

Blättchen und ging bei der Digestion mit rauchender Salzsäure bei 200—220° in Phenylchinolin über.

Das Zimmtaldehydanilid ist abweichend von den Anilidverbindungen anderer Aldehyde durch eine bemerkenswerthe Beständigkeit gegen Säuren ausgezeichnet. Bei dem Kochen mit Säuren in wässriger Lösung werden nur sehr geringe Antheile desselben zu Anilin und Zimmtaldehyd zersetzt. Das Zimmtaldehydanilid löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in concentrirten Säuren, ohne Zersetzung zu erleiden. Auf Zusatz von Wasser werden aus diesen Auflösungen die betreffenden Salze desselben gefällt, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können.

Das chlorwasserstoffsäure, salpetersäure und schwefelsäure Salz krystallisiren in schönen gelben Nadeln.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 149°, das Sulfat bei 157°. Aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrats wird durch Platinchlorid eine schön krystallisirte, nach der Formel: $(C_{15}H_{13}N, HCl)_2 PtCl_4$ zusammengesetzte Doppelverbindungen gefällt.

Platinbestimmung:

	Berechnet	Gefunden	
Pt	23.89	23.49	23.72 pCt.

Die Zusammensetzung des schwefelsauren Salzes entspricht der Formel: $(C_{15}H_{13}N)H_2SO_4$.

Schwefelsäurebestimmung:

	Berechnet	Gefunden
H ₂ SO ₄	32.13	31.89 pCt.

485. A. Baessler: Ueber einige Derivate des Dimethylhydrochinons.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXIV; eingegangen am 15. August.]

Bereits vor längerer Zeit hat Hr. Prof. Tiemann mich veranlasst, Versuche anzustellen, um, von Dimethylhydrochinon ausgehend, zu dem damals noch unbekanntem, durch die Theorie angezeigten, dritten, mit Pyrogallussäure und Phloroglucin isomeren Trioxybenzol zu gelangen. Verschiedene Umstände haben mich gezwungen, diese Untersuchung mehrfach zu unterbrechen. Trotzdem ich die Versuchsbedingungen in mannichfaltigster Weise modificirt habe, ist es mir nicht gelungen, das angestrebte Ziel zu erreichen. Das gesuchte Trioxybenzol, das Oxyhydrochinon, ist inzwischen auf anderem Wege,

durch Schmelzen von Hydrochinon mit Natronhydrat, von L. Barth und H. Schreder¹⁾ dargestellt worden. Das Studium der Umwandlungsproducte des Dimethylhydrochinons hat zu ähnlichen Ergebnissen geführt, wie sie R. Nietzki bei der Untersuchung des Diäthylhydrochinons erhalten und schon vor einiger Zeit veröffentlicht hat.²⁾ Die Methylverbindungen der Phenole und ihrer Abkömmlinge dürfen, weil sie vielfach natürlich vorkommen, resp. in naher Beziehung zu natürlich vorkommenden Substanzen stehen, immerhin einiges Interesse beanspruchen. Dieser Umstand zumal bestimmt mich, die Resultate meiner Versuche ebenfalls zu veröffentlichen.

Die Nitroderivate des Dimethylhydrochinons sind schon von Habermann³⁾ näher beschrieben worden; ebenso hat Mühlhauser⁴⁾ aus dem Mononitrodimethylhydrochinon mittelst Reduction durch Zinn und Salzsäure das Amidodimethylhydrochinon dargestellt. Viel besser ist die Reduction des Nitrodimethylhydrochinons durch Natriumamalgam zu bewerkstelligen.

Lässt man auf eine mit Essigsäure angesäuerte alkoholische Lösung von Mononitrodimethylhydrochinon Natriumamalgam einwirken, so entstehen Azodimethylhydrochinon und Amidodimethylhydrochinon in Verbindung mit geringen Mengen von Hydrazodimethylhydrochinon.

Will man vorwiegend das Amidodimethylhydrochinon darstellen, so hat man dafür Sorge zu tragen, dass die Lösung lange Zeit sauer bleibt. Soll hingegen nur das Azodimethylhydrochinon erhalten werden, so lässt man das Natriumamalgam auf eine mit einigen Tropfen Ammoniak versetzte alkoholische Lösung des Mononitrodimethylhydrochinons einwirken.

