

digem Umschütteln solange eine gut gekühlte Natriumnitritlösung hinzu gab, bis keine Fällung mehr entstand. Diese Verbindung zeichnet sich vor der analogen  $\alpha$ -Verbindung durch grössere Beständigkeit aus und lässt sich aus verdünntem Weingeist oder Methylalkohol in röthlich gefärbten Blättchen, deren Zersetzungspunkt bei 125—126° C. liegt, umkrystallisiren.

Die weiteren Ergebnisse dieser Untersuchung, insbesondere die Reduction der Nitroverbindungen zu Hydrazinen etc. sollen einer späteren Mittheilung vorbehalten sein.

Wien, im August 1889.

#### 496. J. Bechhold: Umwandlung von Benzolazoresorcinäthern in Oxyhydrochinonderivate.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium No. DCCXXXVII.]

(Eingegangen am 30. Juli.)

Um zu Derivaten des Oxyhydrochinons zu gelangen, habe ich, auf Veranlassung von Hrn. Dr. W. Will, den Dimethyläther des Benzolazoresorcins als Ausgangspunkt dargestellt.

Es war zu erwarten, dass dieser Körper bei der Reduction den Dimethyläther des *p*-Amidoresorcins liefere und dieses sich durch Oxydation in das Methoxychinon überführen lassen werde. — Aus dem Methoxychinon werden durch Reductionsmittel leicht Derivate des Oxyhydrochinons erhalten<sup>1)</sup>.

Das Benzolazoresorcin, dessen Darstellung von Will und Pukall<sup>2)</sup>, später von Kostanecki<sup>3)</sup> beschrieben ist, besteht zum grössten Theil aus der Paraverbindung  $C_6H_3(OH)(OH)\overset{1}{N} = NC_6H_5$ . — Doch kommt daneben eine kleine Menge eines Isomeren vor, welches nach den genannten Autoren als die Orthoverbindung anzusehen ist<sup>4)</sup>.

Um den Dimethyläther des *p*-Benzolazoresorcins zu erhalten, muss man den Farbstoff von seinem Isomeren befreien, da die entsprechenden Dimethyläther sich nicht, wie dies bei den Diäthyläthern der Fall ist, durch fractionirte Krystallisation trennen lassen. — Zur Trennung der Isomeren wurde die von Will und Pukall angegebene Methode benutzt<sup>4)</sup>.

1) Schweitzer, Inaugural-Dissertation, Berlin 1888.

2) Diese Berichte XX, 1121.

3) Diese Berichte XXI, 3119.

4) Diese Berichte XX, 1122.

Methylirung des *p*-Benzolazoresorcins.

100 g des von Disazoverbindungen befreiten Farbstoffs wurden in möglichst wenig absolutem kochendem Alkohol gelöst und eine heisse Lösung von 60 g Kali in absolutem Alkohol zugegeben. Beim Erkalten erstarrt die Masse und wird abgesaugt. — Den Rückstand trocknet man, körnt ihn und bringt ihn mit so viel Methylalkohol zusammen, dass ein Brei entsteht. Dieser wird mit 125 g Jodmethyl versetzt und bei 60—70° am Rückflusskühler 6 Stunden gekocht. — Nach 12 Stunden erfüllt eine krystallinische Masse den Kolben; sie wird abgesaugt, getrocknet und mit Wasser von Jodkali befreit. Es lohnt nicht die Mutterlauge weiter zu verarbeiten, da sie meist schmierige Theile enthält.

*p*-Benzolazoresorcimonomethyläther,  
 $C_6H_3(OH)(OCH_3)N = NC_6H_5$ .

Das Reactionsproduct erhält man durch Umkrystallisiren aus Alkohol in rothgelben Blättchen. — Es ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht, in Wasser nicht löslich. Verdünntes Alkali nimmt es mit rothgelber Farbe auf; dieser Lösung kann es mit Aether entzogen werden.

