

2.7-Dinitrohydrofluoransäure unterscheidet sich vom 2.7-Dinitrofluoran schon durch ihre viel grössere Löslichkeit in Alkohol, sowie durch die sauren Eigenschaften; in alkoholischer Kalilauge löst sie sich farblos. Durch Kochen wird die Lösung intensiv kirschroth, auch beim Verdünnen mit Wasser resultirt noch eine dunkelrothe Lösung. — Concentrirte Schwefelsäure löst kalt mit gelber Farbe, beim Erwärmen wird die Farbe dunkel; Zusatz von Wasser bewirkt dann keine Fällung. Erwärmt man die Schwefelsäurelösung sehr vorsichtig, so erfolgt mit Wasser Fällung. Doch zeigte sich in beiden Fällen beim Schütteln mit Aether keine Phtalidinreaction.

Bei der vorstehend mitgetheilten Untersuchung konnten wir ein »technisches Fluoran« benutzen, welches uns in freundlichster Weise von der Firma E. Merck in Darmstadt zur Verfügung gestellt worden war. Dasselbe bildet ein fast farbloses Pulver und gab sich schon durch den Schmelzpunkt als nahezu reines Fluoran zu erkennen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder besser aus Eisessig konnte es leicht vollends gereinigt werden. Wir verfehlen nicht, der Firma, insbesondere Hrn. Dr. A. Ehrenberg, auch an dieser Stelle unseren besten Dank für diese werthvolle Gabe auszusprechen.

Braunschweig, Technische Hochschule, Laboratorium für analytische und technische Chemie.

326. Richard Meyer und W. Sundmacher: Zur Kenntniss des *m*-Amidophenols.

(Eingegangen am 14. Juli.)

Während das *o*- und *p*-Amidophenol seit einem Menschenalter vielfach Gegenstand der Untersuchung waren und eine grosse Anzahl von Derivaten derselben bekannt geworden ist, hatte sich ihr Isomeres in der Metareihe nur einer relativ geringen Beachtung zu erfreuen. Dies ist um so auffallender, als seine Alkylderivate seit mehr als einem Jahrzehnt einen wichtigen Platz unter den Zwischenproducten der Theerfarbenindustrie gefunden haben. Es schien uns deshalb nicht überflüssig, diesen Körper und seine Umsetzungen etwas eingehender zu studiren.

Das *m*-Amidophenol wurde im Jahre 1878 von A. Bantlin¹⁾ entdeckt; er erhielt es durch Reduction des *m*-Nitrophenols, welches einige Jahre vorher von Fittig und Bantlin²⁾ aus dem *m*-Nitranilin gewonnen worden war. Zur Darstellung ist aber dieser Weg nicht

¹⁾ Diese Berichte 11, 2101.

²⁾ Diese Berichte 7, 179.

bequem, da die Griess'sche Reaction in diesem Falle keineswegs glatt verläuft, wodurch die Ausbeute an *m*-Nitrophenol sehr vermindert wird. — Bald nach der Entdeckung der Rhodamine wurde von der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel ein neues Verfahren zur Darstellung von *m*-Amidophenol angegeben, welches in der Zerlegung der *m*-Amidobenzolsulfosäure (Metanilsäure) durch schmelzendes Aetznatron besteht¹⁾; die Firma A. Leonhardt & Co. in Mühlheim a/M. erhielt den Körper ferner durch Erhitzen von Resorcin mit Chlorammonium und Ammoniak auf 200⁰). Nach diesem Verfahren ist das *m*-Amidophenol auch von M. Ikuta³⁾ dargestellt worden. — Ein Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik⁴⁾ geht dagegen von *m*-Phenylendiamin aus, indem dieses zuerst in *m*-Phenylenoxaminsäure übergeführt, darauf die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt, und schliesslich der Oxalsäurerest abgespalten wird.

Von diesen Methoden schien diejenige des D. R.-P. 44792 die aussichtsreichste zu sein, während die an sich bequeme Verwendung von Resorcin nach dem D. R.-P. 49060 wegen der Nothwendigkeit, in geschlossenem Gefässe bei hohem Drucke zu arbeiten, für grössere Operationen im Laboratorium weniger verlockend war. In der That hat sich das Verfahren des D. R.-P. 44792 als recht vortheilhaft erwiesen. Dabei machten wir aber die Erfahrung, dass die Reinheit der verwendeten Metanilsäure von erheblichem Einflusse ist. Wir verdanken der Firma K. Oehler in Offenbach ein technisches Product, welches sich für unsern Zweck vortrefflich eignete, während ein weniger reines Product andern Ursprunges qualitativ und quantitativ unbefriedigende Ergebnisse lieferte.

