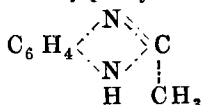


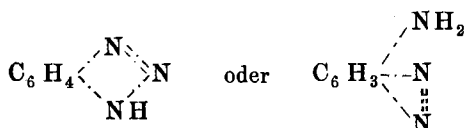
401. A. Ladenburg: Condensationsvorgänge in der Orthoreihe.
(Eingegangen am 9. October; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Durch meine Untersuchungen der letzten Zeit wurde ich wiederholt zur Beobachtung geführt, dass die Umsetzungen in der aromatischen Orthoreihe in manchen Fällen wesentlich von denen in den 2 andern Reihen verschieden sind, dass dort zuweilen unter Austritt gewisser Atome innere Condensationen eintreten, für welche wir keine Analoga in der Meta- und Parareihe besitzen. Diese Beobachtungen schienen mir wichtig genug, um sie zur Grundlage spezieller Untersuchungen zu machen, um experimentell zu erforschen, wie tiefgreifende Unterschiede sich im Verhalten analoger Körper der Orthoreihe mit denen der andern Reihen ergeben. Ein noch kaum bebautes Forschungsgebiet liegt vor mir, das ich auch heute noch seinem Umfange und seiner Bedeutung nach nicht abzugrenzen vermag, von dem ich nur einige Thatsachen kennen gelernt habe und hier mittheile, indem ich mir für später die weitere Ausarbeitung dieses Gebiets vorbehalte.

Früher hatte ich bei dem Studium der Orthodiamine sowohl bei der Einwirkung von Essigsäure, als auch von salpetriger Säure derartige innere Condensationen beobachtet. So gab Orthophenylendiamin bei der ersten Reaction Aethenylphenylendiamin



bei der Einwirkung von salpetriger Säure Amidoazophenylen,



Meine heutigen Mittheilungen beziehen sich auf analoge Reactionen, die ich beim Orthoamidophenol gefunden habe.

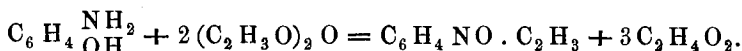
1. Orthoamidophenol und Essigsäure.

Wird Orthoamidophenol mit Essigsäureanhydrid längere Zeit am aufsteigenden Kühler erhitzt und dann destillirt, so erhält man neben Essigsäure und unverändertem Anhydrid eine gegen 200° siedende Flüssigkeit. Diese muss zur vollständigen Trennung von Essigsäure mit feuchtem Kaliumcarbonat oder etwas Kalilauge bis zur alkalischen Reaction gewaschen und dann über kohlensaurem Kali getrocknet und rectificirt werden.

Man gewinnt so eine farblose, zwischen 200 und 201° siedende

Flüssigkeit von sehr eigenthümlichem, an Acetamid erinnerndem Geruch, die in Wasser unlöslich ist, in Alkohol leicht löslich und, wie es scheint, mit Ca Cl_2 eine Verbindung eingeht. Die Analysen des Körpers führten zur Formel $\text{C}_8 \text{H}_7 \text{NO}$, die auch durch die Dampfdichtebestimmung bestätigt wird. Aus dieser berechnet sich das Molekulargewicht 125, während die Formel 133 verlangt.

Die Reaction ist demnach durch folgende Gleichung darstellbar:



Die Constitution des Körpers erscheint schon nach der Art seiner Bildung dem Schema $\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{C} \cdots \text{CH}_3$ entsprechend, und da-

mit ist auch sein Verhalten in Uebereinstimmung. Man darf die Verbindung daher als Aethenylamidophenol bezeichnen.

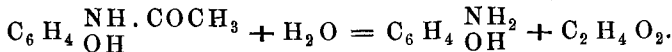
Dieses hat ein spec. Gew. von 1.1365 bei 0^0 , und färbt sich an der Luft bald röthlich. Lässt man es längere Zeit mit Wasser stehen, so scheidet sich eine krystallisirte Verbindung aus, die durch Wasseraufnahme entsteht, also Acetamidophenol ist.