Amidodimethylhydrochinon, $C_6H_3(OCH_3)_2.NH_2$.

Zu einer mit Essigsäure angesäuerten alkoholischen Lösung von Mononitrodimethylhydrochinon fügt man nach und nach in kleinen Mengen Natriumamalgam. Es tritt Gas- und Wärmeentwicklung ein, und die anfangs hellgelbe Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun, worauf sie sich trübt. Man lässt das Natriumamalgam so lange einwirken, bis sich an den Wänden des Gefäßes rothe Nadeln absetzen und die wieder heller gewordene Flüssigkeit sich auf weiteren Zusatz von Natriumamalgam nicht mehr trübt. Man verdunstet den Alkohol, fügt Wasser hinzu und schüttelt mit Aether aus. Nach dem Verdunsten desselben bleibt ein Gemenge von gelben und rothen Krystallen

¹⁾ Wiener Monatshefte für Chemie IV, 176.

²⁾ Liebig's Annalen CCXV, 125.

³⁾ Diese Berichte II, 1034—1039.

⁴⁾ Liebig's Annalen CCVII, 254.

zurück, welches man mehrmals mit stark verdünntem Alkohol auskocht. Der Rückstand besteht aus Azodimethylhydrochinon, vermengt mit geringen Mengen Hydrazodimethylhydrochinon. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten schöne Blättchen ab, die aus noch unangegriffenem Mononitrodimethylhydrochinon und aus Amidodimethylhydrochinon bestehen. Man trennt die beiden Körper, indem man sie mit gelinde erwärmtem Wasser übergiesst und Salzsäure unter sorgfältiger Vermeidung eines Ueberschusses hinzufügt. Es bildet sich sogleich salzsaures Amidodimethylhydrochinon, welches in Lösung geht, während der Nitrokörper unangegriffen zurückbleibt. Aus der salzsauren Lösung fällt die Amidobase auf Zusatz von Kalihydrat in schönen, weissen Flocken, die sich jedoch in Berührung mit Luft schnell bräunen. Man saugt sie daher rasch über Asbest ab und krystallisirt sie aus warmem Wasser um, wobei man die Base in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen erhält. Die Substanz ist sehr leicht veränderlich, verfärbt sich an der Oberfläche selbst bei sorgfältigem Aufbewahren in einer Stöpselflasche nach einiger Zeit. Im luftverdünnten Raume aufbewahrt, wird sie erst graugrün und zerfällt dann zu einer schwarzen Masse. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt die Verbindung sich sofort, ebenso theilweise bei dem Eindampfen ihrer wässerigen Lösung.

Das Amidodimethylhydrochinon schmilzt bei 81—82°. Es ist schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser, desgleichen auch in Alkohol, Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff. In warmem Alkohol oder Benzol gelöst, fällt die Base beim Erkalten in braunen Krystallen aus, welche aber nicht den perlmutterähnlichen Glanz der aus Wasser umkrystallisirten Substanz besitzen. Aus Ligroïn erhält man dagegen den Körper in ganz weissen, silberglänzenden Schuppen, die jedoch in dickeren Schichten ebenfalls einen bräunlichen Schimmer zeigen.

Das salzsaure Salz der Base krystallisirt in schönen, weissen Nadeln, die an der Luft verwittern.

Das Platindoppelsalz fällt zwar als schöner, brauner Niederschlag aus, zersetzt sich jedoch vollständig schon beim Abfiltriren.

In der wässerigen Lösung zeigt das Amidodimethylhydrochinon folgende Reactionen:

Kupfersulfat erzeugt zwar keinen Niederschlag, ruft aber eine starke Verfärbung der Lösung nach grünschwarz hervor; Quecksilberchlorid bewirkt einen weisslichgelben Niederschlag, der in Wasser nur sehr schwer löslich ist; Silberlösung wird reducirt und giebt einen Silberspiegel. Eisenchlorid scheidet beim Erwärmen grünliche Blättchen von starkem Metallglanz ab, welche sich in Wasser mit rother Farbe lösen. In Salzsäure gelöst, fallen sie durch Kalihydrat als schwarze Flocken aus.

Die Elementaranalyse des Amidodimethylhydrochinons ergab folgende Zahlen:

	Theorie	Versuch		pCt.
		I.	II.	
C	62.75	62.32	62.73	
H	7.19	7.27	7.28	»

Acetamidodimethylhydrochinon,
 $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot NH \cdot COCH_3$.

