

413. E. Haegeler: Ueber einige Condensationsproducte der Amidophenole.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 13. August.)

Gelegentlich einer Untersuchung über die Einwirkung von Thionylchlorid auf die Amidophenole und schwefelhaltige Condensationsproducte der letzteren¹⁾, machte ich die Beobachtung, dass sich die Amidophenole, und zwar namentlich die Para-Verbindung, fast ebenso leicht wie Phenylhydrazin mit Aldehyden, etwas schwieriger mit Ketonen condensiren. Da die so entstehenden, schön krystallisirenden, meistens gefärbten Verbindungen, soweit mir bekannt, noch nicht dargestellt und in neuerer Zeit analoge Körper von grösserem Interesse geworden sind²⁾, so habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Michaelis eine Reihe derselben analysirt und näher untersucht.

Die Condensationsproducte des *p*-Amidophenols mit den Aldehyden werden in ganz derselben Weise gewonnen wie die Hydrazone: man schüttelt eine Lösung des *p*-Amidophenols in verdünnter Essigsäure mit dem Aldehyd, wobei sich das Condensationsproduct sofort fest und krystallinisch ausscheidet. Beim directen Zusammenbringen der Componenten erfolgt die Condensation ebenfalls unter Erwärmung und sichtbarem Wasseraustritt.

Die Condensationen mit *o*-Amidophenol wurden durch Erwärmen desselben mit dem Aldehyd bewirkt.

Benzyliden-*p*-amidophenol $C_6H_5CH:NC_6H_4.OH$.

5 g *p*-Amidophenol wurden in verdünnter Essigsäure gelöst, die Lösung mit der berechneten Menge Benzaldehyd versetzt und geschüttelt. Alsbald schied sich die Benzylidenverbindung in feinen Nadeln und kleinen Blättchen aus, die abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden.

	Berechnet	Gefunden
C	79.19	79.04 pCt.
H	5.57	5.72 »

Das Benzylidenamidophenol bildet umkrystallisirt grosse Blätter die bei 163° schmelzen und in Alkohol leicht, in Wasser unlöslich sind.

¹⁾ Diese Untersuchungen werden später in einer ausführlichen Abhandlung über die Thionylamine mit veröffentlicht werden. Michaelis.

²⁾ Vgl. z. B. W. v. Miller und J. Plöchl. Diese Berichte XXV, 2020.

Oxybenzyliden-*p*-amidophenol, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH:} \end{matrix} NC_6H_4 \cdot OH$.

Diese Verbindung wird wie die vorhergehende unter Anwendung von Salicylaldehyd dargestellt. Sie bildet gelbe, bis gelbroth gefärbte Blättchen, die bei 135° schmelzen und aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden.

	Berechnet	Gefunden
C	73.24	73.19 pCt.
H	5.16	4.96 »

Durch verdünnte oder conc. Schwefelsäure wird die Verbindung in schwefelsaures Amidophenol und Salicylaldehyd übergeführt.

Auch hier gelingt die Condensation zu einem Phenanthridinderivat ebenso wenig wie mit dem von Pictet und Ankersmit¹⁾ dargestelltem Benzyliden-*o*-amidophenol.

Methoxybenzyliden-*p*-amidophenol, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{CH}_6 \text{N:} \end{matrix} C_6H_4 \cdot OH$.

Beim Schütteln der essigsauren Lösung des *p*-Amidophenols mit Anisaldehyd scheidet sich diese Verbindung sofort in schwach gelbgefärbten Krystallen aus.

	Berechnet	Gefunden
C	74.00	73.74 pCt.
H	5.73	5.79 »

Das Methoxybenzyliden-*p*-amidophenol schmilzt bei 188° und krystallisirt aus heissem Alkohol in schön ausgebildeten gelben Prismen. In kaltem Wasser ist es wenig, leichter in heissem, leicht in Aether und Benzol löslich.

Cinnamyliden-*p*-amidophenol, $C_6H_4CH:CH:CH:N \cdot C_6H_5 \cdot OH$.

Die Verbindung wird unter Anwendung von Zimmtaldehyd wie die vorhergehende dargestellt und bildet aus Alkohol umkrystallisirt hellgrüne Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
C	80.71	80.55 pCt.
H	5.83	5.93 »

Das Cinnamylidenamidophenol schmilzt bei 223°, ist in kaltem Wasser oder Alkohol schwer, in den heissen Flüssigkeiten leichter, in Aether, Benzol, Eisessig leicht löslich.

Versetzt man die Lösung in Eisessig mit Brom, so wird dieses sofort aufgenommen und es krystallisirt das Dibromcinnamylidenamidophenol $C_6H_4CHBr - CHBr \cdot CH = NC_6H_4 \cdot OH$ in tief dunkelrothen, fast schwarzen Nadeln aus.