Die Darstellung des *m*-Amidophenols konnte genau nach den Angaben des D. R.-P. 44792 durchgeführt werden. In einem im Oelbade befindlichen Kupferkessel wurden je 300 g Aetznatron mit 60 g Wasser geschmolzen und in die auf 270⁰ erhitzte Masse nach und nach 150 g Metanilsäure eingetragen. Um starkes Schäumen während der Operation zu vermeiden, muss die Säure vorher scharf getrocknet werden. Die Schmelze wird 1 Stunde lang bei 280—290⁰ fortgesetzt, darauf in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und nach dem Erkalten von harzigen Producten abfiltrirt. Aus dem Filtrate wird das *m*-Amidophenol durch Soda in Freiheit gesetzt und durch mehrmaliges Schütteln mit Aether ausgezogen. Dieser hinterlässt es als bräunliche Masse; es kann durch Umkrystallisation aus heissem Wasser leicht gereinigt werden. So werden etwa 70 pCt.

¹⁾ D. R.-P. 44792, 18. März 1888.

²⁾ D. R.-P. 49060, 1. Dec. 1888.

³⁾ Am. Chem. Journ. 15, 39.

⁴⁾ D. R.-P. 77131, 7. Nov. 1893.

der theoretischen Ausbeute erhalten. Nöthigenfalls kann das Product noch aus Toluol umkrystallisirt werden.

Das *m*-Amidophenol bildet harte, luftbeständige Krystalle, deren Schmelzpunkt wir bei 121—122° fanden (Ikuta giebt 122—123° an). — Die alkylirten Derivate sind von J. Biehringer im hiesigen Laboratorium untersucht worden¹⁾.

Das *m*-Amidophenol bildet leicht Azofarbstoffe. Versetzt man die Lösung des Chlorhydrates mit Natriumnitrit, so reagirt es ungefähr wie *m*-Phenylendiamin. Mit *p*-Diazobenzolsulfosäure kuppelt es sowohl in saurer als alkalischer Lösung; letztere giebt eine besonders kräftige Reaction.

Harnstoffderivate des *m*-Amidophenols.

Die Darstellung von Carbaniliden und Thiocarbaniliden des *m*-Amidophenols ist schon vor längerer Zeit von F. A. Kalckhoff²⁾ versucht worden; er gelangte jedoch nicht zum Ziele, offenbar wegen ungenügender Reinheit des ihm zur Verfügung stehenden *m*-Amidophenols. Wir haben gefunden, dass diese Körper sich mit grosser Leichtigkeit bilden und ebenso leicht rein erhalten lassen.

m-Oxyphenylharnstoff, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$.

7 g salzsaures *m*-Amidophenol — erhalten durch Auflösen des Phenols in Salzsäure und Abdampfen auf dem Wasserbade — und 4 g cyansaures Kalium wurden jedes für sich in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und die concentrirten Lösungen zusammengegossen. Nach einigen Augenblicken erstarrte die ganze Masse krystallinisch. Durch Absaugen, Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Anwendung von Thierkohle wird der Körper in grossen, farblosen Prismen erhalten, welche in Holzgeist, Alkohol, Aceton, Eisessig beim Erwärmen leicht, in Benzol, Ligroin etc. kaum löslich sind.

In wässrigen Alkalien löst er sich leicht. Schmelzpunkt 180—181°. 0.1674 g Sbst. (getrocknet im Xylolbade): 0.3390 g CO_2 , 0.0834 g H_2O . 0.1864 g Sbst.: 30.8 ccm N (17°, 754 mm). 0.1837-g Sbst.: 30.4 ccm N (19.5°, 751 mm).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 55.26, H 5.26, N 18.42.

Gef. » 55.19, » 5.53, » 19.01, 18.75.

m-Oxycarbanilid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$.

10 g *m*-Oxyphenylharnstoff und 6 g Anilin wurden in einem Kölbchen im Oelbade auf 180—190° erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entwich, was in 3—4 Stunden erreicht wurde. Die schwarzbraune, nach dem Erkalten krystallinische Schmelze wurde zur Entfernung

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 54, 220.

²⁾ Diese Berichte 16, 1832.

von unverändertem Anilin und Oxyphenylharnstoff mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht und nach dem Abfiltriren des letzteren mit heissem Wasser, darauf mit kaltem Alkohol gewaschen. Die zurückbleibende, krystallinische Substanz wurde darauf durch Umkrystallisiren aus heissem, wässrigem Alkohol mit Thierkohle in farblosen, seidenglänzenden, verfilzten Nadelchen erhalten; die Löslichkeitsverhältnisse sind denen des *m*-Oxyphenylharnstoffs ähnlich, doch ist er in heissem Wasser sehr schwer löslich. — Schmelzpunkt 230—232°.

0.1167 g Sbst. (getrocknet im Xylolbade): 0.292 g CO₂, 0.0581 g H₂O.