Versetzt man Amidodimethylhydrochinon mit Essigsäureanhydrid, so löst es sich unter heftiger Reaction und starker Verfärbung auf. Kocht man die Lösung einige Zeit und fügt dann unter fortwährendem Umrühren tropfenweise Wasser hinzu, so wird das Acetamidodimethylhydrochinon als ein brauner Niederschlag gefällt. Bei dem Umkrystallisiren scheidet sich die Substanz aus Alkohol in bräunlichen, aus Wasser in weissen, silberglänzenden Schuppen ab.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch			pCt.
		I.	II.	III.	
C	61.52	60.96	61.01	—	
H	6.66	6.92	6.98	—	»
N	7.17	—	—	7.87	»

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 91°. Derselbe ist in Wasser, Alkohol, Benzol, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich.

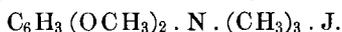
Nitracetamidodimethylhydrochinon,
 $C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_2 \cdot NH \cdot COCH_3$.

Versetzt man eine gesättigte, wässrige Lösung des Acetamidodimethylhydrochinons tropfenweise mit rauchender Salpetersäure, so verfärbt die Lösung sich sogleich bis tiefdunkelbraun; nach und nach wird die Flüssigkeit jedoch wieder heller, und es scheidet sich dabei ein Nitrokörper als ein gelber Niederschlag ab, dessen Menge sich bei Zusatz von Wasser vermehrt. Aus warmem Wasser umkrystallisirt, fällt er in schönen, gelben Flocken aus, welche sich beim Abfiltriren zu einer schleimigen Masse zusammenziehen. In Alkohol löst die Substanz sich mit hellrother, in Benzol mit dunkelrother Farbe. Aus einer in der Wärme gesättigten Lösung in Benzol krystallisirt der Körper beim Erkalten in warzenförmig gruppirten Nadeln, die bei 164° schmelzen.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen mit den von der Formel eines Mononitroacetamidodimethylhydrochinons $C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_2 \cdot NH \cdot COCH_3$ verlangten Werthen überein.

	Theorie	Versuch		pCt.
		I.	II.	
C	50.00	50.14	—	
H	5.00	5.34	—	»
N	11.67	—	11.92	»

Dimethylhydrochinontrimethylammoniumjodid,



Jodmethyl greift das Amidodimethylhydrochinon weder in der Kälte noch unter den beim Methyliren gewöhnlich angewandten Bedingungen an. Ein günstiges Resultat erzielt man jedoch, wenn man folgende Methode befolgt. Man erhitzt 1g Dimethylhydrochinon und 1g Jodmethyl in Gegenwart von wenig Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohr 5 Stunden lang auf 150°, verdunstet hierauf den Methylalkohol, befreit die in einer dunklen, harzigen Masse zurückbleibenden weissen Nadeln von letzterer durch vorsichtiges Waschen mit absolutem Alkohol und nimmt sie dann in Wasser auf. Nach dem Eindampfen der Flüssigkeit erhält man beim Erkalten das Dimethylhydrochinontrimethylammoniumjodid als schöne, weisse, krystallinische Nadeln, welche bei 202° schmelzen, leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, schwer löslich in absolutem Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin sind.

Die Analyse ergab:

	Theorie	Versuch		
		I.	II.	
C	40.87	40.54	—	pCt.
H	5.57	5.96	—	»
J	39.32	—	39.27	»

Dimethylhydrochinontrimethylammoniumhydroxyd,



Behandelt man das Dimethylhydrochinontrimethylammoniumjodid mit Silberoxyd in Gegenwart von Wasser, so erhält man eine stark alkalische Flüssigkeit. Beim Verdunsten derselben im luftverdünnten Raume schießt das Dimethylhydrochinontrimethylammoniumhydroxyd in wasserhellen, in Wasser ungemein löslichen Nadeln an.

Das Chlorid $C_6H_3(OCH_3)_2 N(CH_3)_3 Cl$ krystallisirt ebenfalls in weissen, in Wasser leicht löslichen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 172° liegt.

Versetzt man die salzsaure Lösung mit Platinchlorid, so fällt das Platindoppelsalz als schöner gelber, krystallinischer Körper.