Schmelzpunkt 115—116°.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O_2$
C	67.96	68.42 pCt.
H	5.69	5.26 »
N	12.49	12.28 »

Der Monomethyläther löst sich auch in concentrirter Schwefelsäure; bei Zusatz von Wasser scheidet sich ein gelbes Pulver ab. Beim Erwärmen löst er sich in Essigsäureanhydrid und krystallisirt daraus unverändert aus.

Um ein Acetylderivat zu erhalten wurde er einige Stunden mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad erhitzt. Es resultirten braunrothe Schmierer, die keine Neigung zur Krystallisation zeigten.

Ein isomerer *p*-Benzolazoresorcimonomethyläther konnte nicht isolirt werden.

*p*-Benzolazoresorcindimethyläther,  $C_6H_3(OCH_3)_2N = NC_6H_5$ .

10 g des Monomethyläthers werden in möglichst wenig Methylalkohol in der Wärme gelöst, dazu 3 g Kali gesetzt, bis zur vollkommenen Lösung weiter erwärmt und das Ganze mit 8 g Jodmethyl bei 60—70° 6 Stunden gekocht. — Nach 12 Stunden findet man den Boden mit Krystallen des Dimethyläthers bedeckt, die man absaugt, mit Wasser von Jodkali befreit und aus Alkohol umkrystallisirt. —

Nimmt man grössere Quantitäten des Monomethyläthers in Angriff, oder ist er nicht ganz rein, so erhält man Schmierer neben unverändertem Ausgangsmaterial.

Durch Umkrystallisiren erhält man den Dimethyläther in prachtvollen granatrothen Krystallen in feinvertheiltem Zustand, also durch Fällen einer alkoholischen Lösung mit Wasser ist er gelb.

Er löst sich in Alkohol und Aether, ist unlöslich in Wasser und Alkali.

	Schmelzpunkt 92°.	
	Gefunden	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
C	69.02	69.42 pCt.
H	6.16	5.78 »
N	11.69	11.57 »

Hr. Dr. Fock hatte die Liebenswürdigkeit die Krystalle zu messen. — Anbei die Resultate:

Krystallsystem: monosymmetrisch

$$a : b : c = 0.9978 : 1 : 0.6169.$$

$$\beta = 68^\circ 34'.$$

Beobachtete Formen:

$$b = \{010\} \infty \mathbb{P} \infty, \quad m = \{110\} \infty \mathbb{P}, \quad q = \{011\} \mathbb{P} \infty$$

$$\text{und } l = \{021\} 2 \mathbb{P} \infty.$$

Die glänzenden Krystalle zeigen rothbraune Färbung und sind im Durchschnitt 1—1½ mm gross. Die Flächen des Prismas und des Klinodoma q herrschen meist gleichmässig vor, während die Symmetrieebene seltener und stets kleiner erscheint. Das Klinodoma l wurde nur an einzelnen Individuen beobachtet. Die Kanten vom Prisma zum Klinodoma q sind vielfach durch äusserst schmale gerundete Flächen, wahrscheinlich den Hemipyramiden  $\{121\}$  und  $\{\bar{1}21\}$  entsprechend abgestumpft, eine Messung derselben war indessen nicht durchzuführen.

	Beobachtet	Berechnet
m : m = 110 : 110	= 72° 50'	—
q : q = 011 : 011	= 59° 44'	—
m : q = 110 : 011	= 56° 35'	—
m : q = 110 : 011	= 87° 40'	87° 41'
m : l = 110 : 021	= 50° 10'	50° 9'
m : l = 110 : 021	= 75° 10'	75° 15'

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach der Symmetrieebene.

Nähere optische Untersuchung wegen der geringen Grösse der Krystalle nicht durchzuführen.

*o*-Benzolazoresorcindimethyläther,  $C_6H_3(OCH_3)N = NC_6H_5$ .