0.1134 g Sbst.: 0.2840 g CO₂, 0.0572 g H₂O.

0.1188 g Sbst.: 13.0 ccm N (16.5°, 757 mm).

C₁₃H₁₂N₂O₂. Ber. C 68.42, H 5.26, N 12.28.

Gef. » 68.20, 68.25, » 5.52, 5.59, » 12.67.

m-Dioxycarbanilid, CO(NH.C₆H₄.OH)₂.

10 g *m*-Oxyphenylharnstoff und 8 g *m*-Amidophenol wurden im Oelbade auf 180—190° erhitzt bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung. Die erkaltete und zerkleinerte Schmelze wurde einige Zeit mit Salzsäure digerirt, darauf mit kaltem Wasser und schliesslich mit verdünntem Weingeist gewaschen. Durch öfteres Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol mit Thierkohle erhält man den Körper rein. Er bildet kleine, weisse Nadeln und gleicht in seinen Löslichkeitsverhältnissen den vorigen; doch lässt er sich aus heissem Wasser umkrystallisiren. — Schmelzpunkt 222°.

0.1200 g Sbst. (getrocknet im Xylolbade): 0.280 g CO₂, 0.0558 g H₂O.

0.1223 g Sbst.: 12.4 ccm N (14°, 752 mm).

C₁₃H₁₂N₂O₃. Ber. C 63.93, H 4.92, N 11.47.

Gef. » 63.65, » 5.16, » 11.79.

Das *m*-Dioxycarbanilid wurde schon von A. Struve und R. Radenhausen¹⁾ durch Kochen von *m*-Oxybenzazid mit Wasser erhalten; ihre Angaben über seine Eigenschaften sind mit unsern Beobachtungen identisch.

m-Oxyphenylthioharnstoff, NH₂.CS.NH.C₆H₄.OH.

6 g salzsaures *m*-Amidophenol und 5 g Rhodankalium wurden in wenig heissem Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, bis eine herausgenommene Probe völlig erstarrte. Der nach dem Erkalten gebildete Krystallbrei wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser mit Thierkohle umkrystallisirt. Der Thioharnstoff wurde so in grossen, farblosen Prismen erhalten; seine Löslichkeitsverhältnisse gleichen denen des *m*-Oxyphenylharnstoffs. Schmp. 183—184°.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 52, 236.

0.1343 g Sbst.: 0.246 g CO₂, 0.0578 g H₂O.

0.1112 g Sbst.: 16.2 ccm N (17°, 756 mm).

0.1652 g Sbst.: 0.2262 g BaSO₄.

C₇H₅N₂SO. Ber. C 50.00, H 4.76, N 16.66, S 19.05.

Gef. » 49.95, » 4.78, » 16.80, » 18.83.

m-Oxythiocarbanilid, C₆H₅.NH.CS.NH.C₆H₄.OH.

10 g *m*-Amidophenol und 13 g frisch destillirtes Phenylsenföls wurden in alkoholischer Lösung etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann einen Tag stehen gelassen. Auf Zusatz von Wasser schied sich dann ein Oel ab, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Es wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und einige Male aus nicht zu viel heissem Alkohol mit Thierkohle umkrystallisirt. Der Thiobarnstoff wird so in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen erhalten. Löslichkeit ähnlich den früheren. Schmp. 155–156°. Die Substanz wurde an der Luft getrocknet.

0.1173 g Sbst.: 0.2762 g CO₂, 0.0522 g H₂O.

0.1160 g Sbst.: 11.7 ccm N (15°, 755 mm).

0.1346 g Sbst.: 0.1274 g BaSO₄.

C₁₃H₁₂N₂SO. Ber. C 63.93, H 4.92, N 11.47, S 13.11.

Gef. » 64.19, » 4.95, » 11.72, » 12.99.

m-Dioxythiocarbanilid, CS(NH.C₆H₄.OH)₂.

10 g *m*-Amidophenol wurden mit etwas mehr als der theoretischen Menge Schwefelkohlenstoff in Alkohol gelöst und am Rückflusskühler etwa 15 Stunden im Sieden erhalten. Während des Erhitzens entwich fortdauernd Schwefelwasserstoff. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und unangegriffenen Schwefelkohlenstoffs wurde das Reactionproduct in Wasser gegossen. Es schied sich eine weiche, gelbliche Masse aus, welche nach mehrstündigem Stehen an kühlem Orte hart und krystallinisch wurde. Sie wurde abfiltrirt, zerkleinert und einige Male aus heissem Wasser mit Thierkohle umkrystallisirt. Es schieden sich schöne, schwach gelbliche Nadeln ab, welche in Holzgeist, Alkohol, Amylalkohol, Aceton, Eisessig sehr leicht löslich, in Benzol, Ligroin und dergleichen unlöslich sind. Schmp. 164–165°.

