

Im Kühler zeigen sich wieder die rotbraunen N_2O_3 -Dämpfe. Petroläther fällt aus der tiefroten Lösung in der Kälte das reine Aluminiumsalz in fast schwarzen Kräställchen aus.
0.1050 g Sbst.: 10.3 ccm N (22°, 726 mm).

Chemisches Institut der Universität in Zürich.

206. Oskar Baudisch und Rose Fürst:

Über *m*-Nitroso-anisol.

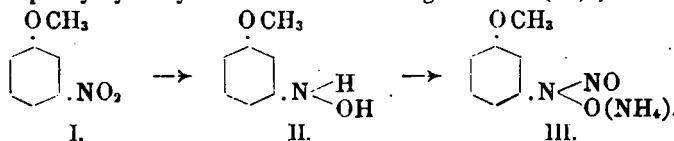
(Eingegangen am 1. Oktober 1915.)

Die Methylester des *o*- und *p*-Nitroso-phenols wurden von Adolf Baeyer und Eduard Knorr¹⁾ schon im Jahre 1902 in diesen Be-richten beschrieben. Diese beiden Forscher oxydierten die entsprechen-den Amine mit Caroscher Säure zu *o*- und *p*-Nitroso-anisol. Das *m*-Nitroso-anisol ist dagegen bis heute unbekannt geblieben.

Es beansprucht eine gewisse Beachtung, weil man vermutlich durch Verseifung daraus das freie *m*-Nitroso-phenol erhalten wird, welches wiederum in manchen theoretischen Beziehungen, speziell in der Frage der Metachinoide, von Interesse ist.

Zur Darstellung des *m*-Nitroso-anisols schlugen wir einen ähnlichen Weg ein, wie ihn Osk. Baudisch und N. Karzeff²⁾ für die Darstellung des *o*-Nitroso-phenols gewählt hatten.

Zunächst wurde *m*-Nitroanisol nach der Methode von Willstätter und Kubli³⁾ zu dem entsprechenden Hydroxylamin reduziert und dieses, ohne vorher isoliert zu werden, in der ätherischen Lösung mit Ammoniak und Amylontitrit in das entsprechende *m*-Methoxy-nitrosophenylhydroxylamin-ammonium umgewandelt (III⁴⁾).



¹⁾ B. 35, 3034 [1902]. ²⁾ B. 45, 1164 [1912]. ³⁾ B. 41, 1938 [1908].

OH

³⁾ B. 41, 1938 [1908].

4) Es ist auch bereits gelungen,  darzustellen, jene Ver-

bindung, welche als Ausgangsmaterial zur Darstellung von  besonder geeignet ist. Die Arbeiten wurden jedoch im August 1914 durch den Krieg unterbrochen.

Das Ammoniumsalz ist ein kreideweißes, glanzloses Pulver von großer Beständigkeit. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus siedendem Alkohol zeigt es den Schmp. 135°. In kaltem Wasser ist das Ammoniumsalz außerordentlich leicht, vollkommen klar und farblos, löslich.

Um zum *m*-Nitroso-anisol zu gelangen, oxydiert man diese wäßrige Lösung am besten bei 10° unter Null mit Bromwasser. Es fällt dann in der sich hellgrün färbenden Lösung ein fein krystallinischer, weißer Niederschlag zu Boden, der sich als vollkommen reines *m*-Nitroso-anisol erwies.

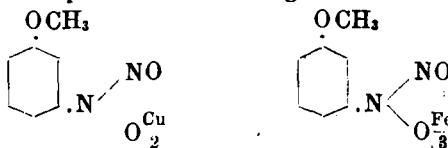
In organischen Lösungsmitteln löst sich der Nitrosokörper mit prachtvoll grüner Farbe leicht auf. Aus mittelsiedendem Ligroin fällt er in weißen Krystallen aus, die bei 48° zu einem smaragdgrünen Tropfen zusammenschmelzen.

Oxydiert man die wäßrige Lösung des *m*-Methoxy-nitrosophenylhydroxylamin-ammoniums mit Chlorwasser, so erhält man immer ein Gemisch von *m*-Nitroso-anisol und freiem *m*-Nitrosophenylhydroxylamin.

Die beiden Verbindungen lassen sich jedoch mit Ligroin (Sdp. 70—80°) leicht trennen.

Die freie Säure, die man auch durch Ansäuern der wäßrigen Lösung des Ammonsalzes mit Metaphosphorsäure leicht gewinnen kann, stellt gelblichweiße Nadeln vor, die bei 77° konstant schmelzen.