Pukall hat in seiner Abhandlung<sup>1)</sup> gezeigt, dass bei den Isomeren seines zweifach äthylirten Farbstoffs, der Diazorest wahrscheinlich in die Orthostellung getreten ist; einen directen Beweis konnte er nicht bringen. — Auch ich fand bei der Methylierung des Benzolazoresorcins ein Isomeres, doch ebenfalls in so kleinen Quantitäten, dass keine Untersuchung behufs Ortsbestimmung ausgeführt werden konnte.

Ich habe oben angegeben, dass der von Diazoverbindungen befreite Farbstoff durch Lösen in absolutem Alkohol und Behandeln mit Kali in das Kalisalz übergeführt wird.

Das Kalisalz der Paraverbindung ist in absolutem Alkohol schwer, das des Isomeren leicht löslich. Saugt man, wie vorher beschrieben ab, so hat man im Filtrat das Kalisalz der Paraverbindung und ihres Isomeren, letzteres stark angereichert. — Man destillirt den Alkohol ab, löst den Rückstand in etwas Wasser und fällt den Farbstoff mit Salzsäure aus. — Behufs Methylierung wird er ganz so behandelt, wie vorher der reine Parafarbstoff. — Ein Monomethyläther konnte nicht gefasst werden. Das Product der zweiten Methylierung enthält die beiden Dimethyläther in ziemlich gleichen Quantitäten.

Ich hatte vorher gesagt, dass sich die beiden durch fractionirte Krystallisation nicht trennen lassen; es gilt das mit der Bedingung, dass die Paraverbindung bedeutend im Ueberschuss ist. Sind sie aber in ziemlich gleichen Quantitäten, wie hier, vorhanden, so krystallisirt das Isomere zuerst aus.

Aus Alkohol erhält man es in schönen rothgelben Nadeln, die 3 cm Länge erreichen können. Der Körper ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und Alkali. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn. Von concentrirter Salpetersäure wird er in der Kälte nicht angegriffen. (Der Paradimethyläther zerfliesst darin zu rothen Tropfen!)

Schmelzpunkt 96—97°.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}O_2N_2$
C	69.20	69.42 pCt.
H	5.94	5.78 »
N	11.53	11.57 »

Die beiden isomeren Dimethyläther haben gleiches specifisches Gewicht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1136.

Es zeigte sich bei dem Versuch, dass das Krystallgemenge der beiden durch ihr spezifisches Gewicht zu trennen ist. — Sie wurden zu dem Zweck in eine concentrirte Jodkalilösung gebracht und diese in luftverdünntem Raum längere Zeit stehen gelassen, um anhaftende Luftblasen zu entfernen. Verdünnte man die Lösung mit Wasser, so konnte ein Punkt erreicht werden, bei welchem die beiden zu gleicher Zeit flottirten.

*p*-Amidoresorcindimethyläther,  $C_6H_3(OCH_3)_2NH_2$ .

10 g *p*-Benzolazoresorcindimethyläther werden in warmem Alkohol gelöst und in eine heisse Lösung von ca. 20 g Zinnchlorür in Salzsäure gegeben. Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wird eingedunstet und die Salzsäure möglichst entfernt. — Man hat schliesslich eine schwach bräunliche Krystallmasse, die an der Luft beständig ist. Sie wird in  $\frac{1}{2}$  l Wasser aufgenommen und das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt. — Das Filtrat wird im Kohlensäurestrom so weit eingeeengt, als es ohne dass Färbung eintritt, möglich ist. — Diese concentrirte Lösung versetzt man mit festem kohlenausem Natron bis zur alkalischen Reaction. Dadurch wird Anilin und der Dimethyläther des *p*-Amidoresorcins in Freiheit gesetzt. Durch Wasserdampf wird das leichter flüchtige Anilin zuerst übergetrieben. Man erkennt das Ende der Operation daran, dass das Destillat mit Chloralkali nicht mehr eine violette, sondern eine kirschrothe Färbung giebt. — Das Wasser, welches zur Dampferzeugung dient, ist vorher mit Schwefelwasserstoff zu sättigen.

