

691. P. Jacobson und F. Hönlingsberger: Notiz zur
Kenntniss der Diaminophenole.

(Eingegangen am 2. December 1903.)

Bei den Untersuchungen, welche in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilt sind, bedurften wir (vergl. S. 4098, 4117) des 2,5-Diaminophenetols und des 3,4-Diaminophenols in Form ihrer Benzoyl-derivate zur Identificirung von Spaltungsproducten. Zum Vergleich haben wir diese bisher noch unbekanntten Verbindungen dargestellt; unsere Beobachtungen über die Zwischenproducte und Endproducte theilen wir im Folgenden kurz mit.

I. 2,5-Bisbenzamino-phenetol.

Unser Ausgangsmaterial war das 2-Amino-5-Nitrophenol von Friedlaender und Zeitlin¹⁾, zu dessen Darstellung Betsch²⁾ zweckmässige Ergänzungen mitgetheilt hat. Es wurde nach dem allgemeinen Verfahren zur Herstellung von Aminophenoläthern, welches von den Höchster Farbwerken³⁾ angegeben ist, in seinen Aethyläther übergeführt. Zu diesem Zweck stellten wir zunächst das

2-*p*-Methoxybenzalamino-5-Nitrophenol, $(\text{CH}_3.\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}:\text{N})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2).\text{OH}$, durch Erhitzen molekularer Mengen von Anisaldehyd und 2 Amino-5-Nitrophenol auf 160° (bis zum Aufhören der anfangs stürmischen Wasserdampfentwicklung) dar. Es krystallisirt aus Benzol in gelben, derben, prismatischen Tafeln, schmilzt bei 160—161° und ist in Benzol ziemlich leicht löslich, in Ligroin unlöslich. Es löst sich in Alkalien, wird aber aus dieser Lösung durch Säuren nicht mehr abgeschieden.

0.1672 g Sbst.: 15.5 ccm N (20.5°, 757.5 mm, über Wasser gemessen).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. N 10.31. Gef. N 10.54.

Als wir diese Verbindung (10 g) in absolutem Alkohol (100 g) mit Aethylbromid (8 g) unter Rückfluss kochten und währenddessen langsam eine Lösung von Natrium (0.85 g) in absolutem Alkohol (ca. 9 g) innerhalb 2 Stunden zutropfen liessen, dann noch 1/2 Stunde kochten und nun mit Wasser fällten, zeigte sich, dass nicht nur Aethylirung, sondern gleichzeitig auch Abspaltung von Anisaldehyd erfolgt war. Dementsprechend wurde das durch die Wasserfällung erhaltene Oel zur Entfernung des Anisaldehyds mit Natriumbisulfatlösung kräftig durchgeschüttelt, worauf wir das nunmehr fest gewor-

¹⁾ Diese Berichte 27, 196 [1894].

²⁾ Dissertation »Ueber Paradiaminochinon«, S. 12 (Basel, 1899).

³⁾ D. R.-P. 69006; Friedlaender III, 55.

dene Product, nachdem es auf Thon getrocknet war, aus Benzol durch fractionirte Fällung mit Ligroïn (unter Verwerfung der ersten harzigen Fällungsfractionen) reinigten. Unter erheblichen Verlusten wurde hiernach das 2-Amino-5-Nitrophenetol, $(\text{H}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, in feinen, gelben Nadeln vom Schm. 91° erhalten.

0.1686 g Sbst.: 0.3246 g CO_2 , 0.0877 g H_2O . — 0.1743 g Sbst.: 23.9 ccm N (20.5° , 763 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 52.72, H 5.41, N 15.42.

Gef. » 52.45, » 5.81, » 15.68.