Das Aethenylamidophenol ist eine Base; es löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure, doch sind die Salze wegen der Zersetzlichkeit der Base bei Gegenwart von Wasser (s. u.) schwer zu erhalten. Nur einmal ist es mir gelungen, das schwefelsaure Salz als einen in Wasser ungemein löslichen, zerfließlichen Körper zu gewinnen, dessen Lösung durch Ammoniak die ursprüngliche Base als Oel wieder abscheidet. Wird die schwefelsaure Lösung wenig erwärmt, so erhält man statt des Sulfats das unten beschriebene Acetylamidophenol. Etwas beständiger als die schwefelsaure Lösung ist die salzsaure. Unter der Luftpumpe lässt sich das chlorwasserstoffsaure Salz des Aethenylamidophenols krystallisirt erhalten und dann wieder unverändert in Wasser lösen. Ich habe seine Zusammensetzung durch das Platindoppelsalz festgestellt. Durch Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung des Aethenylamidophenols entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Er wurde dann an der Luft getrocknet, mehrfach mit Alkohol und dann auch mit Aether gewaschen und analysirt. Der Platinegehalt stimmte zur Formel $(\text{C}_8 \text{H}_7 \text{NOHCl})_2 \text{PtCl}_4$. Dieses Platindoppelsalz ist in verdünntem Alkohol ausserordentlich löslich, aber, wie es scheint, unter Spaltung in seine Componenten; wenigstens enthalten die aus der Lösung wiedergewonnenen Krystalle nur noch kleine Mengen von Platin.

Schon oben wurde das Acetylamidophenol mehrfach erwähnt. Die Verbindung entsteht sehr leicht, wenn man die schwefelsaure Lösung

des Aethenylamidophenols auf dem Wasserbad erwärmt. Plötzlich beginnt die Abscheidung schöner Krystalle, die sich rasch vermehren und unter dem Mikroskop als rechtwinklige, vierseitige Tafeln erscheinen. Wird die Krystallmasse abfiltrirt und aus warmem verdünnten Alkohol umkrystallisirt, so erhält man den Körper rein.

Das Acetylamidophenol $C_6H_4(OH)NH \cdot C_2H_3O$ krystallisirt in blendend weissen Blättchen, ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich und löst sich auch in Kali. Es schmilzt bei 201^0 und scheint wenigstens in kleinen Mengen unzersetzt destilliren zu können. Wird es mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, so geht Aethenylamidophenol über. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 130^0 erhält man eine Lösung, aus der durch kohlen-saures Natron Amidophenol abgeschieden werden kann. Es liegt also folgende Zersetzung vor:



Aehnlich spaltet sich auch Aethenylamidophenol durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 120^0 . Es war Alles in Lösung gegangen, und daraus konnte nach Verdünnen mit Wasser das Amidophenol durch CO_2 ausgefällt werden.

2. Amidophenol und Benzoësäure.

Benzoylchlorid und Amidophenol reagiren bei schwachem Erwärmen unter Salzsäureentwicklung. Nach Beendigung derselben wird destillirt und die zwischen 314 und 317^0 siedende, sofort erstarrende Portion gesondert aufgefangen. Diese ist schon fast reines Benzenylamidophenol, doch auch die niedriger siedende Fraction (290 — 312^0) kann noch auf denselben Körper verarbeitet werden. Zu diesem Zweck werden die Produkte zur Entfernung von Benzoësäure mit Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaction erwärmt und der Rückstand wiederholt aus verdünntem Alkohol krystallisirt.

