

**101. K. Stuckenberg: Ueber  $\alpha$ -Amidonitrophenol, dessen Benzoylverbindung und ein Amidodinitrophenol.**

(Eingegangen am 3. März.)

E. Henking (Inaug.-Diss., Göttingen, 1874) hat das  $\alpha$ -Amidonitrophenol dadurch erhalten, dass er Orthoparanitrophenolammon mit Ammonsulfhydrat längere Zeit digerirte, die entstandene Lösung stark eindampfte, mit überschüssiger Essigsäure versetzte und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte. Amidonitrophenol und Dinitrophenolammon krystallisirten zu gleicher Zeit aus, weshalb er mit Aether behandelte, worin sich nur ersteres löste. Da nun aber, wie auch Henking angiebt, ein Theil des Dinitrophenols unzersetzt bleibt und bei meinen Versuchen sich ein grosser Theil des Amidonitrophenols beim Eindampfen der verdünnten Lösungen zersetzte, so versuchte ich es, die Verbindung auf einem anderen Wege darzustellen.

Ich löste das  $\alpha$ -Dinitrophenol in wenig Alkohol, versetzte diese Lösung mit stärkstem Ammonsulfhydrat in solcher Menge, dass ein dünner Brei entstand (durch den Zusatz von  $\text{NH}_4 \cdot \text{SH}$  fiel Dinitrophenolammon unter Entwicklung von  $\text{H}_2 \text{S}$  aus) und leitete dann so lange  $\text{H}_2 \text{S}$  ein, bis sowohl die Krystallmasse als auch die geringe Flüssigkeitsmenge eine dunkelrothbraune Färbung angenommen hatten. Den Krystallbrei trennte ich durch Filtration und starkes Pressen von der Flüssigkeit, trocknete ihn auf Ziegelsteinen und zog ihn mit Aether aus. Das Filtrat versetzte ich mit Eisessig, bis aller Schwefel ausgefallen war, filtrirte dann und dampfte auf dem Wasserbade ein. Den Eisessig neutralisirte ich hierauf mit starkem Ammonhydroxyd, liess in der Kälte auskrystallisiren, filtrirte, trocknete und behandelte wieder mit Aether. Beide Aetherauszüge vereinigte ich, verdunstete das Lösungsmittel und erhielt so dunkelrothe, fast schwarze, harte, sich äusserst fest an die Wandungen des Gefässes ansetzende Prismen und Krusten von  $\alpha$ -Nitroamidophenol. Feingepulvert, in siedendes Wasser eingetragen, löste es sich anfangs mit blutrother, später gelbroth werdender Farbe auf. So vermied ich möglichst die Bildung des schwarzen Harzes in Wasser. Der Schmelzpunkt des wasserhaltigen, in orangefarbenen Prismen krystallisirenden Amidonitrophenols liegt zwischen  $80$  und  $90^\circ$  (Henking l. c.: bei etwa  $70^\circ$ ), der des wasserfreien bei  $142$ — $143^\circ$  (Henking l. c.: bei  $135$ — $136^\circ$ ). Die anderen Angaben Henking's über die Eigenschaften dieser schönen Verbindung stimmen mit meinen Beobachtungen überein.

Benzoyl- $\alpha$ -Amidonitrophenol  $\text{C}_6 \text{H}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NH}(\text{C}_6 \text{H}_5 \text{CO}) \cdot \text{OH}$ . Wider Erwarten ging die Einwirkung von einem Molekül Benzoylchlorid auf ein Molekül Amidonitrophenol schon bei gewöhnlicher Temperatur, sogar unter gelinder Erwärmung, vor sich. In dem Maasse, wie sich das Benzoylchlorid mit der zu substituierenden

Verbindung mischte, verschwand die orangerotthe Farbe der letzteren und eine weissliche trat dafür ein. Die entstandene, steinbarte weisse Masse, welche ich zur Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorids nach dem Pulvern mit Binatriumcarbonat auskochte, war in Alkohol und Eisessig schwer löslich, zersetzte sich auch damit. Ich wandte daher Anilin an und erhielt aus diesem Lösungsmittel prachtvolle, etwas gelblich gefärbte Nadelchen. — Das Benzoyl- $\alpha$ -Amidonitrophenol ist in Alkohol und Eisessig schwer löslich (beim Kochen damit erhält man stark gelbe Lösungen), in Wasser gar nicht, in Anilin sehr leicht löslich. Ueber  $200^{\circ}$  erhitzt, schmilzt es unter starker Zersetzung. Es erscheint unter dem Mikroskope in kleinen, im durchfallenden Lichte farblosen Säulen von rhombischem Querschnitt, welche im polarisirten Lichte die prächtigsten Farben zeigen. — Analyse:

