

434. Eug. Bamberger: Zur Kenntniss des Triamidophenols.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. der Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 5. September.)

Man hat bisher nicht mehr als 3 Wasserstoffatome des Benzolkerns durch Amidogruppen ersetzen können. In der Absicht zu amidreicheren Abkömmlingen zu gelangen, reducirte ich Trinitranilin. Salkowski,¹⁾ der diesen Versuch bereits ausgeführt hat, erhielt statt des erwarteten Tetramidobenzols Diamidooxyphenol. Da alle Polyamidobenzole Körper von äusserst subtilen Eigenschaften sind, so glaubte ich, den Salkowski'schen Versuch unter Anwendung grösserer Vorsichtsmassregeln wiederholen zu sollen. Pikramid wurde mit Zinn und Eisessig bei Zimmertemperatur stehen gelassen; es löst sich mit dunkel rothbrauner Farbe auf und Wasser bringt nach einiger Zeit keinen Niederschlag mehr hervor. Leitet man nun durch die auf 0° abgekühlte Flüssigkeit einen Strom trocknen Salzsäuregases, so scheidet sich ein krystallinischer, dunkel gefärbter Niederschlag aus, welcher in Wasser und Salzsäure leicht löslich ist und wohl das Salz eines Tetramidobenzols darstellt, zumal er die für Polyamidobenzole charakteristische Dunkelfärbung mit Eisenchlorid zeigt. Der Körper oxydirt sich indess so schnell, indem er sich dabei dunkler und dunkler färbt, dass an eine Isolirung zur Analyse nicht zu denken war. Ebenso wenig wollte es gelingen, nach dem Entzinnen mittelst Schwefelwasserstoff durch Eindampfen das salzsaure Salz rein zu gewinnen; es hinterblieb nur eine schwarzbraune schmierige Masse.

Ich wählte nun das Reduktionsprodukt der Pikrinsäure, Triamidophenol, zum Ausgangspunkt meiner Amidirungsversuche. Heintzel²⁾ isolirte das salzsaure Triamidophenol aus dem Zinndoppelsalz, indem er das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernte und aus dem Filtrat des Schwefelzinns das Chlorhydrat mit rauchender Salzsäure ausfällte. Durch eine kleine Veränderung dieser Methode vermeidet man das (oft Tage lang dauernde) Durchleiten von Schwefelwasserstoff und das lästige Abfiltriren grosser Massen Zinnsulfür und die Operation verkürzt sich auf wenige Stunden. Man scheidet aus der wässerigen Lösung des Zinndoppelsalzes das Zinn mittelst Zinklech aus, was innerhalb einiger Minuten geschehen ist und setzt zu der vom Metall abgessenen Flüssigkeit das 3—4fache Volum rauchender Salzsäure. Das freie Triamidophenolchlorhydrat scheidet sich in rein weissen Blättern aus. Den exakten Angaben Heintzel's habe ich nur hinzuzufügen, dass die Blaufärbung, welche Eisenchlorid in Triamidophenol-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 174, 261.

²⁾ Journ. f. pr. Chemie 1867.

lösungen hervorbringt, auch durch Kaliumbichromat, durch Chlor, durch Brom und cyansaures Kalium erzeugt wird.

Meine Absicht ging dahin, das Triamidophenol zu acetyliren, dann zu nitriren, zu reduciren, wieder zu acetyliren u. s. fort, bis ich so schrittweise bis zum acetylierten Pentamidophenol gelangte, dessen Hydroxyl durch Amid zu substituiren war. Zum Schluss sollten die Acetylgruppen durch Salzsäure entfernt werden.