Das Benzenylamidophenol, dessen Analysen zur Formel $C_{13}H_9NO$ führten und dessen Constitution durch $C_6H_4 \begin{matrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{matrix} \cdot C_6H_5$ ausge-

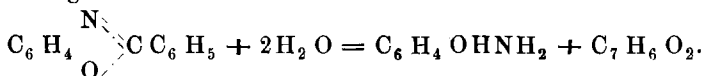
drückt werden darf, krystallisirt in prachttoll glänzenden, farblosen Blättern, die bei 103^0 unzersetzt schmelzen und bei längerem Liegen an der Luft sich etwas röthlich färben. Es ist in Wasser nicht, in Alkohol leicht löslich. Diese Eigenschaften stimmen mit einem kürzlich von Morse beschriebenen, aus salzsaurem Amidophenol und Benzoylchlorid erhaltenen Körper überein ¹⁾. Morse giebt der Verbindung die Formel $C_6H_4(OH)NH \cdot COC_6H_5$ und bezeichnet sie

¹⁾ Morse, Inauguraldissertation. Göttingen 1875.

als Benzoylamidophenol. Ich konnte es nicht als meine Aufgabe betrachten, die Zweifel, die ich an der Richtigkeit dieser Angaben habe, zu prüfen. Ich muss es Hrn. Morse überlassen, in dieser Beziehung vorzugehen, und bemerke nur noch, dass ich auch eine Reihe anderer in der Arbeit mitgetheilte Resultate für unrichtig halte.

Das Benzoylamidophenol löst sich in verdünnter Schwefelsäure. Diese Lösung kann ohne Veränderung gekocht werden. Nach dem Erhitzen auf 120° im zugeschmolzenen Rohr ist das Benzoylamidophenol wahrscheinlich als Sulfat in Lösung gegangen und kann durch viel Wasser wieder unverändert ausgefällt werden. Das Benzoylamidophenol ist eben nur eine sehr schwache Base, deren Salze sehr leicht zerlegbar sind. Es löst sich auch in concentrirter Salzsäure, bleibt aber nach dem Verdampfen der Salzsäure als Benzoylamidophenol zurück. Doch ist es mir gelungen, ein Platindoppelsalz desselben darzustellen und zwar durch Versetzen der Lösung des Körpers in concentrirter Salzsäure mit Platinchlorid. Der entstandene krystallinische Niederschlag wird durch Wasser zerlegt, lässt sich aber aus Alkohol unter Zusatz von Salzsäure umkrystallisiren und wird so in schönen, gelben Prismen erhalten, deren Platinbestimmung zur Formel $(C_{13}H_9NOHCl)_2PtCl_4$ führten.

Beim Erhitzen von Benzoylamidophenol mit conc. HCl auf 130° zerlegt sich dasselbe in Amidophenol und Benzoësäure nach der Gleichung:



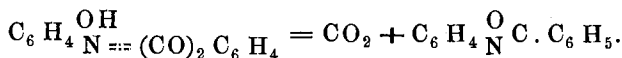
Das erwartete Zwischenprodukt Benzoylamidophenol habe ich nicht erhalten.

3. Amidophenol und Phtalsäure.

Wird ein Gemenge von Phtalsäureanhydrid und Amidophenol der trocknen Destillation unterworfen, nachdem es vorher einige Zeit erhitzt worden war, so tritt Zersetzung ein. Es entweicht eine grosse Menge Gas, und es destillirt eine kleine Menge eines krystallinisch erstarrenden Körpers, während sehr viel Kohle in der Retorte zurückbleibt. Das krystallinische Destillat wurde zunächst mit Sodalösung, worin es unlöslich, erwärmt, um es von Phtalsäure zu befreien, dann mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Es zeigt dann den Schmelzpunkt 103° , bildet glänzende Blätter und zeigt die Zusammensetzung des Benzoylamidophenols, mit dem es identisch ist. Die Zersetzung kann daher durch die Gleichung

$C_6H_4 \begin{array}{c} OH \\ NH_2 \end{array} + C_6H_4 \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} O = C_6H_4 \begin{array}{c} O \\ N \end{array} C_6H_5 + CO_2 + H_2O$
dargestellt werden. Wie dieser Versuch und die nun folgenden That-

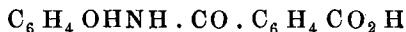
sachen zeigen, kann das Benzenylamidophenol als ein Condensationsprodukt des weiter unten beschriebenen Phtalamidophenol oder Oxyphthalanil betrachtet werden. Man hat:



Dass die Bildung des Phtalylamidophenol der von Benzenylamidophenol vorangeht, ist durch folgende Versuche ausser Zweifel gestellt.