Die rückständige Flüssigkeit wird möglichst unter Luftabschluss mit Aether ausgeschüttelt. So gewinnt man einen braunen Syrup, der mit concentrirter Salzsäure versetzt wird; die Masse erstarrt zu einem Krystallbrei, der abgesaugt, mit wenig concentrirter Salzsäure nachgewaschen und getrocknet wird. — Das so erhaltene salzsaure Salz der Base ist schwach grau und hält sich an trockner Luft.

Wenn man in die ätherische Lösung jenes braunen Syrups trocknes Chlorwasserstoffgas leitet, gewinnt man es in Gestalt schwammiger Massen, es ist aber nie so rein, wie bei der erstgenannten Darstellungsweise.

Durch Sublimation bei 100—110° erhält man es in schneeweissen, verfilzten Krystallnadeln.

Die wässrige Lösung des Salzes wird beim Stehen an der Luft violett, dann blau; schneller bei Zusatz von Alkali, sofort, wenn man Eisenchlorid hinzufügt.

Bei Zusatz von Silbernitrat wird im ersten Moment Chlorsilber ausgeschieden, das aber schnell zu Silber reducirt wird. In saurer Lösung tritt die Reduction langsam ein. — Platinchlorid giebt sowohl

in neutraler, als auch in saurer Lösung eine schwarze Fällung von Platin, wobei sich die überstehende Flüssigkeit braunroth färbt.

Die Substanz schmilzt bei 224° unter Zersetzung.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_8H_{12}O_2NCl$
N	7.44	7.60	—	7.33 pCt.
Cl	—	—	19.13	18.73 »

Die freie Base erhält man, indem man das chlorwasserstoffsaurer Salz in etwas schwefelwasserstoffhaltigem Wasser löst und durch Eis kühlt. Dazu fügt man eine in Eis abgekühlte concentrirte Lösung von kohlen-saurem Natron. — Die Flüssigkeit trübt sich und geseht zu einem weissen Krystallbrei, den man geschwind in einer Wasserstoff-atmosphäre absaugt.

Die noch kohlen-saures Natron enthaltende Krystallmasse wird zwischen Filterpapier abgepresst und im Wasserstoffstrom bei 50—60° getrocknet. Man erhält so eine schwach bräunliche Masse, die man in warmem Benzol löst und filtrirt. — Das Filtrat wird unter Vermeidung von Luftzutritt eingedunstet und die sich ausscheidende Masse zwischen Filterpapier abgepresst.

Der Dimethyläther zeigt sich so als ein schwach gefärbter Körper, der sich in gut verschlossenen Gefässen nicht weiter verändert.

Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ein wenig in Wasser; mit Wasserdämpfen verflüchtigt er sich. — Chlorkalk-lösung giebt eine schön kirschrothe Färbung, Eisenchlorid in alko-holischer Lösung eine smaragdgrüne, Furfurol eine schön gelbe.

Schmelzpunkt 39—40°.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{11}NO_2$
C	62.39	62.74 pCt.
H	7.45	7.19 »
N	8.99	9.15 »

Zur Charakterisirung der Base wurden eine Anzahl Derivate dargestellt.

Acetylamidoresorcindimethyläther,  
 $C_6H_3(OCH_3)_2NH(C_2H_5O)$ ,

entsteht durch Erwärmen der salzsauren Base mit Essigsäureanhydrid bis zur Lösung des Salzes. Die braune ölige Flüssigkeit löst man in Wasser, filtrirt, und dunstet das Filtrat wiederholt ein um die Essig-säure zu entfernen. — Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus ver-

dünntem Alkohol ist er in schönen durchsichtigen Krystallen zu erhalten. — Der Körper ist sehr beständig.

