

37. St. v. Chetmicki: Ueber das Carbonyl-*o*-amidophenol und Thiocarb-*o*-amidophenol.

(Eingegangen am 22. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Carbonyl-*o*-amidophenol, welches zuerst von E. Groenvik¹⁾ durch Einwirkung von Chlorameisensäureester auf *o*-Amidophenol, sodann von F. A. Kalckhoff²⁾ aus Oxyphenylharnstoff dargestellt, und welchem von dem ersten der genannten Forscher die Constitution eine Oxycarbanils $\text{CO}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$. von dem anderen die eines Oxycarbamidophenols $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{C}(\text{OH}) \end{array}$ zugeschrieben wurde, ist

schon vor mehreren Jahren von R. Schmitt als Product der Umsetzung von *o*-Amidophenol mit Kohlenoxychlorid erhalten worden.

Diese Darstellungsmethode liefert die Verbindung in glatter Weise, wenn man trocknes Amidophenol mit Benzol oder Chloroform, welches mit Phosgengas gesättigt, digerirt. Die Reaction spielt sich unter so starker Wärmeentwicklung ab, dass das Lösungsmittel ins Sieden kommt.

Am besten nimmt man den Process in einem Kolben mit vorgelegtem Kühler vor und destillirt schliesslich das Lösungsmittel aus dem Wasserbade ab. Der Rückstand wird in kochendem Wasser gelöst, von einem harzigen Producte, das immer in geringer Menge auftritt, abfiltrirt und zur Entfärbung — denn die Lösung ist tief braunroth gefärbt — nach Zusatz von etwas Zinnchlorür noch einige Minuten im Sieden erhalten. Der Farbstoff fällt als weisse, amorphe Leukoverbindung nieder. Entzinnt man das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, so krystallisirt beim Erkalten der Körper in noch etwas schwach rosa gefärbten Tafeln oder langen Nadeln.

Der Process verläuft nach der Gleichung:



Diese Umsetzung lässt sich durch keine andere Constitution einfach erklären, als wenn man in dem Molekül das Carbonyl existirend und zwar gebunden mit einer Affinität an Sauerstoff und mit der

anderen an eine Imidgruppe, somit $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \cdot \text{CO}$ annimmt.

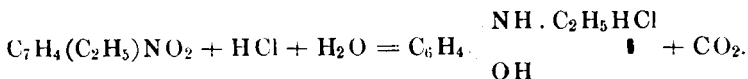
Weit wichtiger jedoch sind folgende Thatsachen, die ebenfalls von R. Schmitt schon vor einigen Jahren festgestellt sind:

1. Eine Aethylierung von Carbonylamidophenol findet nur in alkalischer Lösung mit Jodäthyl statt.

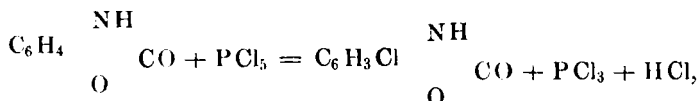
¹⁾ Bull. soc. chim. N. S. 25, 177; cf. Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 1876, pag. 747.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1825.

2. Die äthylirte Carbonylverbindung zerfällt mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 160—170° erhitzt glatt in das Chlorhydrat des Aethylamidophenols und Kohlensäure:



3. Phosphorpentachlorid wirkt beim Erwärmen nach folgender Gleichung:



was unmöglich eintreten könnte, wenn der Körper eine Carbinolverbindung wäre.

4. Chlorkalk erzeugt zu einer salzsauren Solution des Körpers zugesetzt ein Product, dass durch seine Eigenschaften sich als ein Abkömmling des Chlorstickstoffs charakterisirt.

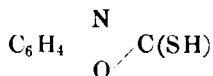
5. *o*-Amidophenetol mit Chlorkohlenoxyd behandelt liefert den Harnstoff:



Diese Reactionen finden in der im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeit von R. Jacoby¹⁾ sowie in den neulich veröffentlichten Angaben von G. Bender²⁾ ihre Erweiterung und Bestätigung.

Es war von Interesse zu untersuchen, welche Structur der von F. A. Kalckhoff³⁾ als dem Carbonylamidophenol analog angenommenen Schwefelverbindung, dem Thiocarbamidophenol $\text{C}_7\text{H}_5\text{NOS}$ zukomme, zumal da beide genannten Körper eine analoge Darstellungsmethode aufweisen.

Prof. Schmitt hat mir das eingehendere Studium dieser Verbindung gütigst übertragen. Ich bin mit der Untersuchung fast zu Ende und möchte als vorläufige Notiz folgende Resultate veröffentlichen, aus denen hervorgeht, dass bei diesem Körper die von F. A. Kalckhoff aufgestellte mercaptanartige Constitution



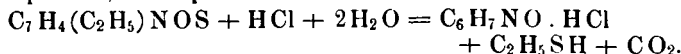
vorliegt.

¹⁾ Inaugural-Dissertation: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Carbonylamidophenol und Derivate desselben. Würzburg 1886.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2265.

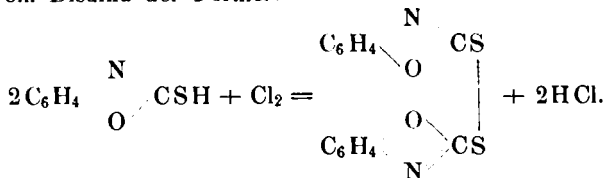
³⁾ Diese Berichte XVI, 1825.

Die äthylirte Thioverbindung liefert mit concentrirter Salzsäure eingeschlossen und auf 150—160° erhitzt das salzsaure Salz des Amidophenols, Mercaptan und Kohlensäure:

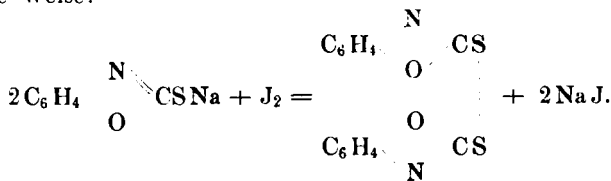


Das Auftreten von Mercaptan ist nur dann erklärlich, wenn man die Aethylgruppe als an Schwefel gebunden annimmt.

Thiocarbamidophenol in salzsaurer Solution mit Chlorkalk oxydirt ergibt ein Disulfid der Formel:



Derselbe Körper resultirt, wenn man das Natriumsalz des Thiocarbamidophenols mit Jodlösung behandelt. Der Process verläuft auf folgende Weise:



Ich hoffe in nächster Zeit weitere und genauere Mittheilungen über meine Arbeit machen zu können.

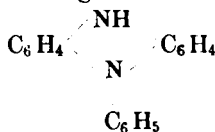
Dresden, Polytechnicum. Laborat. des Prof. R. Schmitt.

38. A. Bernthsen: Zur Constitution der Safranine.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 24. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

Ich habe früher¹⁾ in vorläufiger Form eine Ansicht über die Constitution der Safranine ausgesprochen, nach welcher sie sich von der hypothetischen Stammverbindung:



¹⁾ Diese Berichte XIX, 2690: daselbst Literatur.