

100. K. Stuckenberg: Ueber Benzoylverbindungen von Orthoparaamidophenol.

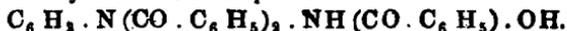
(Eingegangen am 3. März.)

Zur Herstellung des α -Diamidophenols mischte ich nach den Angaben von E. Henking (Inaug.-Diss., Göttingen 1873) das α -Dinitrophenol mit Zinn und Salzsäure im Verhältniss 1:4:12, umging indessen die lästige Fällung des Zinns durch H_2S dadurch, dass ich aus dem Zinndoppelsalz des salzsauren α -Diamidophenols letzteres mit conc. HCl niederschlug. Auf diese Weise erhielt ich das salzsaure Orthoparaamidophenol in kürzester Zeit frei von Zinn in ziemlich derten, farblosen Nadeln. Die Mittheilungen Henking's über die Eigenschaften dieses Salzes, dessen Basis wegen ihrer ungemein grossen Zersetzlichkeit sich nicht gewinnen lässt, habe ich bestätigt gefunden. Um in dieses Diamidophenol die Benzoylgruppe einzuführen, erhitzte ich das salzsaure Salz mit der berechneten Menge Benzoylchlorid in einem Kölbchen im Oelbade. Bei einer Temperatur von $70-80^\circ$ fand durch das entweichende Salzsäuregas eine Blasenentwicklung statt, welche bei etwa 140° aufhörte, als der Brei dicker geworden war. Die eigentliche Reaction trat erst bei dem Siedepunkte des Benzoylchlorids ein, bei 200° kochte die Mischung lebhaft, bei 210° entwich kein Chlorwasserstoff mehr aus dem aufgesetzten Rohre, die Umsetzung war beendet und ein zäher Syrup entstanden, der beim Erkalten erstarrte und äusserst hart wurde. Nachdem ich zur Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorids die fein gepulverte Masse mit Binatriumcarbonat ausgekocht hatte, behandelte ich dieselbe mit siedendem Alkohol, wobei ein Theil ungelöst blieb, während ein anderer sich sehr leicht löste. Jener war ein tri-, dieser ein dibenzoylirtes Diamidophenol.

Dibenzoyl- α -Diamidophenol $C_6H_5 \cdot (NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2 \cdot OH$. Zur Reinigung versetzte ich den in Alkohol löslichen Theil mit einem grossen Ueberschusse von Wasser, wodurch das Dibenzoyldiamidophenol äusserst feinkrystallinisch mit schmutziger Farbe ausfiel. Das Lösen in Alkohol und Niederschlagen mit Wasser wiederholte ich so lange, bis die beim Filtriren ablaufende Flüssigkeit klar blieb. Aus Alkohol setzten sich dann schöne, glänzende, aber immer noch dunkel gefärbte Blättchen ab, aus Benzol nur schwach röthliche Krystallfragmente vom Schmelzp. $187-188^\circ$, welche indessen aus Alkohol wieder etwas dunkler gefärbt, bei $185-188^\circ$ schmelzend, erhalten werden. Das Dibenzoyl- α -Diamidophenol ist leicht löslich in Anilin, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzol, sehr schwer in Aether, gar nicht in Wasser. Unter dem Mikroskope zeigt das aus Alkohol erhaltene reine Produkt kleine, wahrscheinlich trikline Säulen; im polarisirten Lichte erhält man die prächtigsten Farben; es bietet überhaupt ähnliche Er-

scheinungen dar wie trikliner Feldspath. Ein aus Benzol krystallisirtes Produkt erschien im polarisirten Lichte nur hell und dunkel, Farben wurden nicht wahrgenommen, Analyse: Ber. 8.43 pCt. N; gef. 8.23 pCt. N.

Tribenzoyl- α -Diamidophenol



Der in Alkohol unlösliche Theil des benzoylirten Produktes, eine graue, unansehnliche Masse, löste sich nur schwer in Eisessig und setzte sich aus dieser Lösung in farblosen, mikroskopischen Krystallen ab. Nach zweimaliger Krystallisation war die Verbindung zur Analyse hinreichend rein. Das Tribenzoyl- α -Diamidophenol schmilzt bei 231—233°, ist in Eisessig schwer löslich, in Alkohol, Benzol, Aether, Chloroform und Wasser unlöslich. In Anilin löst es sich sehr leicht bei Erwärmung, durch Alkohol wird es wieder ausgefällt. Unter dem Mikroskope zeigt es ringsum ausgebildete Rhomboëdertafeln mit stark lichtbrechenden Seitenkanten; es reagirt auf polarisirtes Licht. Analyse: Ber. 6.42 pCt. N; gef. 6.62 pCt. N.

Nitro-Dibenzoyl- α -Diamidophenol $C_6H_5 \cdot NO_2 \cdot (NH \cdot CO \cdot O_6H_5)_2 \cdot OH$. Das Dibenzoyl- α -Diamidophenol trug ich in kleinen Mengen in kalte, rauchende Schwefelsäure ein; die Reaction ging ohne Gasentwicklung und ohne Erwärmung vor sich. Beim sofortigen Eingiessen der dunkelrothen Lösung in sehr kaltes Wasser fiel die Nitroverbindung als gelbe Masse nieder, die filtrirt, mit Wasser gewaschen und in wenig Eisessig gelöst wurde. Es resultirte eine in feinen, gelben Nadeln krystallisirende Verbindung. Die wässerige, stark saure Lauge, zur Trockne eingedampft, ergab nur einen anorganischen, aus dem angewandten Brunnenwasser herrührenden Rückstand. Das Nitro-Dibenzoyl- α -Diamidophenol ist in Eisessig bei Erwärmung sehr leicht, in Alkohol sehr schwer, in Wasser gar nicht löslich. Analyse: Ber. 11.14 pCt. N; gef. 11.69 pCt. N.

Alle meine Bemühungen, aus dieser Verbindung durch Erhitzen mit conc. HCl in zugeschmolzenen Röhren ein Diamidonitrophenol zu erhalten, blieben fruchtlos. Unter 100° war noch alles unzersetzt, bei 105° schon trat starke Zersetzung ein. Das fortwährende Auftreten von braunen, amorphen Massen bei meinen Versuchen, etwas mehr als Benzoësäure zu bekommen, schreckte mich von der Fortsetzung der Arbeit ab.

Vorstehende Untersuchungen unternahm ich auf Veranlassung des Hrn. Dr. Post.