	Berechnet.	Gefunden.
C	60,47 pCt.	60,66 pCt.
H	3,87 -	3,44 -
N	10,85 -	11,12 -

Nitro-Benzoyl- $\alpha$ -Amidonitrophenol.  $C_6H_2(NO_2)_2.NH(CO.C_6H_5).OH$ . Beim Eintragen der vorigen Verbindung in rauchende Salpetersäure trat Zersetzung ein, durch Wasser fiel nichts aus. Es war daher geboten, mit etwas mehr als dergleichen Menge gewöhnlicher, concentrirter  $HNO_3$ , besser mit der gleichen Quantität Eisessig zu verdünnen, nur in kleinen Mengen zu nitriren und die Reaction im kühlen Raume vorzunehmen. Auf Zusatz von Wasser fiel eine feinkrystallinische, hellgelbe Masse nieder, die nur schwer sich in Eisessig löste und aus dieser Lösung noch in der Wärme in schönen, grüngelben Nadeln krystallisirte. Aus dem Filtrat hervor erhielt ich beim starken Eindampfen noch eine geringe Menge eines in Eisessig zerfliesslichen, in Alkohol schwer löslichen, dunkelrothen Körpers, die aber zur Analyse nicht hinreichend war. Ebenso ergab die wässerige, stark saure Lauge des rohen Nitroproductes beim Eindampfen eine kleine Menge eines in Eisessig zerfliesslichen, gelben Körpers, dessen Schmelzpunkt ich nicht einmal bestimmen konnte. — Nitro-Benzoyl- $\alpha$ -Amidonitrophenol ist in Eisessig schwer, in Alkohol noch viel schwerer, in Wasser gar nicht löslich. Im durchfallenden Lichte erscheint es als blaugrüne (monokline?) Säulen, die nur schwach auf polarisirtes Licht reagiren. Es schmilzt bei  $218 - 219^{\circ}$ .

Amidodinitrophenol  $C_6H_2(NO_2)_2.NH_2.OH$ . Die vorige Verbindung erhitzte ich mit concentrirter  $HCl$  in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf  $130^{\circ}$ , trennte darauf die entstandene, kaffeebraune Flüssigkeit durch Filtration von der ausgeschiedenen Benzoesäure und etwas unzersetzter Benzoylverbindung, dampfte dieselbe zur Trockene ein, löste den Rückstand in Alkohol und versetzte mit Wasser, worauf eine schöne, rothe Verbindung sofort fiel.

Dieses Verfahren wiederholte ich mehrere Male, die Filtrate engte ich immer wieder ein, wobei sich jener Körper als Oel abschied, löste in Alkohol und fällte mit Wasser. Mehrere Krystallisationen aus Alkohol ergaben dunkelrothe, derbe, breite Nadeln vom Schmelzpunkt  $169 - 170^{\circ}$ ; aus dem Filtrat hiervon setzten sich feine, orangefarbene, bei  $168 - 170^{\circ}$  schmelzende Nadelchen ab. — Das Amidodinitrophenol ist ziemlich schwer löslich in Aether und Chloroform, leicht löslich bei Erwärmung in Benzol, Eisessig, Wasser und concentrirter H Cl, in dieser mit brauner Farbe; zerfliesslich ist es in Anilin. Es ist etwas flüchtig, zersetzt sich aber stark dabei. Aus Chloroform krystallisirt, stellt es monokline Säulen mit stark spiegelnden Flächen dar, erscheint im durchfallenden Lichte dunkelroth durch hellroth bis gelb und reagirt auf polarisirtes Licht. — Analyse:

	Berechnet.	Gefunden.
C	36,18 pCt.	35,98 pCt.
H	2,51 -	2,84 -
N	21,10 -	21,07 -

Aus Mangel an Material und Zeit war es mir leider nicht möglich, durch Salze die Identität dieses Amidodinitrophenols mit der Pikraminsäure (Schmelzpunkt  $165^{\circ}$ ) festzustellen. Ein leicht lösliches, leicht zersetzliches, salzsaures Salz, sowie ein körniges, gelbes, ebenfalls, wenn auch etwas schwerer zersetzliches Platindoppelsalz, wie sie Petersen von der Pikraminsäure beschreibt (Zeitschr. f. Chem. 1868, 377), habe ich auch bei diesem Amidodinitrophenol beobachtet.