Das *m*-Methoxy-nitrosophenylhydroxylamin bildet mit Kupfer und Eisen innerkomplexe Salze von folgender Zusammensetzung:



Das Kupfersalz ist in Chloroform mit dunkelblauer Farbe ziemlich leicht löslich, in festem Zustande bildet es ein lockeres, hellgraues Pulver.

Das gelbbraune Eisensalz löst sich mit tiefroter Farbe in vielen organischen Lösungsmitteln und ist gegen Säuren sehr beständig.

Die Versuche mit *m*-Nitroso-anisol werden fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

m-Methoxy-nitrosophenylhydroxylamin-ammonium,
 $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{NO})\text{O}(\text{NH}_4)$.

Man löste das fein pulverisierte *m*-Nitroanisol in gewöhnlichem 96-prozentigem Alkohol — 10 g in 200 ccm — und leitete in die hellgelb gefärbte Lösung unter Kühlung mit Eis Ammoniakgas bis zur Sättigung ein. Dann

leitete man einen starken Strom von Schwefelwasserstoff ein — (bei gewöhnlicher Temperatur) — bis sich reichlich Blättchen von Ammonsulfid abschieden; die Farbe, die zuerst dunkelrot geworden war, wurde beim Abscheiden des Ammonsulfids wieder etwas heller; dann ließ man 24 Stunden im Eisschrank stehen, dabei schied sich noch mehr Ammonsulfid ab; man filtrierte davon ab, fällte gelöstes Ammonsulfid und Polysulfide mit Äther, filtrierte und setzte zu der trüben Lösung etwas Kochsalzlösung hinzu, bis sich die ätherische Schicht vollständig klärte. Dann wusch man die ätherische Lösung einige Male mit konzentrierter Kochsalzlösung, bis das Waschwasser keine Reaktionen mehr auf Schwefelwasserstoff gab. Die ätherische Schicht gab alle Reaktionen auf Hydroxylamine, reduzierte Fehlingsche Lösung, gab mit Silbersalzen einen schönen Silberspiegel, mit Kaliumnitrit, Salzsäure und Eisenchlorid ein ätherlösliches, tiefrote Eisensalz; die Isolierung des *m*-Methoxy-phenylhydroxylamins gelang nicht; beim Abdestillieren des Athers blieb ein Rückstand, der an der Luft schnell veränderliche, harzartige Produkte gab. Man trocknete darum die ätherische Schicht mit geschmolzenem Natriumsulfat, leitete dann bei 0° trockenes Ammoniakgas ein und gab frisches Amylnitrit hinzu. Die anfangs hellgelbe ätherische Lösung färbte sich beim Einleiten von Ammoniak tief dunkelrot, beim Zugeben von Amylnitrit entfärbte sie sich aber immer mehr, wurde zum Schluß ganz farblos und erstarrte schließlich zu einem ganz dicken, weißen Brei.

Das so gewonnene *m*-Methoxy-nitrosophenylhydroxylamin-ammonium war ein kreideweißes, glanzloses Pulver, das sehr beständig war und dessen Schmelzpunkt sich nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol und Fällen mit Äther nicht mehr änderte; Schimp. 135°.

Das *m*-Methoxy-nitrosophenylhydroxylamin-ammonium zeichnete sich durch seine große Beständigkeit aus, in heißem Alkohol war es mit schwach gelbem Stich leicht löslich; in der Kälte schieden sich aus der Lösung kleine, weiße Sternchen aus, die sich zu stacheligen Kugelchen zusammenballten, bis die ganze Flüssigkeit zu einem weißen Krystallbrei erstarrte.

Die Ausbeute war nicht besonders gut: man konnte nicht mehr als 50% der Theorie erzielen, trotzdem man die alkoholische Lösung des *m*-Methoxy-phenylhydroxylamins so lange mit Äther ausschüttelte, bis die alkoholische Schicht keine Reaktion auf Hydroxylamine gab, und trotzdem man sehr sorgfältig trocknete, was die Hauptsache war, da die Löslichkeit des *m*-Methoxy-nitrosophenylhydroxylamin-ammoniums in Wasser selbst bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich groß ist.

0.2103 g Sbst.: 0.3494 g CO₂, 0.1152 g H₂O.

C₇H₁₁N₃O₂. Ber. C 45.31, H 5.99.