Schmelzpunkt 115—116°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{13}O_3N$
C	61.17	61.54 pCt.
H	6.80	6.67 »
N	7.78	7.18 »

Benzoylamidoresorcindimethyläther,  
 $C_6H_5(OCH_3)_2NH(C_6H_5CO)$ ,

entsteht durch Erwärmen der salzsauren Base mit Benzoylchlorid bis zur Lösung des Salzes. Das überschüssige Benzoylchlorid wird durch Abblasen vermittels Wasserdampf entfernt. Die ursprünglich ölige Masse erstarrt dabei, nachdem die Hauptmenge der gebildeten Benzoesäure entfernt ist. Die feste gelbliche Substanz wird mit verdünntem Alkali gewaschen. — Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man ein weisses krystallinisches Pulver.

In kaltem Alkohol ist der Körper sehr wenig, in heissem mässig löslich. — Er ist sehr beständig; Eisenchlorid ruft keine Veränderung hervor.

Durch Sublimation erhält man schöne weisse Nadeln.

Schmelzpunkt 173°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{15}O_3N$
C	69.82	70.04 pCt.
H	5.98	5.84 »
N	5.48	5.45 »

Tetramethoxydiphenylthioharnstoff,  $CS[NHC_6H_3(OCH_3)_2]_2$ .

Man versetzt die alkoholische Lösung der salzsauren Base mit so viel festem Kali, als nothwendig ist, um die Chlorwasserstoffsäure zu neutralisiren, giebt überschüssigen Schwefelkohlenstoff zu und erwärmt 12 Stunden am Rückflusskühler. Nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs scheidet sich eine feste Masse aus, die in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum löslich ist. Zur Reinigung empfiehlt sich am meisten das Umkrystallisiren aus grossen Quantitäten eines warmen Gemisches von Alkohol und Aether, oder öfteres Auswaschen der Masse mit lauem Alkohol.

Man erhält so eine weisse Masse, die in Alkalien unlöslich ist.

Schmelzpunkt 159—160°.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{20}O_4N_2S$
C	58.45	58.62 pCt.
H	6.16	5.75 »
N	8.22	8.05 »

Dimethoxyphenylsenföl,  $\text{CSNC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$ .

Bei der Bereitung des Thioharnstoffs war, nach Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs und Ausscheidung des Thioharnstoffs eine braun-gefärbte Lauge übrig geblieben, die einen charakteristischen, wenn auch nicht stechenden Geruch nach Senföl zeigte.

Es wurde Wasserdampf durchgeleitet; in dem Destillat schied sich eine gelb gefärbte feste Masse ab. Man erhielt sie in grösserer Quantität durch zehnstündiges Erhitzen des Thioharnstoffs mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbad und Ueberblasen des Reaction-products mit Wasserdampf.

Die in dem Destillat suspendirte gelbe Masse wird entweder durch öfteres Schütteln mit Aether entzogen oder abfiltrirt.

Durch Umkrystallisiren aus einem warmen Gemisch von Alkohol und Aether erhält man 3 Arten von Krystallen. Zuerst weingelbe Nadeln vom Schmelzpunkt  $119-120^\circ$ . Lässt man sehr langsam auskrystallisiren, so gewinnt man sie in prachtvollen Pyramiden; in dieser Form sind sie in Alkohol und Aether, selbst in der Wärme unlöslich. Dann scheiden sich etwas gefärbte Zwillinge vom Schmelzpunkt  $155^\circ$  aus. Die Hauptmasse krystallisirt zuletzt aus. Es sind gelb gefärbte Blättchen von metallischem Glanz, welche aus dem gesuchten Senföl bestehen.

In Anilin lösen sie sich und scheiden bei Zusatz von Salzsäure eine in Wasser unlösliche weisse Masse aus. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit schön gelbrother Farbe ähnlich dem Benzol-azoresorcin.

Schmelzpunkt  $57^\circ$ .

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2\text{S}$
C (verunglückt)		55.38 pCt.
H	4.89	4.62 »
S	16.13	16.41 »

Methoxychinon,  $\text{C}_6\text{H}_3\overset{1}{\text{O}}(\overset{3}{\text{OCH}_3})\overset{4}{\text{O}}$ .