Trotz des unbedeutenden Vergleichungsmaterials (Schmelzpunkt, Krystallisationsweise, Löslichkeitsverhältnisse) bin ich aber dennoch geneigt zu vermuthen, dass hier keine Isomerie, sondern eine Gleichheit vorliegt. Es hat nämlich Griess (Ann. Ch. Ph. 113, 201) gezeigt, wie man aus dem durch Einleiten von Salpetrigsäure-Anhydrid in eine alkoholische Lösung von Pikraminsäure entstehenden Diazodinitrophenol durch Kochen mit Kaliumhydroxyd oder mit Bikaliumcarbonat das Kaliumsalz eines Dinitrophenols, des bis dahin einzig bekannten vom Schmelzpunkt  $114^{\circ}$  erhalten könne, dem nach neueren Untersuchungen die Stellung 1, 2, 4 zugeschrieben wird. Ich habe den Versuch Griess' etwas modificirt, indem ich nicht eine alkoholische Lösung anwandte, sondern durch mit Aether übergossenes Amidodinitrophenol kurze Zeit einen Strom von Salpetrigsäure-Anhydrid leitete. Die entstandene, intensiv gelbe, körnig krystallinische Masse trug ich nach der Verdunstung des Aethers in eine siedende Lösung von Ba(OH)<sub>2</sub> ein, wodurch bei starker Entwicklung von Stickgas eine gelbrothe Lösung sich bildete, die beim Verdampfen orangefarbene, leicht lösliche Nadeln eines Bariumsalzes abschied. Auf Zusatz von H Cl zu der Lösung dieses Salzes fiel eine gelbe, in Alkohol leicht lösliche, aus diesem in breiten Nadeln krystallisierende

Säure aus, deren Schmelzpunkt ich allerdings nicht genauer als bei  $106 - 109^{\circ}$  liegend fand, von der ich aber dennoch ihrer ganzen Erscheinungsweise nach, sowie nach dem Aussehen und der Löslichkeit ihres Bariumsalzes mit voller Bestimmtheit behaupte, dass sie das  $\alpha$ -Dinitrophenol war.

Hieraus könnte man schliessen, dass das von mir durch Nitrirung des  $\alpha$ -Amidonitrophenols dargestellte Amidodinitrophenol mit der aus Pikrinsäure durch Reduction mittelst  $H_2S$  entstandenen Pikraminsäure identisch ist. Wenn dies der Fall ist, — ich betone, dass ich es nicht wage, auf diese wenigen Beobachtungen hier etwas bestimmtes auszusprechen, sondern hier nur auf diese interessanten Verhältnisse hinweisen möchte, da Geschäfte mich hindern, meine Untersuchungen fortzusetzen — so kann man, wenn man 1, 2, 4, als die Stellung des  $\alpha$ -Dinitrophenols und 1, 2, 4, 6 als die der Pikrinsäure annimmt, die Pikraminsäure als ein Orthoamidoorthoparanitrophenol und das  $\alpha$ -Amidonitrophenol als ein Orthoamidoparanitrophenol auffassen. Es wäre dann sowohl bei der Reduction der Pikrinsäure als auch bei der des Orthoparanitrophenols durch  $H_2S$  die Orthonitrogruppe angegriffen worden.

Vorstehende Untersuchungen wurden auf Veranlassung des Hrn. Dr. Post unternommen.

## 102. K. Stuckenberg: Ueber $\beta$ -Diamidophenol, Benzoylverbindungen desselben und über $\beta$ -Amidonitrophenol.

(Eingegangen am 3. März.)

1)  $\beta$ -Diamidophenol  $C_6H_3 \cdot (NH_2)_2 \cdot OH$ . Eine Mischung von Diorthonitrophenol (Schmelzpunkt  $64^{\circ}$ ), Zinn und Salzsäure im Verhältnisse 1 : 4 : 12 gerieth nach kurzer Zeit in lebhaftes Kochen, die Reaction war bald beendet, es resultirte eine klare Flüssigkeit, welche vom überschüssigen Zinn abfiltrirt und mit concentrirter  $HCl$  versetzt wurde. Das salzsaure  $\beta$ -Diamidophenol fiel sofort in feinen, langen, farblosen Nadeln. Auch hier umging ich die lästige Fällung des Zinns durch  $H_2S$ , indem ich die Krystallmasse mehrere Male in wenig Wasser löste und mit concentrirter  $HCl$  fällte. Aus diesem Salze konnte ich ebenso wenig als Henking aus dem entsprechenden  $\alpha$ -Salze durch irgend ein Hydroxyd die Basis abscheiden; stets erhielt ich braune amorphe Flocken.

Die Salze des Diorthoamidophenols zersetzen sich im directen Sonnenlichte, indem sie sich zuerst roth, dann grau färben; im zerstreuten Lichte lassen sie sich lange ohne merkliche Veränderung aufbewahren. Ihre Lösungen zersetzen sich rasch an der Luft unter Abscheidung brauner Flocken, durch Kochen wird diese Zersetzung