Das freie Triamidophenol hat bisher nicht isolirt werden können; deshalb wurde das salzsaure Salz, mit der gleichen Gewichtsmenge entwässerten Natriumacetats gemengt, zum Acetyliren verwandt. Auf Zusatz von Essigsäureanhydrid färbt sich die Masse tiefblau und erhitzt sich stark. Nachdem so lange gekocht worden war, bis sie lehmfarben geworden, wurde das überschüssige Anhydrid unter wiederholtem Zusatz von Alkohol auf dem Wasserbade verdunstet, dem Rückstand mit kaltem Wasser salzsaures und essigsäures Natrium entzogen und das Ungelöste aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise weisse Blättchen, welche sich in Benzol und Aceton sehr wenig, leichter in heissem Alkohol und Wasser, am leichtesten in Eisessig lösen. Sie schmelzen bei 263° unter Zersetzung und färben sich schon gegen 250° dunkelbraun. Starke Säuren, ebenso fixe Alkalien und Ammoniak nehmen sie leicht auf; Essigsäure scheidet sie aus der alkalischen Lösung wieder aus. Kochen mit Salzsäure oder auch längere Digestion damit in der Kälte verseift die Acetverbindung zu Triamidophenol, wie man an der Farbenreaktion mit Eisenchlorid leicht verfolgen kann, welche der acetylierte Körper nicht zeigt. Eine Stickstoffbestimmung ergab, dass die 3 Amidgruppen acetyliert worden sind.

	NHC ₂ H ₃ O (2)	
	NHC ₂ H ₃ O (4)	
	NHC ₂ H ₃ O (6)	
	OH (1)	
	C ₆ H ₂	
Berechnet		Gefunden
N	15.85	15.89 pCt.

Dass die Hydroxylgruppe beim Acetyliren intakt geblieben ist, zeigen ausser der Analyse auch die phenolartigen Eigenschaften des Körpers, welche die Richtigkeit der Heintzel'schen Angaben gegenüber denjenigen von Lautemann,¹⁾ Beilstein²⁾ und Gauhe³⁾ be-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 125, 1.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 130, 244.

³⁾ Zeitschr. f. Chem. 1868, 90. Journ. f. pr. Chem. 101, 303. Ein ähnlicher Irrthum begegnete Gauhe, Ann. Chem. Pharm. 147, 66, indem er das Reduktionsprodukt des Dinitrophenols für Phenylendiamin ansprach, während Hemilian (diese Berichte VIII, 768) es als Diamidophenol charakterisirte.

stätigen, die das Reduktionsprodukt der Pikrinsäure für Triamidobenzol, nicht für Triamidophenol hielten. Ueberraschend ist übrigens, dass sich während des Acetylirens kein Wasser abgespalten hat unter Bildung eines Anhydrokörpers, da sich eine Acetamidogruppe in Orthostellung zu einer Hydroxylgruppe befindet.

Behufs Nitrirung wurde das Triacettriamidophenol in kleinen Portionen in rothe, rauchende Salpetersäure bei 0° eingetragen; es löst sich mit indigblauer Farbe auf. Man giesst auf Eis und lässt einige Zeit stehen; es scheidet sich allmählich ein flockiger, krystallinischer Niederschlag von rothbrauner Farbe aus. Derselbe wird mit verdünnter Soda, dann mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält ihn so in glänzenden, goldgelben, dem Jodblei ähnlichen Blättchen vom Schmp. 268°, welche sich in Alkohol und Wasser schwierig, leichter in Eisessig lösen; englische Schwefelsäure nimmt sie mit rothvioletter Farbe auf. Die Analyse führte zu der unerwarteten Formel $(C_5H_5NO_2)_n$

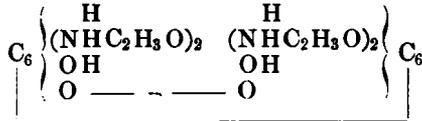
	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	54.05	54.30	54.32	53.94 pCt.
H	4.50	4.65	4.50	4.60 »
N	12.61	13.00	13.02	— »

