

**98. R. Nietzki und Hans Hagenbach:
Die Reduction des Pikramids.**

(Eingegangen am 3. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

1. Asymmetrisches Tetramidobenzol.

Vor etwa 10 Jahren stellten R. Nietzki und Eduard Hagenbach das symmetrische Tetramidobenzol durch Reduction des Din Nitro-*m*-phenylendiamins dar, während sie in analoger Weise durch Nitriren und Reduciren des acetylrirten Paraphenylendiamins nur Anhydroderivate des benachbarten Tetramins erhalten konnten. Das benachbarte Tetramidobenzol selbst wurde einige Jahre später von R. Nietzki und L. Schmidt durch Reduction des benachbarten Dichinoyltetroxims erhalten. Bis dahin fehlte in der Reihe der Isomeren noch die asymmetrische Verbindung. Es liegt nun wohl sehr nahe, dieselbe durch Reduction des von Pisani entdeckten Pikramids darzustellen. Versuche zur Ausführung dieser Reduction sind von dem Einen von uns bereits vor 20 Jahren ohne Erfolg angestellt worden. Dass es andern Chemikern nicht besser gegangen ist, beweisen einige vorliegende Publicationen. So erhielt Salkowski ¹⁾ bei der Reduction des Pikramids mit Zinn und Salzsäure ein Diamidodioxybenzol neben Ammoniak.

Hepp ²⁾ erhielt bei derselben Procedur unter Ammoniakabspaltung das bereits früher von Heintzel durch Reduction der Pikrinsäure erhaltene Triamidophenol und gelangte zu dem Schluss, dass der Austritt von Ammoniak eine Folge des Eindampfens der Lösung mit überschüssiger Salzsäure sei. Da in der Zwischenzeit die Technik der Zinnreduction erheblich vervollkommenet wurde, haben wir in letzter Zeit die diesbezüglichen Versuche wieder aufgenommen, die uns auch zum Ziele führten. Es hat sich, entgegen der Beobachtung von Hepp, gezeigt, dass einmal gebildetes Tetramidobenzol gegen die weitere Behandlung mit heisser Salzsäure ganz unempfindlich ist und dass die von Salkowski und von Hepp erhaltenen Amidophenole nur einer nicht genügend vorsichtig geleiteten Reduction ihr Dasein verdanken. Wir wandten für die Reduction des Pikramids folgendes Verfahren an:

In einen ziemlich geräumigen Kolben giebt man eine Lösung von ca. 20 g Zinnchlorür in 100 g concentrirter Salzsäure und fügt reichlich granulirtes Zinn hinzu. Man trägt nun in Portionen von ca. 1 g möglichst fein zertheiltes Pikramid ein und zertheilt dieses rasch durch Schütteln. Nach kurzer Zeit verwandeln sich die gelben Krystalle des Pikramids in farblose Nadeln des salzsauren Tetramido-

¹⁾ Salkowski, Ann. d. Chem. 174, 260.

²⁾ Hepp, Ann. d. Chem. 215, 350.

benzols, während gleichzeitig Erwärmung eintritt. Man wiederholt das Eintragen von Pikramid und regulirt durch Kühlen in Eiswasser die Temperatur so, dass dieselbe nicht über 35—40° steigt. Man sorgt dafür, dass stets überschüssiges Zinn vorhanden ist und fügt, sobald die Reaction anfängt träge zu werden, neue Salzsäure hinzu. Die Reaction darf niemals stürmisch verlaufen, ebenso ist eine Anhäufung von nicht reducirtem Pikramid zu vermeiden. Die Reduction von 50 g Pikramid erfordert 2—3 Stunden Zeit, die Menge der Reductionsflüssigkeit betrug am Schluss ca. 1½ L.

Es hat sich herausgestellt, dass die ausgeschiedene Verbindung ein zinnfreies Chlorhydrat ist, wenn man dafür sorgt, dass alles vorhandene Zinnchlorid durch überschüssiges Zinn reducirt wird, während im anderen Fall ein Tetrachlorid-Doppelsalz entsteht.

Man saugt schliesslich den entstandenen Krystallbrei ab und wäscht mit concentrirter Salzsäure aus. Durch Auflösen in Wasser und Ausfällen mit concentrirter Salzsäure erhält man das Chlorhydrat in völlig farblosen Nadeln.