0.1298 g Sbst. (getr. im Xylolbade): 0.2842 g CO₂, 0.0580 g H₂O.

0.1054 g Sbst.: 9.8 ccm N (16°, 757 mm).

0.1263 g Sbst.: 0.1118 g BaSO₄.

C₁₃H₁₂N₂SO₂. Ber. C 60.00, H 4.61, N 10.77, S 12.30.

Gef. » 59.70, » 4.96, » 10.79, » 12.14.

m-Amidophenol und Oxalester.

Durch Einwirkung von Aethyloxalat auf *o*-Amidophenol entsteht leicht das *o*-Dioxydiphenyloxamid,

HO.C₆H₄.NH.CO.CO.NH.C₆H₄.OH¹⁾;

¹⁾ R. Meyer und A. Seeliger, diese Berichte 29, 2643.

ebenso setzt sich *p*-Amidophenol mit Oxalester zu der entsprechenden *p*-Verbindung um, während in diesem Falle gleichzeitig die Bildung von *p*-Oxyphenyloxaminsäureester,



constatirt werden konnte¹⁾. Auch das *m*-Amidophenol reagirt mit Oxalester in beiden Richtungen.

m-Oxyphenyloxaminsäure. 5 g *m*-Amidophenol wurden mit 25 g Oxalester am Rückflusskühler gekocht. Das Phenol ging leicht in Lösung; schon nach halbstündigem Sieden schieden sich gelbliche Krystalle aus, das Erhitzen wurde aber noch eine Stunde fortgesetzt. Beim Erkalten erstarrte die ganze Masse krystallinisch; durch Absaugen und Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol konnte das Reactionsproduct leicht rein erhalten werden. Es wurde im Xylolbade getrocknet und erwies sich bei der Analyse als der Aethylester der *m*-Oxyphenyloxaminsäure, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

0.1230 g Sbst.: 0.2601 g CO_2 , 0.0570 g H_2O .

0.1376 g Sbst.: 0.2897 g CO_2 , 0.0700 g H_2O .

0.1516 g Sbst.: 9.2 ccm N (17°, 756 mm).

0.1685 g Sbst.: 10.2 ccm N (18.5°, 751 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_4$. Ber. C 57.41, H 5.26, N 6.69.

Gef. » 57.64, 57.42, » 5.15, 5.64, » 7.00, 6.90.

Der Körper bildet dicke, farblose, sternförmig gruppirte Nadeln; Schmp. 183—184°.

Wie der Oxalester und seine früher untersuchten Derivate, so wird auch dieser Ester ausserordentlich leicht verseift. Löst man ihn in heisser verdünnter Natronlauge und setzt zu der klaren Lösung Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten die freie *m*-Oxyphenyloxaminsäure, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, in gelblichen Krystallen aus, welche abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und darauf aus heissem Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt wurden. Die Säure wurde so in farblosen, derben Krystallen erhalten, welche bei 215° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist in Alkohol, Holzgeist, Aceton leicht löslich; Benzol und Toluol lösen sie wenig, Ligroin und Petroleumbenzin nicht merklich.

0.1352 g Sbst. (getrocknet im Xylolbade): 0.265 g CO_2 , 0.0535 g H_2O .

0.1398 g Sbst.: 0.2732 g CO_2 , 0.0540 g H_2O .

0.1960 g Sbst.: 13.4 ccm N (18°, 742 mm).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4$. Ber. C 53.04, H 3.87, N 7.75.

Gef. » 53.45, 53.29, » 4.39, 4.29, » 7.70.

m-Oxyphenyloxamid, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. 5 g *m*-Oxyphenyloxaminsäureester wurden in heissem Ammoniak gelöst

¹⁾ E. Castellana, Gazz. chim. 25, II, 527; diese Berichte 29, Ref. 299. A. Piutti und R. Piccoli, diese Berichte 31, 330.

und die klare Lösung mit Salzsäure übersättigt, worauf sich das Amid sofort als weisser krystallinischer Niederschlag abschied; dasselbe wurde durch mehrmaliges Umrückkristallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt. Es wurde so in feinen, seidenglänzenden Nadeln erhalten. Schmp. 225—227°. Der Körper ist in Holzgeist, Alkohol, Amylalkohol, Aceton, Eisessig beim Erwärmen leicht löslich; Alkalien lösen ihn schon in der Kälte; Wasser und verdünnte Mineralsäuren bei Siedehitze. In Benzol, Toluol ist er sehr wenig, in Aether, Petroleumbenzin, Ligroin nicht merkbar löslich.

0.1404 g Sbst. (getrocknet im Xylolbade): 0.2775 g CO₂, 0.0600 g H₂O.