Die Platinbestimmung in dem bei 100° C. getrockneten Salz ergab das nachstehende Resultat:

	Berechnet für	Gefunden
	$[C_6H_3(OCH_3)_2 N(CH_3)_3 Cl]_2 PtCl_4$	
Pt	24.60	24.53 pCt.

Phenylthioharnstoffabkömmling des Amidodimethylhydrochinons, $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 (\text{OCH}_3)_2 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$

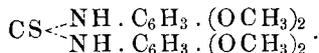
Fügt man zu einer gelinde erwärmten alkoholischen Lösung von Amidodimethylhydrochinon Phenylsenföl im Ueberschuss, so scheidet sich nach mehrstündigem Stehen der Dimethylhydrochinonphenylthioharnstoff als weisser Niederschlag ab. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man ihn in weissen, mikroskopischen Nadeln, welche bei 137^0 schmelzen; sie sind leicht löslich in warmem Benzol und warmem Alkohol, schwerer löslich in verdünntem Alkohol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

In Salzsäure gelöst, fällt der Harnstoff auf Zusatz von Alkalien wieder aus. Mit Salpetersäure erwärmt verharzt er sofort. In verdünnter Schwefelsäure löst er sich auch in der Wärme nur sehr schwer, leicht dagegen in concentrirter Schwefelsäure und fällt aus dieser Lösung beim Verdünnen mit Wasser sogleich wieder aus.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Theorie	Versuch			
		I.	II.	III.	
C	62.50	62.75	62.31	—	pCt.
H	5.56	5.98	5.65	—	»
N	9.72	—	—	10.06	»

Thioharnstoffderivat des Amidodimethylhydrochinons,

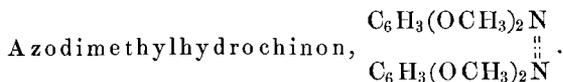


Man digerirt äquivalente Mengen von Amidodimethylhydrochinon und Kalihydrat in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff mehrere Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, giesst die Lösung in mit Salzsäure versetztes Wasser, verdampft den Alkohol und filtrirt warm. Es bleibt ein dunkles Oel zurück, welches beim Erkalten zu einer klebrigen Masse erstarrt. Kocht man diese mit stark verdünntem Alkohol aus, so scheidet sich aus dem Filtrat beim Erkalten der Thioharnstoff als flockiger Niederschlag ab. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man ihn in weissen, mikroskopischen Nadeln. Er schmilzt bei 109^0 , ist leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol, Chloroform, weniger in kaltem Alkohol, schwer löslich in Ligroin, fast unlöslich in Wasser.

Gegen Säuren und Alkalien verhält er sich genau so wie das vorher beschriebene Phenylthioharnstoffderivat.

Durch die Analyse wurde die obige Formel bestätigt:

	Theorie	Versuch		
		I.	II.	III.
C	58.62	58.17	58.30	— pCt.
H	5.75	6.19	5.99	— »
N	8.05	—	—	8.50 »



Das Azodimethylhydrochinon wurde nach zweierlei Methoden dargestellt, die beide gleich gute Resultate gaben:

1. Zu einer mit einigen Tropfen alkoholischen Ammoniaks versetzten und gelinde erwärmten alkoholischen Lösung von Nitrodimethylhydrochinon fügt man nach und nach in kleinen Mengen Natriumamalgam. Es findet sogleich eine heftige Einwirkung statt, die Flüssigkeit verfärbt sich bis tief dunkelbraun und trübt sich darauf. Man lässt das Natriumamalgam so lange einwirken, bis sich beim Erkalten schöne rothe Nadeln aus der Flüssigkeit absetzen und die hell gewordene Flüssigkeit sich auf Zusatz von weiterem Natriumamalgam nicht mehr trübt. Man verdunstet den Alkohol, fügt Wasser hinzu und schüttelt mit Aether aus. Nach dem Verdunsten des letzteren kocht man den Rückstand, um unangegriffenes Nitrodimethylhydrochinon zu entfernen, mit stark verdünntem Alkohol aus. Es bleiben schöne rothe Krystalle zurück, vermengt mit einem weissen Körper, welcher an der Luft bald eine röthlichbraune Färbung annimmt und unzweifelhaft Hydrazodimethylhydrochinon ist. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure löst sich das Hydrazodimethylhydrochinon vollständig, und man erhält nunmehr die rothen Krystalle des Azodimethylhydrochinons ziemlich rein. Aus Alkohol umkrystallisirt, schießt die Verbindung in schönen, rothen Nadeln an, die bei 140° schmelzen.