Werden Phtalsäureanhydrid und Amidophenol im Verhältniss ihrer Molekulargewichte in einer Retorte bis auf den Schmelzpunkt (etwa 220°) einige Zeit erhitzt, dann die erstarrte und pulverisirte Masse mit kochendem Alkohol ausgezogen und die beim Erkalten gebildeten Krystalle noch mehrfach aus verdünntem Alkohol und unter Zusatz von Tbierkohle umkrystallisirt, so erhält man schliesslich noch schwach gelb gefärbte Prismen, deren Schmelzpunkt bei 220° liegt, die in Alkohol und Toluol namentlich in der Wärme leicht löslich sind und deren Zusammensetzung der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_3$ entsprechend gefunden wurde. Danach darf man die Verbindung als analog dem von Gerhardt und Laurent entdeckten Phenylphtalimid $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4$ ansehen und ihr die Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHN}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4$ und den Namen Oxyphenylphtalimid oder Oxyphthalanil beilegen.

Dasselbe ist in Alkalien in der Kälte, in kohlen sauren Alkalien beim Erwärmen löslich. Wird die Lösung in kohlen saurem Natron zur Trockne gebracht, der Rückstand mit absolutem Alkohol in der Kälte aufgenommen und die alkalische Lösung verdunstet, so hinterbleibt ein Syrup, der beim Stehen mit wenig Wasser, worin er leicht löslich, schöne Nadeln absetzt. Bei der Analyse ergab sich die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NaNO}_4$, wonach oxyphthalanilsaures Natrium vorlag. Die diesem Salz zugehörige Säure wird gewonnen, wenn man die Lösung von Oxyphthalanil in kohlen saurem Natron mit verd. Salzsäure übersättigt und den entstehenden Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt, wobei Temperaturerhöhung, einer möglichen Zersetzung wegen, zu vermeiden ist. Man erhält so die Oxyphthalanilsäure als Prismen vom Schmelzpunkt 223°, deren Analyse zur Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ führte, deren Constitution daher durch

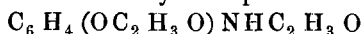


ausgedrückt werden kann.

Die Entstehung von Aethenyl- und Benzenylamidophenol ist auch wieder für die Orthoverbindung charakteristisch, wenigstens habe ich keine entsprechenden Devivate für das Paramidophenol darstellen können.

Wird Paramidophenol nach dem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid der Destillation unterworfen, so entsteht, nachdem alles Anhydrid abdestillirt ist, eine Zersetzung, bei der fast die ganze Masse verkohlt.

Wenn man aber die Destillation nach dem Erhitzen auf 160° unterbricht und den Rückstand mehrfach aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, so erhält man blendend weisse Krystallblätter, die bei 150 — 151° schmelzen und der Formel $C_{10}H_{11}NO_3$ entsprechen, demnach als Diacetylamidophenol



anzusehen sind. Aehnliche Resultate wurden bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Paramidophenol erhalten. Es entsteht Dibenzoylamidophenol $C_6H_4ONH(C_7H_5O)_2$, eine schwer lösliche, bei 231° schmelzende Verbindung.

Die mitgetheilten Thatsachen haben wiederum die Verschiedenheit im chemischen Verhalten zwischen Körpern der Orthoreihe und deren Isomeren festgestellt. Wenn ich auch diese Reactionen bisher nur bei stickstoffhaltigen Verbindungen nachgewiesen habe, so glaube ich doch, dass sie von allgemeiner Bedeutung sind. Es sind von andern Chemikern schon ähnliche Condensationsvorgänge beobachtet worden, die offenbar auch nur in der Orthoreihe ausführbar sind. Dahin gehört z. B. die Bildung des Cumarins nach Perkin, die Entstehung des Piperonals nach Fittig u. A. m.

