

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 α -Dinitrophenol war.

Hieraus könnte man schliessen, dass das von mir durch Nitrirung des α -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 α -Dinitrophenols und 1, 2, 4, 6 als die der Pikrinsäure annimmt, die Pikraminsäure als ein Orthoamidoorthoparanitrophenol und das α -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 β -Diamidophenol, Benzoylverbindungen desselben und über β -Amidonitrophenol.

(Eingegangen am 3. März.)

1) β -Diamidophenol $C_6H_3 \cdot (NH_2)_2 \cdot OH$. Eine Mischung von Diorthonitrophenol (Schmelzpunkt 64°), 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 β -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 α -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

beschleunigt; sie müssen daher, sollen sie lange stehen, mit H_2S gesättigt werden, um durch eine Atmosphäre dieses Gases den Zutritt der Luft zu verhindern. Oxydirende Substanzen erzeugen blutrothe Lösungen, die sich rasch unter Abscheidung brauner Flocken zersetzen. Silberlösungen werden von ihnen reducirt.

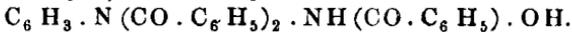
Salzsaures Diorthoamidophenol $C_6H_3(NH_2)_2 \cdot OH \cdot 2HCl$. Dasselbe löst sich sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol (es kann hierdurch aus wässrigen Lösungen gefällt werden), gar nicht in Aether. In verdünnter HCl löst es sich beim Erwärmen und wird daraus in langen, ziemlich derben Nadeln erhalten. Stark salzsaure Lösungen können, ohne dass ein Zerfallen eintritt, auf dem Wasserbade eingedampft werden. Verdünnte wässrige Lösungen können bei Anwesenheit von etwas Salzsäure über Schwefelsäure zu grossen, derben, zugespitzten Prismen verdunstet werden. Im durchfallenden Lichte erscheint das Salz farblos, im polarisirten bietet es nur schwachen Farbenwechsel dar. Analyse: Ber. 36.04 pCt. Cl ; gef. 35.73 pCt. Cl .

Schwefelsaures Diorthoamidophenol $C_6H_3(NH_2)_2 \cdot OH \cdot H_2SO_4$ entsteht auf Zusatz von etwas überschüssiger Schwefelsäure zu einer concentrirten Lösung des vorigen Salzes oder durch Lösen desselben in verdünnter H_2SO_4 in der Wärme. Nach dem Erkalten scheidet man das schwefelsaure Salz durch Alkohol ab. Dasselbe stellt so eine aus glänzenden, im durchfallenden Lichte hellgelb (wohl nur in Folge von Zersetzung) erscheinenden Nadeln bestehende Masse dar; es reagirt nicht sehr stark auf polarisirtes Licht. Die Krystalle sind schlecht ausgebildet; durch zahlreiche zur Hauptaxe in schiefen Winkeln angeordnete Mikrolithe erhalten sie gesägte Kanten. Beim Erhitzen auf $120-125^\circ$ verlor das Salz kein Wasser, wurde aber farblos. Es löst sich sehr schwer in Alkohol, gar nicht in Aether, sehr leicht in Wasser. — Analyse: Ber. 44.14 pCt. H_2SO_4 ; gef. 44.16 und 43.97 pCt. H_2SO_4 .

Dibenzoyl- β -Diamidophenol $C_6H_3 \cdot (NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2 \cdot OH$. Ich erhitzte fein zerriebenes salzsaures Diorthoamidophenol mit der berechneten Menge Benzoylchlorid im Kölbchen im Oelbade. Zwischen 60 und 70° entwich aus dem aufgesetzten Rohre viel Salzsäuregas, eret bei 170° fand eine Blasenentwicklung statt, bei 195° war die Reaction beendet. Es war ein ziemlich leichtflüssiger Brei entstanden, den ich sofort mit Binatriumcarbonatlösung digerirte. Beim Filtriren setzte sich aus dem Filtrate ein schmutzig gelber Körper ab. Nachdem ich das Rohprodukt mehrere Male in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt hatte, bis die anfangs milchig ablaufende Flüssigkeit klar blieb, löste ich in Benzol und erhielt hieraus farblose, aber gewöhnlich durch äusserst schwer zu entfernende Zersetzungsprodukte grünlich gefärbte kurze Säulchen vom Schmelzpunkt $209-213^\circ$, die auf polarisirtes Licht reagirten. — Dibenzoyl-Diorthoamidophenol löst

sehr leicht in Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Benzol.
Analyse: Ber. 8.43 pCt. N; gef. 8.29 pCt. N.

Tribenzoyl- β -Diamidophenol



Der oben erwähnte schmutzig gelbe Körper erschien nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol als ein Gemenge von langen, feinen, etwas gelblich gefärbten Nadeln und dunkelrothen, harten Krystallen von der Grösse eines Stecknadelknopfes, von denen sich bei der Behandlung mit Chloroform nur die Nadeln lösten. Das in Chloroform unlösliche Tribenzoyl-Diorthoamidophenol setzte sich aus einer Lösung in Alkohol in fast farblosen, breiten Nadeln vom Schmelzpunkt 183—184° ab. Unter dem Mikroskope stellt es auf polarisirtes Licht reagirende, ziemlich stark dichroitische Säulen dar. — Analyse: Ber. 6.42 pCt. N; gef. 6.46 pCt. N.