Da dasselbe bei höherer Temperatur Salzsäure verliert, wurde es nur im Exsiccator über Kalk getrocknet.

Die Analyse zeigte, dass hier ein dreisäuriges Chlorhydrat vorlag, welches noch ein Molekül Wasser zurückbehält.

Analyse: Ber. für $C_6H_2(NH_2)_4(HCl)_3 + H_2O$.

Procente: C 27.17, H 5.66, N 21.13, Cl 40.02.

Gef. » » 27.26, » 5.79, » 21.09, » 40.06, 40.26.

Löst man das Salz in wenig Wasser, so fällt auf Zusatz von Weingeist ein zweisäuriges, wasserfreies Chlorhydrat aus, welches sich durch Oxydation an der Luft leicht gelb färbt.

Analyse: Ber. für $C_6H_2(NH_2)_4(HCl)_2$.

Procente: N 26.54, Cl 33.65.

Gef. » » 27.05, » 33.22.

Versetzt man die wässrige Lösung des Chlorhydrats mit überschüssiger Schwefelsäure, so scheiden sich auf Zusatz von Alkohol farblose, sechsseitige Blättchen eines Sulfats ab. Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht der Formel: $C_6H_2(NH_2)_4(H_2SO_4)_2$, dasselbe ist das einzige bisher bekannte viersäurige Salz der Base.

Analyse: Ber. für $C_6H_2(NH_2)_4(H_2SO_4)_2$.

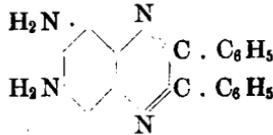
Procente: H_2SO_4 58.68, N 16.76.

Gef. » » 58.55, » 16.86.

Bei Behandlung mit Diketonen liefert das unsymmetrische Tetramidobenzol primäre Chinoxaline, welche noch zwei freie Amidogruppen enthalten.

Als Diamidodiphenylchinoxalin kann das mit Benzil entstehende Condensationsproduct bezeichnet werden. Man erhält dasselbe leicht durch Erwärmen molekularer Mengen von Benzil und

salzsaurem Tetramidobenzol und etwas Ammoniak in alkoholischer Lösung. Es bildet bei 260° schmelzende gelbe Blättchen, welche sich in mässig starker Salzsäure mit rother Farbe lösen. Die Formel:



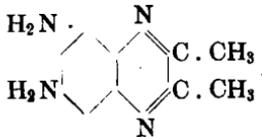
wurde durch die Analyse bestätigt.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_4$.

Procente: C 76.92, H 5.12, N 17.92.

Gef. » » 76.71, » 5.52, » 17.93.

Durch Einwirkung von Diacetyl entsteht das Monochlorhydrat eines bei 228° schmelzenden Diamidodimethylchinoxalin:



Die Base bildet hellgelbe, das Chlorhydrat dunkelrothe Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}N_4$.

Procente: N 29.79.

Gef. » » 30.09.

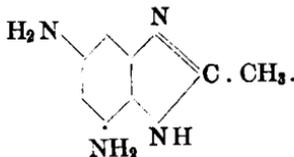
Durch Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid geht das Tetramidobenzolsalz in ein Tetracetylderivat über, ohne dass vorher eine Anhydrobase entsteht. Dasselbe hat einen Schmelzpunkt von 245° und krystallisirt aus Wasser oder Eisessig in farblosen Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_8H_2(NHCOCH_3)_4$.

Procente: C 54.90, H 5.88, N 18.30.

Gef. » » 54.65, » 6.09, » 18.70.

Erwärmt man dieses Tetracetylderivat mit verdünnter Schwefelsäure (von ca. 50 pCt.) auf dem Wasserbade, so entsteht unter Austritt dreier Acetylreste eine Anhydrobase von der Constitution:



Durch Zusatz von Alkohol zu der schwefelsauren Lösung fällt das Sulfat von der Zusammensetzung $C_8H_{10}N_4 \cdot H_2SO_4$ in farblosen Krystallen aus.

Ber. Proc.: N 21.53, H_2SO_4 37.69.

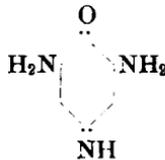
Gef. » » 21.70, » 37.66.

Durch Oxydation mit Eisenchlorid wird das Tetramidobenzol in das Chlorhydrat eines Diamidochinonimids, $C_6H_2(NH)_2NH \cdot O \cdot HCl$, übergeführt.