2. Nach Analogie der Darstellung des Azobenzols werden gleiche Mengen von Nitrodimethylhydrochinon und Aetzkali in 8 Theilen starken Alkohols gelöst. In die sich schnell verfärbende Lösung trägt man nach und nach Zinkstaub in kleinen Mengen ein, bis die Flüssigkeit, nachdem man sie zum Sieden erhitzt, farblos wird. Nachdem man heiss filtrirt hat, wobei sich die Lösung durch Oxydation an der Luft wieder röthet, krystallisirt schon beim Erkalten ein Theil der neu gebildeten Substanz aus. Man lässt den Alkohol verdunsten, fügt Wasser hinzu und schüttelt mit Aether aus. Bei dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein Gemenge von Nitrodimethylhydrochinon, Azo-

dimethylhydrochinon und Hydrazodimethylhydrochinon zurück, welches auf die früher angegebene Weise getrennt wird.

Das Azodimethylhydrochinon löst sich mit Leichtigkeit in absolutem Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Anilin, schwerer in Ligroin und verdünntem Alkohol, fast gar nicht in Wasser.

Mit concentrirter Salzsäure versetzt, löst sich das Azodimethylhydrochinon mit dunkelblauer Farbe, fällt bei dem Verdünnen der sauren Lösung mit Wasser jedoch unverändert wieder aus. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich anfangs mit violetter Farbe; lässt man die Lösung längere Zeit stehen, so bläut sie sich, bis sie unter theilweiser Zersetzung der Substanz endlich eine grüne Farbe annimmt. Fügt man, so lange die Lösung noch die violette Farbe zeigt, Wasser hinzu, so fällt der Azokörper unverändert wieder aus.

Die Analyse ergab:

	Theorie	Versuch			
		I.	II.	III.	IV.
C	63.58	63.58	63.51	—	— pCt.
H	5.96	6.49	6.12	—	— »
N	9.27	—	—	9.83	9.61 »

Dibromazodimethylhydrochinon,
 $C_{16}H_{16}Br_2N_2O_4$.

Löst man Azodimethylhydrochinon in möglichst wenig gelinde erwärmtem, absolutem Alkohol und fügt tropfenweise eine sehr concentrirte Lösung von Brom in Alkohol hinzu, so tritt sogleich eine starke Verfärbung der Flüssigkeit von roth nach schmutzigrün ein, worauf das Dibromazodimethylhydrochinon als rothe krystallinische Masse ausfällt.

Es schmilzt bei 220° , löst sich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, schwerer in Ligroin, nur sehr schwer in Alkohol, und fast garnicht in Wasser.

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, löst es sich mit dunkelvioletter Farbe, Wasser fällt aus dieser Lösung die unveränderte Substanz.

Eine Bestimmung des Broms in der Verbindung führte zu folgendem Werthe:

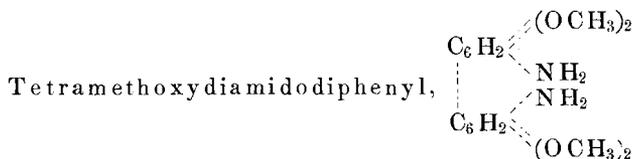
	Berechnet	Gefunden.
Br	34.63	34.64 pCt.



Der bei der Darstellung des Azodimethylhydrochinons als Nebenprodukt erhaltene weisse Körper ist jedenfalls Hydrazodimethylhydrochinon. Gegen die gewöhnlichen Lösungsmittel verhält dasselbe sich ebenso wie der Azokörper und ist von diesem nur durch Säuren zu trennen, wobei das Hydrazodimethylhydrochinon sich sogleich in eine Diphenylverbindung umsetzt. Gerade diese den Hydrazokörpern eigenthümliche Umlagerung spricht für obige Annahme, ebenso die folgende Beobachtung: Bei der angegebenen zweiten Darstellung des Azodimethylhydrochinons erhielt ich zuerst eine farblose, alkoholische Flüssigkeit, welche sich an der Luft durch Oxydation schnell röthete. Nun zeigt aber eine alkoholische Lösung des Azokörpers stets eine intensiv dunkelrothe Farbe. In der zunächst entstehenden farblosen Lösung ist daher Hydrazodimethylhydrochinon enthalten, welches durch den Sauerstoff der Luft alsbald zu der Azoverbindung oxydirt wird.