Aus dem niedrigen Stickstoffgehalt ersieht man, dass Nitrirung nicht stattgefunden hat. Der Körper wird durch Zinn und Salzsäure oder Eisessig zu einem farblosen Produkt reducirt. Da dies auch durch schweflige Säure und durch Schwefelwasserstoff in der Kälte bewirkt wird und das weisse Reduktionsprodukt durch die gelindesten Oxydationsmittel wie verdünnte Salpetersäure, Eisenchlorid, augenblicklich in die goldgelben Blättchen zurückverwandelt wird, die alkoholische Lösung sogar schon durch die Luft, so war es wahrscheinlich, dass der scheinbare Nitrokörper ein Chinon war. In diesem Falle musste die Bildung des Oxydationsproduktes aus Triacettriamidophenol auch durch andere Agentien als rothe rauchende Salpetersäure erfolgen. Dies zu prüfen erhitze ich die Eisessiglösung des Phenols mit der berechneten Menge chromsauren Kalis und verdünnter Schwefelsäure; nach dem Erkalten krystallisirten goldgelbe Blättchen vom Schmp. 268° aus, identisch mit den oben beschriebenen; auch diese wurden analysirt:

	Ber. f. $(C_5H_5NO_2)_n$	Gefunden
N	12.61	12.83 pCt.

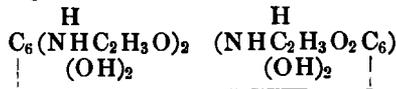
Die Oxydation des Triacettriamidophenols erfolgt schon durch ganz verdünnte Salpetersäure, sogar durch Eisenchlorid in der Kälte; am besten stellt man das Chinon dar durch Auflösen des Phenols in wenig Salzsäure und Zusatz verdünnter Eisenchloridlösung; nach kurzem Stehen, schneller bei gelindem Erwärmen erfüllt sich die

Flüssigkeit mit glänzenden gelben Blättchen. Dieselben zeigen ausser den Eigenschaften eines Chinons auch diejenigen eines Phenols, da sie sich leicht in Alkalien auflösen und beim Neutralisiren wieder ausscheiden; diese Thatsachen lassen in Verbindung mit den analytisch gefundenen Zahlen nur die Formel $C_{20}H_{20}N_4O_8$ zu, die schematisch folgendermassen darzustellen ist:



Diese leichte Diphenylchinonbildung, welche eine Eigenthümlichkeit vieler polysubstituierter Phenole ist, hat nichts Ueberraschendes mehr, seitdem Hofmann¹⁾ den Pyrogalloldimethyläther zu Cedrirt und Nietzki²⁾ das Tolyldimethylhydrochinon zu Dioxymethylditolylchinon oxydirt hat. Merkwürdig bleibt immerhin, dass ein so schwaches Agens wie Eisenchlorid nicht nur 2 Benzolkerne zusammenschweisst und 2 Hydroxylen ihren Wasserstoff entzieht, sondern auch 2 Acetamidogruppen durch Hydroxyl ersetzt. Letzteren Vorgang habe ich auf verschiedene Weise zu verhindern gesucht, um zu einem Hexacetamidodiphenylmetachinon zu gelangen, in welchem — wie leicht einzusehen — die Stellung sämtlicher Substituenten bekannt wäre; allein ohne Erfolg.

Zur Darstellung des Tetracetamidodioxyphenylhydrochinons



suspendirt man das Chinon in Wasser und leitet durch die auf 100° erhitzte Flüssigkeit so lange Schwefelwasserstoff, bis sich die rothgelben Krystalle in weisse Flocken umgewandelt haben. Man trennt sie durch verdünnten Alkohol vom gleichzeitig ausgeschiedenen Schwefel und gewinnt sie so in Form weisser, vavellitartig angeordneter Nadeln, welchen, wofern man die alkoholische Lösung nicht sorgfältig vor der Luft schützte, die gefärbten Blättchen des Chinons beigemengt sind.

Weder dem Chinon noch dem Hydrochinon lassen sich die Acetylgruppen entziehen, ohne dass die ganze Masse sich schwarz färbt und verharzt. Dass eine Verseifung mittelst Alkalien nicht ausführbar ist, war bei dem äusserst diffilen Charakter der Polyamidoverbindungen vorauszusehen; aber selbst durch Kochen mit Salzsäure liess sich kein analysirbares Produkt isoliren. Durch die rothviolette Färbung bei Zusatz von Eisenchlorid und die Dunkelfärbung durch Ammoniak wurde wenigstens beim Hydrochinon constatirt, dass durch Salzsäure die Acetylgruppen herausgenommen worden waren.

¹⁾ Diese Berichte XI, 335.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 162.