0.1410 g Sbst.: 0.2764 g CO₂, 0.0603 g H₂O.

0.1597 g Sbst.: 21.7 ccm N (17.5°, 755 mm).

C₈H₈N₂O₃. Ber. C 53.33, H 4.44, N 15.55.

Gef. » 53.90, 53.46, » 4.74, 4.75, » 15.64.

m-Dioxyphenyloxamid, HO.C₆H₄.NH.CO.CO.NH.C₆H₄.OH. 3 g Oxalester und 3 g *m*-Amidophenol wurden im Rohr eine halbe Stunde auf 170° erhitzt. Neben einem rothgelben, in alkoholischer Lösung grün fluorescirenden Körper, welcher nicht isolirt werden konnte, hatte sich das Diamid gebildet, welches durch mehrmaliges Umrückkristallisiren aus heissem Alkohol, unter Anwendung von Thierkohle in farblosen, glänzenden Blättchen erhalten wurde. Setzt man zu der Lösung des Körpers in heissem Eisessig Wasser, so scheidet er sich in Nadelchen aus. — Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich denen des Monamids. Schmp. 269—270°.

0.1392 g Sbst. (getrocknet im Xylolbade): 0.318 g CO₂, 0.0608 g H₂O.

0.1395 g Sbst.: 0.3174 g CO₂, 0.0591 g H₂O.

0.1803 g Sbst.: 16.5 ccm N (20°, 755 mm).

C₁₄H₁₂N₂O₄. Ber. C 61.76, H 4.41, N 10.29.

Gef. » 62.28, 62.05, » 4.84, 4.70, » 10.39.

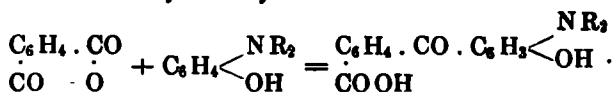
m-Amidophenol und Phtalsäureanhydrid.

Phtalsäureanhydrid condensirt sich mit *m*-Amidophenolen in analoger Weise wie mit Resorcin. Aus der Vereinigung von 1 Mol.-Gew. der ersteren mit 2 Mol.-Gew. der letzteren gehen die als Farbstoffe so hochgeschätzten Rhodamine hervor. Die Reaction vollzieht sich bei den alkylirten *m*-Amidophenolen, ebenso wie mit dem Resorcin, durch blosses Zusammenschmelzen der Componenten; das primäre *m*-Amidophenol aber bedarf zur Condensation mit Phtalsäureanhydrid »und zum Schutze seiner Amidgruppe«¹⁾ der Mitwirkung eines Condensationsmittels, wie concentrirte Schwefelsäure. — Nach einem Patente der Baseler Chem. Fabrik Bindschedler²⁾ lassen sich die alkylirten *m*-Amidophenole auch im Verhältnisse gleicher Moleküle

¹⁾ Bad. Anilin- und Sodafabr. D. R.-P. 44002, 13. Nov. 1887.

²⁾ D. R.-P. 85931, 10. Nov. 1894.

mit Phtalsäureanhydrid condensiren. Es entstehen so die Alkylderivate der *m*-Amidooxybenzoylbenzoëssäure:



Dieselben können als Zwischenproducte der Rhodaminbildung betrachtet werden; in der That vereinigen sie sich leicht mit einem zweiten Molekül *m*-Amidophenol, wodurch sowohl symmetrische als unsymmetrische Rhodamine erhalten werden können. Condensirt man die Zwischenproducte mit Resorcin, so entstehen die als Rhodamine bezeichneten Mittelglieder zwischen Rhodamin und Fluoresceïn.

Die Vereinigung von 1 Mol.-Gew. Phtalsäureanhydrid und 1 Mol.-Gew. alkylirtem *m*-Amidophenol wird nach dem angeführten Patente der Baseler Chem. Fabrik in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Benzol, Toluol, Xylol ausgeführt. Es fragte sich, ob auch *m*-Amidophenol selbst der analogen Umsetzung fähig ist, in welchem Falle die Bildung der primären *m*-Amidooxybenzoylbenzoëssäure,



zu erwarten war. Wenn aber das Phtalsäureanhydrid mit der primären Amidgruppe in Reaction trat, so musste sich *m*-Oxyphtalanilsäure, $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, bilden¹⁾. Der Versuch entschied im letzteren Sinne.

10 g *m*-Amidophenol wurden in heissem Toluol gelöst und mit einer Lösung der berechneten Menge Phtalsäureanhydrid, gleichfalls in heissem Toluol gelöst, versetzt. Es fiel sofort ein gelblicher, krystallinischer Niederschlag aus, welcher aus heissem Alkohol mit Thierkohle umkrystallisirt wurde. Das Reactionsproduct schied sich so in weissen, feinen, verfilzten Nadeln ab, welche in Methyl-, Aethyl-, Amyl-Alkohol, Aether, Eisessig beim Erwärmen ziemlich leicht, in Benzol oder Ligroïn kaum löslich sind. Schmp. 227—229°.