¹⁾ Ann. d. Chem., 286, 140.

	Berechnet	Gefunden
Br	41.88	41.72 pCt.

Die Verbindung schmilzt bei 287° und ist in Alkohol schwer, in Wasser unlöslich.

Isopropylenamidophenol, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{NC}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$.

Schüttelt man eine essigsäure Lösung von *p*-Amidophenol mit Aceton, so scheidet sich kein Condensationsproduct aus. Kocht man aber die Base mit überschüssigem Aceton, so krystallisirt beim Erkalten das Isopropylenamidophenol in farblosen Blättchen aus.

	Berechnet	Gefunden
C	72.48	72.18 pCt.
H	7.38	7.43 »

Das Isopropylenamidophenol schmilzt bei 158° und lässt sich leicht aus Wasser umkrystallisiren.

Eine Condensation des *p*-Amidophenols mit Acetophenon gelang nicht.

Auch mit *o*-Amidophenol condensiren sich wie schon angegeben die Aldehyde leicht, doch werden die Condensationsproducte hier am besten durch Erwärmen des Amidophenols mit den Aldehyden erhalten. Die Benzylidenverbindung ist bereits von Pictet und Ankermit dargestellt.

Oxybenzyliden-*o*-amidophenol, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH} \end{matrix} : \text{NC}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$.

Diese Verbindung bildet, wie eben angegeben unter Anwendung von Salicylaldehyd dargestellt und aus Alkohol umkrystallisirt, feine rothe Nadeln die bei 175° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
C	73.24	73.06 pCt.
H	5.16	5.18 »

Das Oxybenzyliden-*o*-amidophenol ist auch in siedendem Wasser nur schwer, leicht in Alkohol und in Aether, schwerer in Benzol löslich.

Methoxybenzyliden-*o*-amidophenol, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{CH} \end{matrix} : \text{NC}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$.

Erwärmt man das *o*-Amidophenol mit Anisaldehyd, so entsteht diese Verbindung leicht unter Wasseraustritt. Sie bildet aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt gelbbraune Nadeln, die bei 89° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
C	74.00	73.73 pCt.
H	5.73	5.72 »

Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen der vorhergehenden Verbindung.

Cinnamyliden-*o*-amidophenol, $C_6H_5CH:CH:CH:N.C_6H_4.OH$.

Dieses Condensationsproduct bildet, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, glänzende Blättchen, die bei 79° schmelzen und in Alkohol sowie in Aether leicht löslich sind.

Rostock, den 10. August 1892.

414. Paul Seidel: Fulminur- und Desoxyfulminursäure.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Prof. Schmitt, Dresden.)

(Eingegangen am 11. August).

In einem ersten Bericht über Fulminursäure (diese Berichte XXV, 431) beschrieb ich einen Ester dieser Säure und eine aus diesem sich bildende neue Säure, die ich als Desoxyfulminursäure bezeichne.

Da ich die Versuche nicht fortsetze, so stelle ich hier noch kurz die bis Ende vorigen Semesters erhaltenen Resultate zusammen. Die Untersuchungen werden aber im hiesigen Laboratorium weiter geführt.

Der Ester bildete sich beim Erhitzen des Silbersalzes der Fulminursäure mit Jodäthyl unter Druck. Erhitzt man nur kurze Zeit länger, als bis der Farbenschlag vom Weiss des fulminursäuren Silbers in das Gelb des Jodsilbers eingetreten ist, so findet man im Reactionsproduct zwei verschiedene Ester vor. In vorwiegender Menge entsteht der neue Ester, wenn man bei längerem Erhitzen die Temperatur bis etwa 100° steigert; jedoch ist anzurathen, hierbei nie mehr als 10 g Silbersalz für eine Operation zu verwenden, da bei Anwendung grösserer Mengen gewöhnlich heftige Explosionen stattfinden und das Silber als schwarze, schwammige Masse zurückbleibt.

Durch Kochen mit Wasser wird der Ester nicht verändert; er lässt sich deshalb durch Umkrystallisiren des Rohproductes aus Wasser leicht völlig rein erhalten, da die noch vorhandene geringe Menge des erstbeschriebenen Esters glatt in die in Wasser sehr leicht lösliche Desoxyfulminursäure übergeht und ein nebenbei entstandenes öliges Product, welches wie die Alkylcarbimide die Augen heftig zum Thränen reizt, ebenfalls zersetzt wird. Die auf diese Weise erhaltenen langen farblosen Nadeln wurden zur Analyse verwendet.