Auch beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische mit Ammoniak versetzte Lösung des Azodimethylhydrochinonschied sich, während die dunkelrothe Flüssigkeit hellbraun wurde, jener weisse Körper ab. Sobald jedoch das Einleiten unterbrochen wurde und ich den ausgeschiedenen Körper von der Flüssigkeit zu trennen suchte, nahm dieselbe die ursprüngliche Farbe wieder an und ich erhielt fast nur Azodimethylhydrochinon zurück.

Dies Alles zeigt, dass wir es hier mit einem Hydrazokörper zu thun haben, der sich in alkoholischer Lösung ungemein leicht zu dem Azokörper oxydirt.



Anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man die farblose Lösung des Hydrazodimethylhydrochinons, ehe sie sich verfärbt hat, mit concentrirter Salzsäure versetzt. Es krystallisirt dann bei dem Eindampfen der Flüssigkeit das Chlorhydrat des Tetramethoxydiamidodiphenyls in kleinen weissen Nadeln aus. Man löst dieselben in Wasser und fällt durch Alkalien das Tetramethoxydiamidodiphenyl. Dasselbe wird so in hellgelben oder röthlichen, seidglänzenden, filzigen, in der alkalischen Flüssigkeit sich schnell verfärbenden Nadeln erhalten. Wenn man die Verbindung jedoch in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure löst, die wässrige Lösung des salzsauren Salzes in gelinder

Wärme mit fein gepulverter Thierkohle digerirt, filtrirt und dann Ammoniak hinzugefügt, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem schneeweissen Krystallbrei.

Das Azodimethylhydrochinon kann auch direct in die Diphenylverbindung übergeführt werden. Ich benutzte hierzu eine von A. Müller ¹⁾ angegebene Methode. 10 g der Azoverbindung werden mit 100 g Alkohol übergossen und hierzu 100 ccm einer stark sauren Lösung von Zinnchlorür (200 g Zinn in 1 L concentrirter Salzsäure) und einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure gefügt. Nach heftigem Umschütteln lässt man das Ganze mehrere Stunden lang stehen, bis die anfangs stark verfärbte und heiss gewordene Flüssigkeit wieder hell geworden und vollständig erkaltet ist. Man setzt Wasser und etwas Salzsäure hinzu und erhält nunmehr eine vollständig klare Lösung, aus der man die Base mittelst Natronlauge abscheidet. Man hat das Fällungsmittel im Ueberschuss anzuwenden, um die zunächst ebenfalls gefällten Hydrate des Zinns wieder zu lösen.

Das Tetramethoxydiamidodiphenyl schmilzt bei 210°. Es ist leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, heissem Benzol und siedendem Alkohol, nur schwer in Ligroin und Wasser.

Das salzsaure Tetramethoxydiamidodiphenyl $C_{16}H_{20}N_2O_4 \cdot 2HCl$ krystallisirt in kleinen, weissen, sternförmig gruppirten Nadeln, löst sich sehr leicht in Wasser und fast gar nicht in concentrirter Salzsäure.

Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, so fällt das Platindoppelsalz, $(C_{16}H_{20}N_2O_4 \cdot 2HCl)PtCl_4$, als schöner, gelber Niederschlag aus, der sich an der Luft schnell bräunt.

Die Elementaranalyse des Tetramethoxydiamidodiphenyls gab folgende Zahlen:

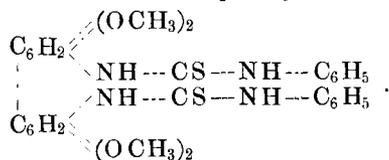
	Theorie	Versuch		
		I.	II.	
C	63.16	63.36	—	pCt.
H	6.58	6.86	—	»
N	9.21	—	9.40	»

Eine Platinbestimmung in dem bei 100° getrockneten Platindoppelsalz lieferte das nachstehende Ergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Pt	27.55	27.43 pCt.