0.1346 g Sbst. (getrocknet im Xylolbade): 0.3246 g CO₂, 0.0520 g H₂O.

0.1740 g Sbst.: 8.7 ccm N (17.5°, 755 mm).

C₁₄H₁₁NO₄. Ber. C 65.37, H 4.28, N 5.44.

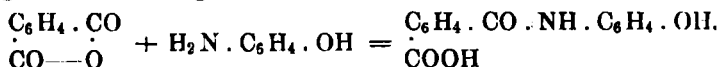
Gef. » 65.76, » 4.29, » 5.77.

Das chemische Verhalten des Körpers beweist, dass der Phtalsäurerest nicht in den Benzolkern des *m*-Amidophenols eingetreten ist, sondern in die Amidgruppe. In Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, löst er sich leicht in verdünntem Alkali und wird aus dieser Lösung durch Säuren krystallinisch wieder ausgefällt; die Ausscheidung erfolgt meist erst nach einigen Secunden und wird durch kräftiges Schütteln oder Reiben mit einem Glasstabe begünstigt. — Die alkalische Lösung gieht auf Zusatz von *p*-Diazobenzolsulfosäure

¹⁾ Vergl. R. Anschütz, diese Berichte 20, 3214.

intensiv rothgelbe Reaction; wird sie aber mit Nitrit versetzt und dann angesäuert, so zeigt sich nur eine schwache Gelbfärbung, nicht aber die Bildung eines Azofarbstoffes. — In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure mit hellgelber Farbe; bringt man etwas Diäthyl-*m*-amidophenol in diese Lösung und erhitzt dann auf dem Wasserbade, so zeigt sich keine Veränderung. Dialkyl-*m*-amidooxybenzoylbenzoësäure bildet unter denselben Umständen Rhodamin.

Die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf *m*-Amidophenol erfolgt in Toluollösung im Sinne der Gleichung:



Um die Richtigkeit dieses Schlusses zu controlliren, wurden noch einige Condensationsversuche mit Säureanhydriden und primären Amidokörpern unter denselben Bedingungen ausgeführt, wobei sich zeigte, dass in der That stets die Amidgruppe in Reaction trat. Die Ergebnisse sind am Schlusse dieser Abhandlung mitgetheilt.

Rhodamin.

Die Darstellung geschah in Anlehnung an das D. R.-P. 44002. 14 g *m*-Amidophenol wurden in 100 g concentrirter Schwefelsäure gelöst, 20 g Phtalsäureanhydrid hinzugefügt und 4 Stunden auf 180—190° erhitzt. Die dunkel-rothbraune Schmelze wurde in 1/2 L Wasser gegossen; nach einigen Stunden hatte sich der grösste Theil des Rhodamins als schwer lösliches Sulfat, aber noch unrein abgeschieden. Aus der Mutterlauge konnte durch Aussalzen noch etwas Farbstoff gewonnen werden. — Das Sulfat lässt sich durch Umkrystallisiren schwer reinigen; es wurde deshalb in die freie Base übergeführt, indem man eine möglichst concentrirte Lösung in schwefelsäurehaltigem Wasser mit concentrirter Natriumacetatlösung versetzte. Nach 12-stündigem Stehen hatte sich die Base ziemlich frei von Verunreinigungen in kleinen, rothbraunen Schuppen abgeschieden, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollends gereinigt wurden. Die Ausbeute an reiner Base war sehr gering.

Zur Analyse wurde der Körper im Xylolbade getrocknet. Er verbrennt sehr schwer; ein brauchbares Resultat konnte nur erzielt werden, indem die fein gepulverte Substanz mit Bleichromat innig gemischt zur Verbrennung gebracht wurde.

0.1127 g Sbst.: 0.300 g CO₂, 0.044 g H₂O.

0.1052 g Sbst.: 7.8 ccm N (16°, 741 mm).

C₂₀H₁₄N₂O₃. Ber. C 72.72, H 4.24, N 8.48.

Gef. » 72.59, » 4.33, » 8.47.