Dieses Chlorhydrat bildet schön stahlblaue Nadeln; die im durchfallenden Lichte braun erscheinen.

Analyse: Ber. Procente: Cl 20.46, H 24.20.
Gef. » » 20.68, » 24.37.

Der Körper ist identisch mit dem Oxydationsproduct des gewöhnlichen Triamidophenols und lässt sich durch Reduction mit Zinnchlorür in dieses überführen. Diese Thatsache, sowie der Umstand, dass das Triamidophenol mit Diacetyl keine Chinoxalinreaction giebt, beweist, dass hier die mittelständige Amidogruppe ausgetreten ist, dem Diamidochinonimid mithin die Formel:



zukommt.

Oxydirt man mit Eisenchlorid in der Wärme, so entsteht das gleichfalls aus Triamidophenol erhaltene Diamidochinon.

II. Partielle Reduction des Pikramids.

Norton und Elliot¹⁾ erhielten durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Pikramid, ein Diamidodinitrobenzol, von welchem sie ein leicht zersetzliches Salz und ein Acetylproduct darstellten.

Wir haben den Körper ebenfalls erhalten, stellten aber ausserdem durch energichere Reduction in der Wärme ein Triamidonitrobenzol dar.

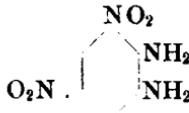
Zur Darstellung der Körper, welche sich stets neben einander bilden, trägt man Pikrylchlorid allmählich in eine verdünnte wässrige Schwefelammonium-Lösung ein und leitet dann, unter Erwärmen auf dem Wasserbade, Schwefelwasserstoff bis zum Vorhandensein eines Ueberschusses ein.

Die entstandenen dunkelrothen Krystalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen, und die Masse in einer Schale mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne gedampft. Beim Ausziehen mit siedendem Wasser geht nun das Chlorhydrat des Triamidonitrobenzols in Lösung und krystallisirt daraus durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure in gelbgrauen Nadeln.

¹⁾ Diese Berichte 11, 327.

Der Rückstand wurde nun mit etwa 15—20-procentiger Salzsäure ausgekocht. Aus dem Filtrat wird durch Zusatz von Wasser das Dinitro-Diamidobenzol gefällt. Es krystallisirt aus Eisessig in rothen Nadeln, welche einen bläulichen Reflex besitzen und im Uebrigen alle Eigenschaften der von Norton und Elliot beschriebenen Base zeigen (Schmp. 215°).

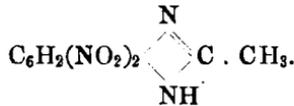
Da die Constitution dieses Körpers bis zur Zeit unbekannt war, schien es uns von Interesse, dieselbe festzustellen. Durch die Bildung einer Acetanhydrobase und eines Azimids wurde erwiesen, dass der Körper beide Amidogruppen in Orthostellung enthält, mithin die folgende Constitution besitzt:



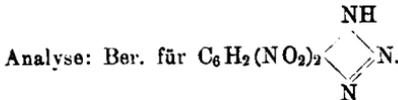
Die Formel $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2(\text{NO}_2)_2$ wurde nochmals durch die Analyse bestätigt:

Analyse: Ber. Procente: C 36.36, H 3.03, N 28.28.
Gef. » » 36.38, » 3.47, » 28.39.

Verseift man das oben erwähnte Acetylderivat der Base mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht eine bei 242° schmelzende, in gelben Nadeln krystallisirende Anhydroverbindung. Der Körper zeigt nur schwach basische, ausserdem aber deutlich saure Eigenschaften. Mit Ammoniak bildet er ein krystallinisches Salz, welches jedoch über 100° sein Ammoniak völlig verliert.



Fügt man zu der sauren Lösung des Dinitrodiamidobenzols Natriumnitrit, so scheidet sich ein Azimid in farblosen Nadeln ab. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt, schmilzt es bei 198°.



Procente: C 34.45, H 1.44, N 33.49.
Gef. » » 34.25, » 1.65, » 33.89.

Das Azimid bildet ebenfalls mit Ammoniak ein in Nadeln krystallisirendes Salz.

Das Triamidonitrobenzol, dessen Bildung durch Anwendung concentrirterer Schwefelammonium-Lösung begünstigt wird, krystalli-

sirt aus Alkohol in goldschimmernden rothen Schuppen, welche sich bei 260° zersetzen ohne zu schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_2(NO_2)(NH_2)_3$.