Das Methoxychinon wurde aus der salzsauren Base durch Oxydation mit Chromsäuremischung erhalten. Auf 1 Gewichtstheil Base wurden 3 Theile saures chromsaures Natron, 8 Theile Schwefelsäure und 100 Theile Wasser verwendet.

Die Lösung der salzsauren Base wurde unter Umschwenken in das Oxydationsgemisch getropft. Nach kurzem Stehen wurde mit Aether ausgeschüttelt. Die besten Ausbeuten erzielt man, wenn beide Lösungen auf  $0^\circ$  abgekühlt sind und noch Eisstücke darin umherschwimmen.



Der Aetherrückstand lässt sich durch Umkrystallisation aus Alkohol oder besser durch Sublimation zwischen 80 und 90° reinigen. Im letzteren Fall bildet er lange gelbe Nadeln mit angenehmem an Gewürznelken erinnernden Geruch. In Alkohol löst er sich, wenn vollkommen rein, mit schön gelber Farbe; selbst geringe Verunreinigung macht die Lösung braun oder violett. Er ist in Aether ziemlich löslich, dagegen sehr schwer in Ligoïn, selbst in kochendem. Bei Zusatz der salzsauren Base zu einer Lösung des Chinons entsteht eine violettrothe Färbung gleich der bei der Oxydation.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Chinon mit tiefblauer Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung grün. Seine Dämpfe färben Filterpapier roth.

Schmelzpunkt 140°.

Obige Eigenschaften stimmen mit dem Methoxychinon von Schweitzer<sup>1)</sup> überein. Er hatte jenen Körper durch Oxydation des *o*-Anisidins erhalten, nachdem er die derselben Richtung zustrebenden Versuche Mühlhäuser's<sup>2)</sup> wieder aufgenommen hatte.

	Gefunden	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>
C	60.71	60.87 pCt.
H	4.62	4.35 »

Die Eigenschaft der Schwerlöslichkeit in Ligoïn wies auf eine sehr einfache directe Darstellungsweise aus dem Dimethyläther des Benzolazoresorcins, die mit viel weniger Verlusten verknüpft ist.

Der Dimethyläther des Farbstoffes wurde auf die früher angegebene Art mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und die Flüssigkeit concentrirt. Dies Gemisch von salzsaurem Anilin und salzsaurem Amidoresorcindimethyläther wurde mit Chromsäuremischung oxydirt und das resultirende Gemenge von Benzochinon und Methoxychinon durch Ligoïn getrennt.

Versuche, ein Phenylhydrazinderivat des Methoxychinons darzustellen, blieben ohne Erfolg.

#### *p*-Amidoresorcinmonomethyläther, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)OHNH<sub>2</sub>.

Der Monomethyläther des Benzolazoresorcins wurde in gleicher Weise, wie es bei dem Dimethyläther beschrieben, mit Zinn und Salzsäure reducirt und das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. — Nach der Concentration der Flüssigkeit wurden die Basen in Freiheit gesetzt. Es empfiehlt sich in diesem Fall, wegen der leichten Oxydirbarkeit des Amidoresorcinmonomethyläthers, die Hauptmenge der Säure durch kohlen-saures Natron zu neutralisiren und dann die Basen

<sup>1)</sup> Schweitzer, Inaugural-Dissertation, Berlin 1888.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 207, 235—256.

selbst durch kohlenensaures Baryum frei zu machen. Das Anilin wurde wieder durch schwefelwasserstoffhaltigen Wasserdampf übergetrieben. Man erkennt das Ende der Reaction daran, dass das Destillat mit Chlorkalklösung keine Färbung mehr giebt.

Die rückständige Flüssigkeit wird schnell und unter jeglicher Vermeidung von Luftzutritt mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein brauner Syrup zurück, den man sogleich in heissem Benzol löst. Beim Erkalten scheiden sich Nadeln aus. Dieselben waren jedoch so gebräunt, dass ich eine Analyse für nutzlos hielt.