Die Rhodaminbase fängt bei 230° an zu sintern und schmilzt bei 250—252°. Sie ist in Holzgeist, Alkohol, Amylalkohol, Aceton und Eisessig sehr leicht löslich mit rothgelber Farbe und intensiv grüner

Fluorescenz; in Benzol und Aether ist sie schwer löslich, etwas leichter im frisch gefällten Zustande, und zwar farblos und ohne Fluorescenz. Versetzt man die farblose Aetherlösung mit wenig alkoholischer Salzsäure, so scheidet sich das Chlorhydrat des Rhodamins in prachtvoll purpurnen Krystallflimmern ab. — In Ligroin und Petroleumbenzin ist die Base so gut wie unlöslich. — Verdünnte Mineralsäuren lösen sie unter Salzbildung mit rothgelber Farbe und grüner Fluorescenz. Setzt man zu einer solchen nicht zu verdünnten Lösung Kalilauge bis zur Neutralität, so scheidet sich die Farbbase in schwer löslichen Krystalschuppen aus; fügt man Kalilauge im Ueberschuss hinzu, so erfolgt keine Fällung, aber die Fluorescenz verschwindet. Die Lösung des Rhodamins in concentrirter Schwefelsäure ist rothgelb gefärbt und zeigt keine Fluorescenz.

Rhodaminchlorhydrat. Wird die Rhodaminbase in heisser concentrirter Salzsäure gelöst und Wasser zugesetzt, so scheidet sich beim Erkalten das Chlorhydrat in rothbraunen, metallisch grün-glänzenden Blättchen ab, welche abfiltrirt und gewaschen wurden.

0.144 g Sbst.: 0.056 g AgCl.

$C_{20}H_{14}N_2O_3 \cdot HCl$. Ber. Cl 9.69. Gef. Cl 9.61.

Das Chlorhydrat ist in Holzgeist, Alkohol, Amylalkohol leicht löslich mit rothgelber Farbe und grüner Fluorescenz; in kaltem Wasser ist es wenig löslich, leichter in heissem.

Rhodaminsulfat, erhalten durch Auflösen der Base in heisser verdünnter Schwefelsäure; beim Erkalten der filtrirten Lösung schied es sich in grossen, grün glänzenden Nadeln aus; seine Löslichkeitsverhältnisse kommen denen des Chlorhydrates nahe.

0.1796 g Sbst.: 0.095 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{14}N_2O_3 \cdot H_2SO_4$. Ber. SO_4 22.41. Gef. SO_4 21.78.

Acetylrhodamin. Durch Essigsäureanhydrid geht die Rhodaminbase in ein Acetylderivat über, welches durch Eingiessen der Lösung in Alkohol und Zusatz von Wasser ausgefällt wird. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Holzgeist mit Thierkohle wurde es in schwach gelblich gefärbten Krystallblättchen erhalten, welche in Methylalkohol, Aethylalkohol, Aceton leicht, in Benzol und Toluol nicht löslich sind. Schmp. $170-173^\circ$. — Durch Alkalien wird es verseift.

Constitution des Rhodamins. Die Ueberführung des Fluoresceinchlorids in alkylirte Rhodamine¹⁾ beweist, dass auch diese Farbstoffe sich vom Fluoran ableiten, und dass die Stellung ihrer Stickstoffatome der Fluoresceinstellung 3.6 entspricht²⁾. Es erschien

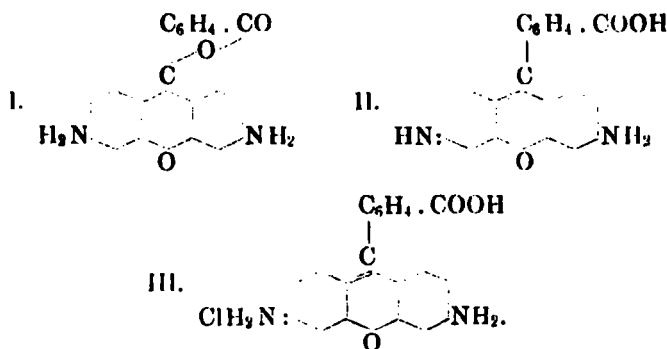
¹⁾ Farbwerke Höchst, D. R.-P. 48367, 49057, 53300, 63844.

²⁾ Vgl. R. Meyer und L. Friedland, diese Berichte 31, 1740.

nicht überflüssig, den entsprechenden Zusammenhang für das typische Rhodamin festzustellen, und es wurde deshalb versucht, dasselbe durch Diazotirung in Fluorescein überzuführen. Dies gelang schliesslich in folgender Weise.

3 g Rhodaminbase wurden in heissem, schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und unter fortwährendem Sieden allmählig etwas mehr, als die theoretische Menge Natriumnitrit dazugegeben. Die zuerst gelbrothe, grün fluorescirende Lösung wurde allmählig entfärbt, während sich ein schmutzig gelber Niederschlag ausschied. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde derselbe abfiltrirt, ausgewaschen und durch mehrmaliges Umlösen in Natronlauge, Filtriren und Wiederausfällen mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt. Durch Ausziehen mit Aether, Abdunsten des Letzteren bis auf einen kleinen Rest, Zusatz von Alkohol und abermalige Verdunstung wurde schliesslich das Reactionsproduct in rothbraunen Krusten erhalten. Diese zeigten durchaus die Eigenschaften des Fluoresceins. Durch Bromiren liessen sie sich in Eosin überführen; mit Essigsäureanhydrid lieferten sie ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Acetat, welches bei 198° schmolz und auch sonst die Eigenschaften des Fluorescein-diacetates zeigte.