Procente: C 42.86, H 4.77.

Gef. » » 43.26, » 5.18.

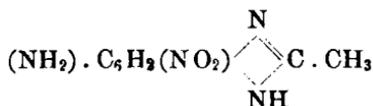
Es bildet ein bei 243° schmelzendes Triacetylderivat.

Analyse: Ber. für $C_6H_2(NO_2)(C_2H_3ONH)_3$.

Procente: N 19.05.

Gef. » » 19.32.

Durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure wird aus diesem Triacetylderivat eine in schön rothen Nadeln krystallisirende Anhydrobese,



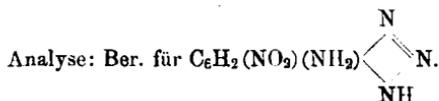
erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 50.00, H 4.17, N 29.16.

Gef. » » 50.61, » 4.75, » 29.61.

Das Nitrotriamidobenzol liefert mit Diacetyl ein schwach basisches Chinoxalin. Acetylirt man das Nitrotriamidobenzol in Eisessiglösung mit wenig Essigsäureanhydrid, so entsteht ein Monacetylderivat, welches durch salpetrige Säure in ein Azimid verwandelt wird, mithin zwei freie Amidogruppen in Orthostellung zu einander enthält. Mit Hilfe dieses Azimids gelang es, die Constitution des Triamidonitrobenzols festzustellen.

Das Acetylderivat wurde verseift, und so das Amidonitroazimid in dunkelgelben unschmelzbaren Nadeln erhalten.



Procente: N 39.10.

Gef. » » 39.26.

Verwandelt man das Amidoazimid in die Diazoverbindung und kocht diese mit Alkohol, so entsteht ein Nitroazimid, welches mit dem von Hofmann aus Dinitroanilin dargestellten Körper gleicher Zusammensetzung identisch ist.

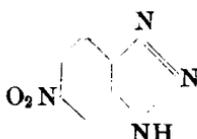
Analyse: Ber. Procente: N 34.14.

Gef. » » 34.47.

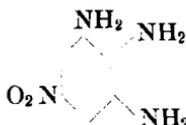
Hofmann giebt den Schmelzpunkt zu 211° an.

Nach beiden Methoden dargestellte Präparate schmolzen nach unserem Thermometer bei 209°.

Da dem Nitroazimid von Hofmann zweifellos die Constitutionsformel:



zukommt, müssen im Triamidnitrobenzol die drei Amidogruppen benachbart sein, entsprechend der Formel:



Es erstreckt sich demnach die Reduction zunächst auf die benachbart stehenden Nitrogruppen, welche nach einander reducirt werden, während die vereinzelt stehende Gruppe bis zuletzt übrig bleibt. Die Regel, welche für zwei benachbarte Gruppen gilt, scheint demnach auch für drei zu gelten.

Nietzki's Laborat. für organ. Chemie an der Universität Basel.

99. Curtis C. Howard; Ueber *p*-Amidophenoxylessigsäure und Derivate derselben.

(Eingegangen am 11. März.)

Vor längerer Zeit hat P. Fritzsche¹⁾ die *p*-Nitrophenoxylessigsäure dargestellt und auch versucht, dieselbe in die *p*-Amidophenoxylessigsäure überzuführen. Die Isolirung und Reindarstellung der letzteren ist Fritzsche indessen nicht gelungen. Da nun die *p*-Amidophenoxylessigsäure wegen ihrer nahen Beziehungen zum *p*-Phenetidin ein gewisses Interesse besitzt, so sind vor etwa einem Jahre im hiesigen Laboratorium erneute Versuche zu ihrer Gewinnung gemacht worden, und es ist auch gelungen, dieselbe auf zwei verschiedenen Wegen in reinem Zustande zu erhalten. In beiden Fällen wurde zunächst *p*-Acetamidophenoxylessigsäure dargestellt, und zwar einerseits durch Reduction der *p*-Nitrophenoxylessigsäure mit Zinn und Eisessig, andererseits durch Umsetzung von *p*-Acetamidophenolnatrium mit monochloressigsaurem Natrium; die auf die eine oder die andere Weise erhaltene *p*-Acetamidophenoxylessigsäure wurde sodann durch Kochen mit Salzsäure verseift.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (neue Folge) 20, 290 ff.