¹⁾ A. Müller: Ueber die moleculare Umlagerung der Hydrazoverbindungen unter dem Einfluss von Mineralsäuren. Inaugural-Dissertation. Hamburg bei J. H. Meyer.

Phenylthioharnstoffabkömmling des Tetramethoxy-
diamidodiphenyls,



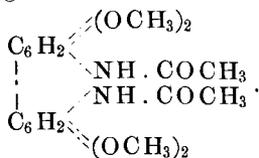
Man löst Tetramethoxydiamidodiphenyl in gelinde erwärmtem Alkohol, setzt Phenylsenföl im Ueberschuss hinzu und erhält das Gemisch einige Zeit bei einer Temperatur von ca. 60°. Beim Erkalten fällt der Phenylthioharnstoffabkömmling des Tetramethoxydiamidodiphenyls in weissen Flocken aus, welche in heissem Alkohol und Benzol löslich, in Ligroin und Wasser fast unlöslich sind.

Der obige Thioharnstoff schmilzt bei 184°, löst sich in verdünnter Schwefelsäure in der Wärme, in concentrirter schon in der Kälte und fällt bei dem Verdünnen dieser Lösung mit Wasser unverändert wieder aus. In Salzsäure löst sich der Körper nur schwer, mit Salpetersäure verharzt er.

Die Analyse ergab:

	Theorie	I.	II.	III.	
C	62.72	62.39	—	—	pCt.
H	5.23	5.69	—	—	»
N	9.75	—	9.63	—	»
S	11.15	—	—	11.18	»

Diacetylabbkömmling des Tetramethoxydiamidodiphenyls,



Tetramethoxydiamidodiphenyl löst sich bei gelindem Erwärmen in Essigsäureanhydrid mit dunkler Farbe auf. Kocht man die Lösung, so scheidet sich beim Erkalten ein dunkelbrauner krystallinischer Körper ab; tropfenweises Zusetzen von Wasser und fortwährendes Umrühren der Flüssigkeit begünstigt die Abscheidung. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird die Verbindung in weissen Nadeln erhalten, welche bei 251° schmelzen.

Die Elementaranalyse ergab Werthe, die mit den für das Diacetyl-tetramethoxydiamidodiphenyl berechneten übereinstimmen.

	Theorie		Versuch			
	Monoacet- verbindung	Diacet- verbindung	I.	II.	III.	IV.
C	62.43	61.86	62.04	61.82	—	— pCt.
H	6.36	6.18	6.67	6.48	—	— »
N	8.09	7.22	—	—	7.62	7.24 »

Die beschriebene Acetverbindung löst sich leicht in warmem Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und nur sehr schwer in Ligroin und Wasser.

Alle Versuche, die Amidogruppe in dem Amidodimethylhydrochinon durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, sind gescheitert und ebenso wenig ist eine Substitution einer oder beider Amidogruppen im Tetramethoxydiamidodiphenyl durch den Wasserrest resp. Wasserreste gelungen.

486. H. v. Pechmann und J. B. Cohen: Ueber die Verbindungen der Phenole mit Acetessigäther.

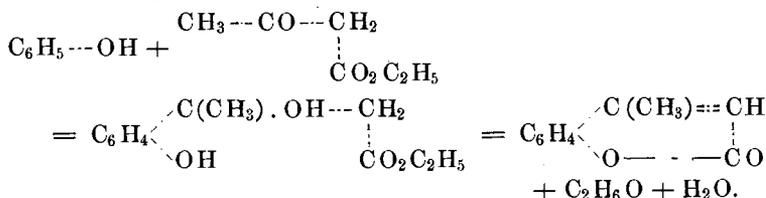
Das β -Methylumbelliferon.

[Zweite Mittheilung.]

[Aus dem chem. Laboratorium der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einiger Zeit beschrieben v. Pechmann und Duisberg ¹⁾ eine Reihe von Substanzen, welche sie durch Vereinigung von Phenolen mit Acetessigäther oder einfach substituirten Derivaten desselben in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure erhalten hatten. Sie betrachteten diese Verbindungen als in der Seitenkette substituirte Cumarine oder Oxycumarine und stellten folgende Gleichungen für ihre Bildungsweise auf:



¹⁾ Diese Berichte XVI, 2119.