Dem Rhodamin kommt also im freien Zustande die Formel I, bezw. II, in den Salzen die Formel III zu:



Bei Annahme der chinoiden Formel erscheint es auf den ersten Augenblick auffallend, dass beide basische Gruppen diazotirbar sind. Der Fall liegt aber hier genau wie beim Rosanilin, und die Diazoverbindung des Rhodamins wird eine dem Diazorosanilin entsprechende Constitution haben¹⁾, d. h. sich von der Triphenylmethancarbinol-carbonsäure ableiten.

¹⁾ Vgl. E. und O. Fischer, Ann. d. Chem. 194, 288.

Das primäre Rhodamin ist isomer mit dem vor Kurzem beschriebenen 2.7-Diamidofluoran sowie mit dem *i*-Diamidofluoran¹⁾; die letzteren besitzen keinerlei Farbstoffcharakter.

Einwirkung von Säureanhydriden auf primäre Amidokörper in indifferentem Lösungsmittel.

Wie bereits erwähnt, wurden zur Controlle des Reactionsverlaufes zwischen Phtalsäureanhydrid und *m*-Amidophenol in Toluollösung einige Versuche angestellt, welche ergaben, dass unter analogen Bedingungen ein Säureanhydrid stets mit der primären Amidgruppe in Reaction tritt. Die Operation wurde jedesmal in der oben beschriebenen Weise ausgeführt, und die Reactionsproducte schieden sich aus der kochenden Toluollösung sofort, oder doch nach kurzer Zeit, krystallinisch aus. Es sollen deshalb hier nur die Ergebnisse ganz kurz angeführt werden.

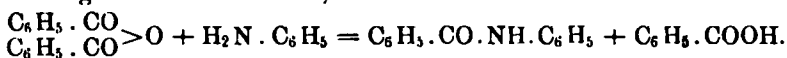
Phtalsäureanhydrid und Anilin liefern glatt Phtalanilsäure, $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wurde.

0.192 g Sbst.: 10.2 ccm N (18°, 752 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_3$. Ber. N 5.81. Gef. N 6.06.

Das Verhalten in der Hitze entsprach dem der Phtalanilsäure: bei raschem Erhitzen schmilzt der Körper unter stürmischer Zersetzung bei etwa 170°, wird dann wieder fest und schmilzt nun zum zweiten Male bei 203°; letzteres ist der Schmelzpunkt des Phtalanils. — Die Angaben über den Schmelzpunkt der Phtalanilsäure weichen ziemlich stark von einander ab; nach Laurent und Gerhardt²⁾ liegt er bei 192°; nach Zincke³⁾ bei 158°, nach Thorp⁴⁾ bei 191–193°, was offenbar seinen Grund in der beim Schmelzen stattfindenden Zersetzung hat.

Benzoësäureanhydrid und Anilin geben, unter gleichzeitiger Bildung von Benzoësäure, Benzanilid:



Das sofort ausfallende Benzanilid bildete, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, weisse, glänzende Blättchen vom Schmp. 161°.

0.186 g Sbst.: 12.0 ccm N (19°, 751 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}$. Ber. N 7.10. Gef. N 7.32.

Die bei der Reaction gebildete Benzoësäure wurde aus der Toluolmutterlauge abgeschieden und durch den Schmp. 121° identificirt.

¹⁾ R. Meyer u. L. Friedland, l. c. und die vorhergehende Abhandlung.

²⁾ Jahresbericht d. Chemie 1847–48, 605.

³⁾ Ann. d. Chem. 255, 375.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 1262.

Benzoëssäureanhydrid und *m*-Amidophenol. Die Umsetzung führt hier, neben Benzoëssäure, zum *m*-Oxybenzanilid oder Monobenzoyl-*m*-Amidophenol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$. Letzterer Körper wurde aus Toluol in feinen, verfilzten Nadelchen erhalten; Schmp. 174° , übereinstimmend mit dem von Ikuta¹⁾ angegebenen.

0.192 g Sbst.: 11.1 ccn N (21° , 768 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Ber. N 6.57. Gef. N 6.65.

Die im Vorstehenden beschriebenen Umsetzungen verlaufen so leicht und glatt, dass sie als ein bequemes Mittel zur Darstellung von Aniliden bzw. Anilsäuren bezeichnet werden können.

Braunschweig.

Techn. Hochschule, Labor. für analyt. u. techn. Chemie.

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 15, 39; diese Berichte 26, R. 379.