Tetrabenzoyl- β -Diamidophenol



Der in Chloroform zerfliessliche Theil ergab bei weiterem Umkrystallisiren aus Alkohol im durchfallenden Lichte farblos bis bräunlich gelb erscheinende, dünne Täfelchen, die zwar auf polarisirtes Licht reagirten, aber nur hell und dunkel erschienen. Diese Verbindung ist, wie die vorige, in Wasser gar nicht, in Alkohol ebenso leicht, in Benzol und Aether leichter löslich. Schmelzpunkt 182°. Die beiden reinen Verbindungen zeigen gemischt den Schmelzpunkt 175—177°. — Analyse: Ber. 5.19 pCt. N; gef. 5.19 pCt. N.

2) β -Amidonitrophenol $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{OH}$. Ich stellte dasselbe auf dem nämlichen Wege her wie das α -Amidonitrophenol (s. vor. Abhandlung). Bei meinen ersten Versuchen war die Ausbeute befriedigend, fast alles Dinitrophenol war zersetzt. Alle anderen Versuche indessen, diese Verbindung so oder mit kleinen Abänderungen (Dinitrophenol mit conc. $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$ übergossen und dann mit H_2S behandelt, oder mit conc. $\text{NH}_4 \cdot \text{SH}$ auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt) darzustellen, ergaben nach der Abscheidung des Schwefels durch Eisessig immer Zersetzung, sogar schon beim längeren Stehen der mit H_2S gesättigten Lösungen. Das Orthoamidoparanitrophenol scheint bedeutend beständiger zu sein als das Orthoamidoortho-nitrophenol, denn die nebeneinander und unter denselben Bedingungen ausgeführten Darstellungen dieser beiden Verbindungen ergaben für erstere eine sehr gute Ausbeute, während letztere sich fortwährend zersetzte.

Zur Reinigung löste ich das Rohprodukt mehrere Mal in Alkohol und fügte die doppelte Menge siedenden Wassers hinzu, bis die beim Filtriren ablaufende (anfangs milchig trübe) Flüssigkeit klar blieb. Das so erhaltene β -Amidonitrophenol stellte rothe Nadeln vom Schmelzpunkte 110—111° dar, die im durchfallenden Lichte hellgelb bis blut-

roth erschienen und ziemlich stark auf polarisirtes Licht reagirten. Es ist zerfliesslich in Eisessig, Benzol, Aether und Chloroform, leicht löslich in Alkohol, ziemlich in siedendem, sehr schwer in kaltem Wasser. Auf Zusatz von Eisenchlorid zu der heissen wässerigen Lösung wurde diese schmutzig trübe; Bikaliumpyrochromat färbte nur ein wenig dunkler; Salpetersäure entfärbte die Lösung, brachte aber bei weiterem Eindampfen einen hellgelben, wie von einem Nitrophenol herrührenden Farbenton hervor. Zerfliesslich ist das Amidonitrophenol in einer ziemlich concentrirten Lösung von Zinnchlorür, eine farblose Flüssigkeit wird erhalten. — Analyse: Ber. 46.75 pCt. C, 3.33 pCt. H, 18.18 pCt. N; gef. 45.96 pCt. C, 4.48 pCt. H, 18.25 pCt. N.

Schwefelsaures β -Amidonitrophenol ($C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot OH$)₂ · H₂SO₄. β -Amidonitrophenol löst sich sehr leicht bei Erwärmung in verd. H₂SO₄, aus welcher Lösung man das in feinen, farblosen Blättchen krystallisirende Salz durch starken Alkohol ausfällen kann. Beim Umkrystallisiren muss man sehr vorsichtig verfahren, da Wasser, noch mehr aber Alkohol die Verbindung zersetzt, die Laugen sind stets roth gefärbt. Das getrocknete Salz ist von ausgezeichnetem Glanze. Unter dem Mikroskope zeigt es im durchfallenden Lichte farblose Säulchen, die im polarisirten Lichte schwache Farbenercheinungen darbieten. In Wasser ist es ziemlich leicht, in Alkohol schwerer löslich. — Analyse: Ber. 24.14 pCt. H₂SO₄; gef. 24.03, 24.53, 24.24 pCt. H₂SO₄.

Auch diese Arbeit unternahm ich auf Veranlassung des Hrn. Dr. Post.

103. A. W. Hofmann: Noch ein Wort über das Chrysoïdin.

Im Anschluss an die vorstehende Mittheilung des Hrn. Witt wird ein Schreiben des Hrn. P. Griess mit Interesse gelesen werden, dessen Veröffentlichung unter Zustimmung des Verfassers erfolgt.

Burton on Trent, 20 Febr. 1877.

In dem letzten Hefte der Berichte haben Sie eine Abhandlung über das Chrysoïdin veröffentlicht, welche meine Aufmerksamkeit in einem hohen Grade in Anspruch genommen hat. Schon seit längerer Zeit nämlich habe ich mich ebenfalls mit der Untersuchung dieses und ähnlicher Farbstoffe beschäftigt, und in der That ist mir die Natur derselben schon vor beinahe einem Jahr vollkommen klar gewesen. Entdeckt wurde das Chrysoïdin von Herrn Caro in Mannheim und, unabhängig von diesem, auch von Herrn O. Witt in London, von welchem letzterem es auch, bez. von seiner Firma: Williams, Thomas u. Dower, zuerst in den Handel gebracht wurde. In der South Kensington Exhibition fand sich vergangenen Sommer ein sehr schönes Präparat davon vor, welches Herr Witt unter seinem Namen ausgestellt hatte. In Folge einer Unterredung, welche die Herren Caro und Witt vergangenes Frühjahr in London hatten, kamen beide dahin überein, dass es aus Geschäftsrück-