Gef. • 45.29, • 6.12.

m-Methoxy-nitroso-benzol: $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{NO.}$

Das *m*-Methoxy-nitrosophenylhydroxylamin-ammonium löste sich spielend und ganz farblos bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser auf. Man brauchte die Lösung garnicht zu filtrieren, da sich alles ganz glatt aufgelöst hatte. Man stellte die Lösung in Eis-Kochsalz-Mischung, kühlte bis auf -10° ab — diese Temperatur erwies sich nach zahlreichen Versuchen als die vorteilhafteste — und versetzte mit Bromwasser, das man auf 0° abgekühlt hatte. Man arbeitete in ganz kleinen Portionen, am besten in Reagensgläsern und gab das Bromwasser nur langsam, tropfenweise zu. Zunächst färbte sich die Lösung schön hellgrün und es trat sofort der typische, zum Niesen reizende Nitrosogeruch auf. Jeder weitere Tropfen von Bromwasser erzeugte weiße Wolken eines ganz fein krystallinischen Niederschlages in der grünen Lösung, der sich dann am Boden absetzte. Man gab solange Bromwasser zu, als noch die gelbe Farbe des Broms momentan verschwand. Dann saugte man ab und wusch den reinweißen, körnigen, griesähnlichen Niederschlag mit viel eiskaltem Wasser.

Das so erhaltene Produkt löste sich in allen organischen Solventien mit prachtvoll grüner Farbe und zeigte auch beim Schmelzen das typische Verhalten der Nitrosokörper; es färbte sich bei 40° grün und schmolz bei 48° zu einem smaragdgrünen Tropfen; blieb dann beständig bis 80° und färbte sich dann braun; die grüne Schmelze, die man im Schmelzrörchen an der Luft liegen ließ, zersetzte sich sehr schnell, nach 2 Stunden war sie vollständig braun. Man krystallisierte aus mittelsiedendem Ligroin (Sdp. 70—80°) um, doch änderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr; das *m*-Methoxy-nitroso-benzol war also sofort ganz rein.

0.251 g Sbst.: CO_2 0.5628 g, H_2O 0.1171 g.

($\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$) Ber. C 61.29, H 5.15.

Gef. » 61.15, » 5.22.

0.31 g Sbst.: N 29.6 ccm³ (17° , 711 mm).

($\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$) Ber. N 10.219.

Gef. » 10.302.

Reaktionen des *m*-Methoxy-nitroso-benzols:

Man löste 2.4 g *o,p*-Dinitrotoluol in Alkohol, geß einige Tropfen davon zur grünen alkoholischen Lösung des *m*-Nitroanisols, dazu gab man einen Tropfen alkoholischen Kalis als Kondensationsmittel; es bildete sich sofort bei gewöhnlicher Temperatur ein schön roter Körper.

Mit Chinaldin-jodäthylat allein gab das *m*-Nitroanisol keine Reaktion; auf Zusatz einer Spur von Alkali aber trat eine dunkel violette Färbung auf.

Oxydation des *m*-Methoxy-nitrosophenylhydroxylamin-ammoniums mit Chlorwasser:

Man verfuhr genau so wie bei der Oxydation mit Bromwasser, doch erhielt man eine sehr schön hellgrün gefärbte Substanz (man verglich die Schmelzpunkte des grünen Chlorwasser-Oxydationsproduktes sofort nach dem Ausfällen mit dem weißen Brom-Oxydations-Produkte); das grüne Produkt schmolz bei 42° zu einem tiefgrünen Tropfen und bei 75° nochmals unter lebhaftem Aufschäumen zu einer braunen Flüssigkeit: — während das weiße Bromoxydations-Produkt erst bei 48° zu einem smaragdgrünen Tropfen schmolz und sich bei 80° bräunte, bis 150° konnte kein Aufschäumen bemerkt werden.

Während die weiße Substanz vollkommen beständig blieb, weder ihren Schmelzpunkt noch ihr Aussehen oder ihre Löslichkeit änderte, wurde die hellgrüne nach einigen Tagen schmutzig grünlichgelb, löste sich nicht mehr mit grüner, sondern mit gelber Farbe in organischen Solvenzien; zeigte nicht mehr den grünen Schmelzpunkt, sondern schmolz bei 75° unter Aufschäumen zu einer braunroten Flüssigkeit. Beim Stehen im verschlossenen Wägegläschen zersetzte sich das grüne Produkt vollkommen; es bildete sich ein dunkelbraunes, feuchtes Harz. Frisch gefällt gab es ein tiefrotes, ätherlösliches Eisensalz; enthielt also offenbar freies *m*-Methoxy-nitrosophenylhydroxylamin in ziemlichem Betrage beigemengt. Daraus erklärt sich auch seine Unbeständigkeit und vollständige Zersetzung im verschlossenen Gläschen.