Dieses Aminonitrophenetol ist bereits auf anderem Wege von Reverdin und Düring¹⁾ erhalten worden (Schmp. 90°). Seine Reduction zum Diaminophenetol erfolgt in alkoholischer Lösung (1:10) mit salzsaurer Zinnchlorür-Lösung glatt. Man erhält, nachdem man den Alkohol grösstentheils verjagt hat, eine reichliche Krystallisation eines Zinndoppelsalzes; die entzinnte Lösung des Letzteren wurde — ohne Isolirung des Diaminophenetols — direct mit Benzoylchlorid und Alkali zwecks Gewinnung des 2.5-Bisbenzaminophenetols, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, geschüttelt. Letztere Verbindung hat die Eigenschaft, aus reinen Lösungsmitteln — wie Alkohol, Eisessig oder Benzol — nicht oder nur schwer zu krystallisiren, besser erst nach Zusatz eines geeigneten Verdünnungsmittels. So erhält man sie aus Alkohol durch Zusatz von heissem Wasser in feinen, weissen, asbestartigen Nadelchen. Sie schmilzt bei 213° , ist in Alkohol ziemlich schwer, in Aether sehr schwer, in Benzol und Eisessig leicht, in Ligroïn nicht löslich und wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht angegriffen. Die Analyse ist schon S. 4098 mitgetheilt.

II. 3.4-Bisbenzaminophenolbenzoat.

Nach den Angaben von Hähle²⁾ bereitetes 3-Nitro-4-Aminophenol wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt; die mit Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung des reichlich auskrystallisirten Zinndoppelsalzes wurde direct auf das Benzoat verarbeitet, indem man sie mit überschüssigem Alkali und Benzoylchlorid versetzte und nun so lange schüttelte, bis die abgeschiedene Benzoylverbindung fest geworden war. Nach dem Abpressen auf Thon krystallisirte man aus Alkohol und erhielt nun lange, feine, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 225° . Die Stickstoffbestimmung zeigte, dass drei Benzoylgruppen eingetreten sind, dass also das 3.4-Bisbenzaminophenolbenzoat, $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}\cdot\text{NH})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{O}\cdot\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$, vorliegt.

¹⁾ Diese Berichte 32, 165 [1899].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 43, 62 [1891].

0.1784 g Sbst.: 10.5 ccm N (19.5°, 768.5 mm).

$C_{27}H_{20}O_4N_2$. Ber. N 6.44. Gef. N 6.81.

Feuchtet man die Verbindung mit Alkohol an und setzt verdünnte Natronlauge zu, so erfolgt leicht Lösung — offenbar unter Abspaltung der an Sauerstoff gebundenen Benzoylgruppe. Aus der alkalischen Lösung fällt Kohlensäure das Verseifungsproduct (vermuthlich Bisbenzaminophenol) krystallinisch aus; aus heissem Alkohol erhält man es durch Zusatz von heissem Wasser in farblosen, glänzenden, länglichen Platten vom Schmp. 203—205°.

Berlin, Laboratorium im Hofmann-Hause, November 1903.

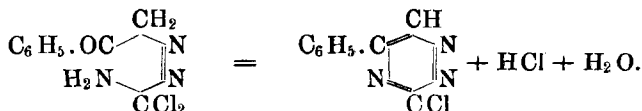
692. Ludwig Wolff und Hans Lindenhayn:
Ueber Triazine.

(Eingegangen am 1. December 1903.)

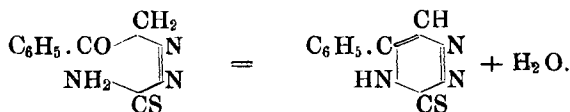
Das Diazoacetophenon vereinigt sich, wie der eine von uns angegeben hat¹⁾, mit Cyankalium zu dem Kaliumsalz des nahezu farblosen Acetophenonazocyanids:



Da dieses Cyanid, wie früher bereits angedeutet wurde, auch als Hydrazon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : N \cdot NH \cdot CN$, aufgefasst werden konnte, so versuchten wir, ob es möglich sei, aus der Verbindung mittels concentrirter Salzsäure ein Hydrazinderivat abzuspalten. Dabei erhielten wir ein Chlorwasserstoff-Additionsproduct, das wohl das Amidchlorid sein dürfte, denn es geht unter Abgabe von Salzsäure leicht in das Phenylchlortriazin über:



In analoger Weise lässt sich das Acetophenonazothioformamid, welches bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Cyanid entsteht, in das Phenyl-dihydrotriazin-sulfid umwandeln:



¹⁾ Ann. d. Chem. 325, 148.