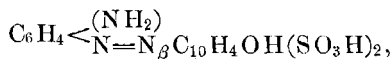
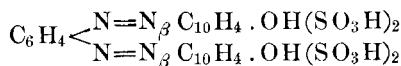


zusammengesetzten Körpern, die er erhielt, indem er *p*-Diazonitrobenzol mit Phenolen combinirte und die so entstandenen Nitro-Azoverbindungen dann der Reduktion mit Schwefelammonium unterwarf. Speciell erwähnte er auch die Verbindung



und er führte an, dass diese sich weiter diazotiren und dann wiederum mit  $\beta$ -Naphtholdisulphosäure verbinden lasse, wobei er denselben schön blauen, aber sehr unbeständigen Farbstoff



erhielt, welcher ganz kürzlich auch von Nietzki<sup>1)</sup> erwähnt worden ist.

#### 154. Albert Maassen: Zur Kenntniss der Amidokresole.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 14. März.)

Vor einiger Zeit hat Wallach gezeigt, dass beim Acetyliren des Metatolylendiamins die Acetylgruppe in die Parastellung zur Methylgruppe tritt, und dass man durch diese Acetylverbindung hierdurch zu einem neuen Amidokresol vom Schmelzpunkt 159—161° kommt,

welches isomer mit dem aus dem Nitrotoluidin  $\text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3 \ 1 \\ \text{NO}_2 \ 2 \\ \text{NH}_2 \ 4 \end{array} \right.$  ge-

wonnenen  $\text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3 \ 1 \\ \text{NH}_2 \ 2 \\ \text{OH} \ 4 \end{array} \right.$  ist.

Da das letztere nicht gut völlig rein erhalten werden kann und leicht einen wechselnden Schmelzpunkt zeigt, so schien es angebracht die Verschiedenheit der auf verschiedenem Wege gewonnenen Amidokresole noch sicherer zu erweisen, und Hr. Prof. Wallach veranlasste mich in Folge dessen folgende Versuche anzustellen.

In der von Wallach beschriebenen Weise wurde aus dem Nitrotoluidin das freie Amidokresol dargestellt, und sein Schmelzpunkt, je nach der Art der Darstellung und Reinigung, zu 136 bis zu 148—150° gefunden. Dies Amidokresol wurde mit Essigsäureanhydrid gekocht. Man gelangt dabei je nach der Dauer der Einwirkung zu verschiedenen

1) Diese Berichte XVII, 344.

Produkten. Kocht man nur sehr kurze Zeit, so erhält man einen beim Erkalten sofort erstarrenden Körper, der in Natronlauge löslich, und nach dem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol constant bei  $177 - 178^{\circ}$  schmilzt. Lässt man dagegen das Essigsäureanhydrid 2—3 Stunden einwirken, so resultirt ein dunkelgelbes Oel, welches in Wasser gegossen selbst nach längerer Zeit nicht krystallinisch wird. Erwärmt man dieses Oel gelinde mit verdünnter Natronlauge, so geht es allmählich in Lösung und lässt diese Lösung auf Zusatz einer Säure einen krystallinischen Körper ausfallen, der mehrmals aus wässrigem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt einen Schmelzpunkt von  $178^{\circ}$  zeigt und somit identisch mit dem direkt erhaltenen Produkt ist. Die Analyse der Verbindung ergab, dass ein Monoacetylamidokresol vorlag.

	Gefunden	Berechnet
C	65.43	65.45 pCt.
H	6.72	6.6 »

Die Löslichkeit dieses Acetylamidokresols in wässrigem Alkali und seine Ausfällbarkeit aus alkalischer Lösung durch Säuren beweist, dass die Acetgruppe im Amidorest steht. Ein entsprechendes Monoacetamidokresol erhielt Wallach aus dem Metatoluyldiamin, dasselbe schmilzt aber bei  $224 - 225^{\circ}$ . Die beiden Verbindungen sind also isomer.

Um jeden Irrthum auszuschliessen, wurde das bei  $224 - 225^{\circ}$  schmelzende Acetamidokresol auch noch durch direktes Acetyliren des bei  $159 - 161^{\circ}$  schmelzenden Amidokresols zu gewinnen gesucht. Nach 2—3 stündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde das erhaltene Oel mit wässrigem Alkali behandelt, dann mit Säure versetzt, und die abgeschiedene krystallinische Verbindung aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Die Krystalle schmolzen bei  $224 - 225^{\circ}$ , und stimmte die Analyse auf Monoacetylamidokresol:

	Gefunden	Berechnet
C	65.27	65.45 pCt.
H	7.06	6.66 »

Wie schon vorher angeführt, resultiren bei längerer Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die freien Amidokresole ölartige Produkte. Bei den Versuchen, aus diesen krystallinische Verbindungen zu gewinnen, zeigte es sich, dass das Oel, welches das Amidokresol aus Nitrotoluidin giebt, nur schwierig zum Krystallisiren zu bringen ist. Am besten gelangt man noch durch öfteres Hinzufügen von Alkohol oder auch wohl durch mehrwöchentliches Stehenlassen über Natronkalk im Vacuum zu Krystallen, die nach dem Umkrystallisiren bei

128—129° schmelzen und deren Analyse ergibt, dass ein Diacetylamidokresol vorliegt.

	Gefunden	Berechnet
C	63.57	63.76 pCt.
H	6.51	6.28 »

Aus dem isomeren Amidokresol (Schmp. 159—161°) erhaltenen Oele konnten Krystalle vom Schmp. 137—138° gewonnen werden und gab hier die Analyse ebenfalls für Diacetylverbindung stimmende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	63.89	63.76 pCt.
H	6.70	6.28 »

Durch Behandlung der so erhaltenen Diacetamidokresole mit wässrigem Alkali gelangte man wieder zu den entsprechenden Monoacetylamidokresolen. —

Um den Schmelzpunkt des Amidokresols aus Nitrotoluidin sicherer stellen zu können, wurde versucht die Verbindung aus dem ganz reinen Acetylderivat zurück zu gewinnen. Zu dem Zweck wurde die bei 178° schmelzende Monoacetverbindung durch viertelstündiges Kochen mit der zehnfachen Menge 25 procentiger Salzsäure in das salzsaure Amidokresol verwandelt und aus diesem mit Kaliumbicarbonat das freie Amidokresol dargestellt. Nach dem Sublimiren schmolz letzteres constant bei 144.5° und seine Reinheit zeigte sich auch darin, dass es in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak versetzt beim Stehen an der Luft keine Blaufärbung mehr gab.

Durch diese Versuche ist die Richtigkeit der von Wallach gemachten Angaben über die Verschiedenheit der Amidokresole aus Nitrotoluidin aus Acettolylendiamin erwiesen. Eine neue Bestätigung haben dieselben auch durch eine soeben veröffentlichte Arbeit von Nölting und Collin erhalten (17, 268), welche aus nitrirtem Orthotoluidin ein Amidokresol  $C_6H_3$   $\begin{matrix} \text{CH}_3 & 1 \\ \text{OH} & 2 \\ \text{NH}_2 & 4 \end{matrix}$  erhielten, das mit dem von Wallach zuerst erhaltenen identisch ist.

Bonn, den 10. März 1884.