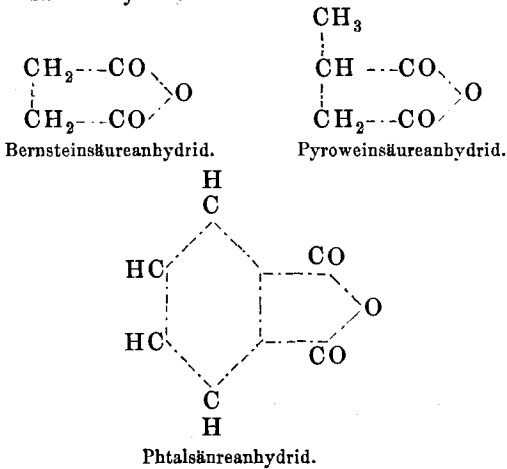
Ganz besonders aber möchte ich hier darauf hinweisen, dass die zahlreichen und interessanten Abkömmlinge der Phtalsäure, die wir durch die schönen Untersuchungen von Baeyer u. A. kennen gelernt haben, ihre Entstehung einer ähnlichen Reaction verdanken mögen. Sowohl die Bildung der Phtaleine, als namentlich auch die von Baeyer und Caro einerseits und von Piccard andererseits entdeckten Synthesen von Anthrachinon und Derivaten stehen in direktem Zusammenhang mit der Orthostellung der Carboxylgruppen in der Phtalsäure.

Ist man erst mit den Consequenzen so weit gekommen, so liegt es nahe, zu versuchen, ob auch andere Orthoverbindungen mit den Phenolen ähnliche Reactionen eingehen. Das Experiment hat diese Erwartungen bestätigt; ich habe z. B. aus Salicyläure Körper mit ähnlichen Eigenschaften gewinnen können, wie sie Baeyer bei den Phtaleinen angiebt ¹⁾. Ohne heute schon auf diese Körper, mit deren Studium ich noch beschäftigt bin, näher einzugehen, will ich nur erwähnen, dass ich aus Salicylsäure und Resorcin durch wasserentziehende Mittel einen schönen gelben Farbstoff erhalten habe, der sich durch eine grüne Fluorescenz auszeichnet. Aus diesem konnte ich durch Bromiren einen rothen Farbstoff gewinnen, der auf Seide hübsche rothe Töne hervorbringt. Für heute werde ich es bei diesen Andeutungen genügen lassen und gehe nicht auf die Formeln der erwähnten Körper ein, da bei solch complicirten Vorgängen

¹⁾ Die kürzlich von Liebermann beschriebene Entstehung der Rosolsäure aus Salicylaldehyd wird wohl auch als ein ähnlicher Vorgang aufgefasst werden dürfen.

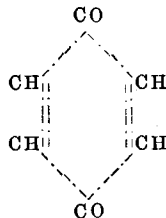
ausserste Vorsicht geboten erscheint. In einer spätern Mittheilung werde ich auf diese und andere durch Condensation in der Orthoreihe entstandene Verbindungen zurückkommen. Heute möchte ich nur noch einige Bemerkungen theoretischer Natur hieran knüpfen.

Geht man von Kekulé's Benzolformel aus, so stehen die substituirtten Gruppen in den Orthoverbindungen an „benachbarten Kohlenstoffatomen“. Dies war für Gräbe ein Grund, gerade bei solchen Körpern innere Bindung oder Condensation anzunehmen. So kam er auf die Orthostellung des Chinons und des Naphtalins. Wenn diesen Hypothesen auch keineswegs eine klare Vorstellung zu Grunde lag, so scheinen sie doch einen Kern von Wahrheit enthalten zu haben. Denn offenbar sehen wir bei dieser Anschauungsweise eine nahe Analogie zwischen Bernsteinsäureanhydrid oder Pyroweinsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid.



Und von einem andern Standpunkt aus könnte man hiernach diese Analogien als Argument für die Sechseckformel des Benzols und gegen das Prisma vorbringen. Ich deute dies hier an, ohne besonderen Werth darauf zu legen. So lange das Chinon, das offenbar auch durch innere Condensation entsteht, der Parareihe zugezählt werden muss ¹⁾, stehen derartige Speculationen auf schwachen Füßen.

¹⁾ Die Formel



für das Chinon halte ich nicht für wahrscheinlich.