Der höchste Schmelzpunkt war 137—138°.

In Wasser ist die Base wenig, in Alkohol, Aether und heissem Benzol leicht, in kaltem schwer löslich. Ferner löst sie sich in Säuren und Alkalien.

Chlorkalk giebt mit einer neutralen Lösung einen rothbraunen Niederschlag. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit wundervoll blauer Farbe auf, die beim Verdünnen mit Wasser oder Alkalien sofort in ein schmutziges Violett übergeht. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft schnell dunkelviolet. Salpetersäure löst es unter Oxydation mit violetter Farbe.

Das salzsaure Salz wurde erhalten durch Uebergiessen der festen Basis mit concentrirter Salzsäure und Abdunsten des Ueberschusses. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in Form einer grünlichen Krystallmasse.

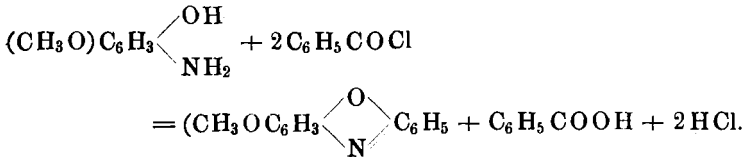
Die wässrige Lösung des Salzes oxydirt sich an der Luft und wird violett. Mit Silbernitrat erhält man eine Fällung von Chlorsilber. Bei Zusatz von Platinchlorid scheidet sich Platin aus, während sich die Flüssigkeit violettroth färbt. Eisenchlorid giebt braunrothe Färbung.

Es war nicht genügend Material vorhanden, um eine Ortsbestimmung der Methoxygruppe auszuführen: ob diese sich nämlich in der Ortho- oder Parastellung zur Amidogruppe befindet. Doch lassen sich wohl aus folgendem Versuch darauf bezügliche Schlüsse machen.

Die Base wurde einige Stunden mit überschüssigem Benzoylchlorid am Rückflusskühler gekocht; es entwickelte sich Chlorwasserstoffsäure. Nach dem Erkalten erstarrte der Inhalt des Kölbchens. Durch Absaugen und Umkrystallisiren erhielt ich einen weissen Körper, der sich durch seinen Schmelzpunkt, seine Sublimationsfähigkeit und Löslichkeit in Alkali als Benzoëssäure zu erkennen gab. Aus dem abgessaugten grünen Oel war kein chemisch charakterisirter Körper zu erhalten.

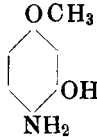
Die Benzoësäure musste durch Zutritt von Wasser zu Benzoylchlorid entstanden sein und da von aussen kein Wasser zugekommen war, musste es sich innerhalb der reagirenden Substanzen abgespalten haben.

Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass sich eine Anhydroverbindung nach folgender Gleichung gebildet hat:



Die Bildung von Anhydroverbindungen ist bis jetzt nur beobachtet worden, wenn sich die Hydroxyl- zur Amidogruppe in der Orthostellung befand<sup>1)</sup>.

Es ist daher höchst wahrscheinlich, dass dem *p*-Amidoresorcinomonomethyläther die Formel:



zukommt.

Es stimmt dies überein mit den Beobachtungen, welche Will und Pukall bei dem *p*-Amidoresorcinmonoäthyläther gemacht haben. Sie vermuthen daraus, durch Oxydation das Oxychinon erhalten zu haben, was für eine analoge Formel des Aethyläthers sprechen würde.

Für die Unterstützung, die mir Hr. Dr. Will bei dieser Arbeit zu Theil werden liess, sage ich meinen herzlichsten Dank.

- <sup>1)</sup> Ladenburg, diese Berichte IX, 1524—30.  
 Hantzsch, diese Berichte XVI, 1948.  
 Kalckhoff, diese Berichte XVI, 375 und 1825—32.  
 Sandmeyer, diese Berichte XIX, 2656.  
 Hofmann und Miller, diese Berichte XIV, 570.