1167.

³⁾ a. a. O.

Das durch Umkristallisieren gereinigte Tribrom-aminophenol schmolz bei 119° (Schmelzpunkt nach Dacomo 115°).

0.1289 g Sbst.: 0.2096 g AgBr.

$C_6H_4ONBr_3$. Ber. Br 69.34. Gef. Br 69.20.

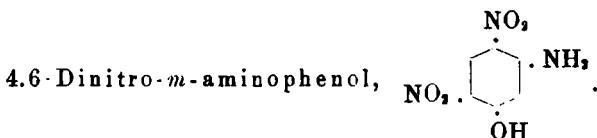
Am besten gelingt die Darstellung des Tribrom-*m*-aminophenols durch Bromierung des *m*-Aminophenols nach der Vorschrift von Ikuta¹⁾. 1 g *m*-Aminophenol, Schmp. 122° , wird in wenig Eisessig gelöst und 4.5 g Brom (Theorie 2.2 g) auf einmal hinzugegeben. Die Mischung erwärmt sich stark und erstarrt bald. Darauf wird soviel Eisessig zugegeben, daß man schütteln kann, abgekühlt und mit Wasser vollständig gefällt. So wurden 3.1 g Tribrom-*m*-aminophenol erhalten (Theorie 3.2 g). Nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther war es rein.

0.1397 g Sbst.: 0.2278 g AgBr.

$C_6H_4ONBr_3$. Ber. 69.34. Gef. 69.39.

Das so dargestellte und das durch Reduktion aus Tribrom-*m*-nitrophenol erhaltene Präparat schmolzen gleich, bei 119° , ebenso die Mischung. Das in Beilstein Bd. II, S. 730 bei der nach Ikuta dargestellten Verbindung gesetzte Fragezeichen kann daher gestrichen werden.

Die Diazotierung des Tribrom-*m*-aminophenols wurde unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt, ein *Diazoxyd* konnte aber nicht isoliert werden.



Die Darstellung erfolgte nach E. Lippmann und F. Fleißner²⁾ durch Einwirkung von Cyankalium auf 2,4-Dinitranilin in alkoholischer Lösung. Aus 30 g des letzteren wurden 13 g eines bei 224° schmelzenden Produkts erhalten, das nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol rötlich-braune Krystalle mit schönem Flächenschimmer vom Schmp. 225° bildet.

Zur Diazotierung werden 2.3 g Dinitro-*m*-aminophenol in 30 ccm absolutem Alkohol teils gelöst, teils suspendiert und dann trocknes N_2O_4 -Gas eingeleitet. Durch Einstellen in warmes Wasser wird die Temperatur auf 50° gehalten. Das Reaktionsgefäß war mit Kork und Chlorcalciumrohr verschlossen. Nach einer Stunde ist alles in Lösung gegangen, worauf das Einleiten des Gases unterbrochen und die Lö-

¹⁾ Ikuta, Am. 15, 44.

²⁾ M. 7, 95 [1886].

sung in eine Kältemischung gestellt wird. Es fallen 1.05 g hellgelbe Krystalle aus, die nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei 122—122.5° schmelzen. Die Mutterlauge liefert beim Fällen mit Wasser noch 0.5 g vom Schmp. 110°.

Die Analyse ergab, daß der bisher nicht bekannte Monoäthyläther des Dinitro-resorcins entstanden war.

0.1500 g Sbst.: 0.2315 g CO₂, 0.0472 g H₂O. — 0.1157 g Sbst.: 13.3 ccm N (23°, 720 mm.)



Statt der Diazotierung ist also die Amino- durch die Äthoxylgruppe ersetzt worden.

Der Dinitroresorcinäther ist in kaltem Alkohol ziemlich, in warmem sehr leicht löslich. Petroläther löst ihn auch in der Hitze nur wenig; in Ligroin ist er kalt schwer, heiß sehr leicht löslich und kristallisiert daraus in schönen, hellgelben Prismen. Alkalien lösen ihn mit intensiv gelber Farbe, Säuren fällen ihn wieder aus.

Zum Zweck der Konstitutionsbestimmung haben wir das Nitrosierungsprodukt (0.4 g) mit Salzsäure im Rohr 8 Stunden auf 180—200° erhitzt; es ging dabei vollständig in Lösung. Beim Öffnen des Rohrs konnte Chloräethyl nachgewiesen werden.

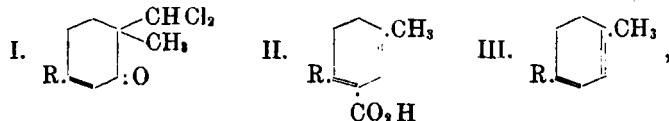
Durch Ausäthern wurde 2.4-Dinitro-resorcin erhalten, das nach zweimaliger Krystallisation den von Lippmann und Fleißner¹⁾ angegebenen Schmp. 145° zeigte.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. d. Eidgenöss. techn. Hochschule.

173. K. v. Auwers und R. Hinterseber: Über Dialkylcyclohexadiene und deren Carbonsäuren.

(Eingegangen am 6. August 1915.)

Aus o-Kresol lassen sich, wie früher²⁾ gezeigt wurde, Derivate eines Cyclohexenons gewinnen, deren Formel I (R = Alkyl) sicher bewiesen ist. Kocht man diese Ketone mit alkoholischer Kalilauge,



so entstehen aus ihnen zweifach ungesättigte hydroaromatische Säuren, die durch Abspaltung von Kohlendioxyd in zwei-

¹⁾ M. 6, 814 [1885].

²⁾ Auwers und Hessenland, B. 41, 1790 [1908].