Man löste das frisch gefällte Produkt in Ligroin (Sdp. $70-80^{\circ}$) in der Hitze; in der Kälte schieden sich aus der tiefgrünen Lösung derbe, gelbliche Nadeln aus; diese schmolzen bei 73° zu einer braunen Flüssigkeit und lösten sich nicht mehr mit grüner, sondern mit gelblicher Farbe in heißem Ligroin. Man krystallisierte viermal um, dann änderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr. Die gelblichweißen Nadeln, welche ein tiefrotes, ätherlösliches Eisensalz gaben, schmolzen bei 77° zu einer gelben Flüssigkeit und erwiesen sich in allen ihren Eigenschaften als identisch mit dem freien *m*-Methoxy-nitrosophenylhydroxylamin; das viel leichter lösliche *m*-Nitrosoanisol war in den Mutterlaugen geblieben.

Ganz dieselben Erscheinungen beobachteten wir einmal, als wir nicht ganz frisch bereitetes, sondern einige Tage altes Bromwasser nahmen. Das Bromwasser hatte dieselbe Zersetzung erfahren, die Chlorwasser immer erfährt: $H_2O + Br = HBr + HOBr$ und die entstehende Säure hatte das *m*-Methoxy-nitrosophenylhydroxylamin in Freiheit gesetzt. Aus diesem Grunde konnte Chlorwasser garnicht mehr und Bromwasser nur in ganz frischem, vollkommen neutralem Zustande für die Oxydation des *m*-Methoxy-nitrosophenylhydroxylamin-ammoniums zu Nitrosoanisol verwendet werden.

Die grüne Ligroinlösung zersetzte sich beim Stehen unter lebhafter N_2O_3 -Entwickelung. Beim Erwärmen trat sofort deutlicher

Geruch nach salpetriger Säure auf; Jodkalium-Stärkepapier wurde schon beim Stehen in der Kälte gebläut.

Komplexes Eisen- und Kupfersalz des *m*-Methoxy-nitrosophenylhydroxylamins:

Zur wässrigen Lösung des *m*-Methoxy-nitrosophenylhydroxylamin-ammoniums wurde Kupferacetatlösung zugegeben; es fiel ein dunkelblauer, sehr voluminöser Niederschlag aus. Man saugte ab, wusch mit viel heißem Wasser, zum Schluß mit Alkohol und Äther.

Das Salz löste sich in Chloroform in der Wärme ziemlich leicht mit dunkelblauer Farbe; nach zweimaligem Lösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther war es hell blaugrau gefärbt und analysenrein. Es war ein sehr lockeres, weiches Pulver.

Das komplexe Eisensalz war gelbbraun gefärbt und löste sich in allen organischen Solvenzien bis auf Petroläther und Ligroin mit gelber bis roter Farbe.

0.32 g Sbst.: 45.7 ccm N (22°, 720 mm).

$(C_7H_7O_3N_2)_2 \frac{Fe}{3}$. Ber. N 15.08. Gef. N 15.22.

0.23 g Sbst.: 24.2 ccm N (19.5°, 720 mm).

$(C_7H_7O_3N_2)_2 \frac{Cu}{2}$. Ber. N 14.08. Gef. N 14.20.

m-Methoxy-nitrosophenylhydroxylamin.
CH₃O.C₆H₄N.(NO).OH.

Man fällte das freie *m*-Methoxy-nitrosophenylhydroxylamin mit glasiger Phosphorsäure aus der wässrigen Lösung des Ammonsalzes des *m*-Methoxy-nitrosophenylhydroxylamins aus. Es war ein ganz schwach hellgelbes, mehlartiges, durchaus beständiges Pulver; es schmolz bei 77° zu einer klaren, gelben Flüssigkeit, färbte sich dann rot und schäumte bei 80—81° auf; aus Ligroin (Sdp. 70—80°) ergaben sich ganz hellgelbe Nadelchen, die unmerklich höher schmolzen als das Rohprodukt. Sie waren außerordentlich beständig, verwitterten erst nach Monaten auf der Tonplatte, schneller dagegen im verschlossenen Gläschen.

Chemisches Institut der Universität in Zürich.