

in anderen Reihen zu erhalten. Das wäre bei Körpern mit unbesetzter Parastellung ja weiter nicht auffallend, denn hier wäre es erklärlich, dass der Schwefel zur Hydroxylgruppe in 1.4-Stellung einträte, wodurch Ringbildung durch Oxydation ausgeschlossen wäre. Aber auch Substanzen, wo dies nicht der Fall, wie *p*-Kresol und Hydrochinon, bilden, nach vorläufigen Versuchen, Körper von ähnlichen Eigenschaften nicht.

Meinem Assistenten, Hrn. S. Minikes, der die meisten der vorstehend erwähnten Analysen ausgeführt hat, sage ich auch an dieser Stelle besten Dank.

**547. A. Michaelis und K. Luxembourg: Ueber die angebliche Nichtexistenz des Isopropylen-*p*-amidophenols.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 2. November.)

Gelegentlich einer Untersuchung der Einwirkung von Schwefeldioxyd und Benzaldehyd auf *p*-Amidophenol<sup>1)</sup> machte E. Haegele die Beobachtung, dass sich die letztgenannte Verbindung in essigsaurer Lösung sehr leicht mit Aldehyden condensire und sich, wenn auch weniger leicht, mit Aceton umsetze<sup>2)</sup>. Hr. Haegele untersuchte dies Verhalten auf meine Veranlassung näher und kam zu dem Resultat, dass sich »Amidophenole und zwar namentlich die Paraverbindung fast ebenso leicht wie Phenylhydrazin mit Aldehyden, etwas schwieriger mit Ketonen condensiren.«

Die Herren A. Hantzsch und H. Freese<sup>3)</sup> suchten nun vor Kurzem auf diese Angabe hin ein Condensationsproduct des Methyläthylketons mit *p*-Amidophenol darzustellen, fanden jedoch, dass ein solches nicht erhalten werden kann, und wiederholten deshalb die Versuche Haegele's mit Aceton. Sie kommen zu dem Resultat, dass auch hier keine Condensation erfolgt. »Die auffälligen Beobachtungen Haegele's, wie die Wasserlöslichkeit, leichte Bildung des angeblichen Condensationsproductes u. a. m.« erklären sich nach ihnen dadurch, »dass eben gar keine Condensation stattgefunden hat.« »Nur bleibt«, wie die HH. Hantzsch und Freese fortfahren, »unerklärt, wie Haegele bei der Analyse die für das Condensationsproduct berechneten Zahlen gefunden hat.«

Da die Arbeit des Hrn. Haegele im hiesigen chemischen Institut auf meine Veranlassung ausgeführt war, so habe ich nicht versäumt,

1) Ann. d. Chem. 274, 244.

2) Diese Berichte 25, 2753.

3) Diese Berichte 27, 2528.

die Angaben desselben sowohl als die der HHrn. Hantzsch und Freese gleich nach Beginn des Semesters (und zwar in Gemeinschaft mit meinem Assistenten Hrn. Dr. Luxembourg) zu wiederholen.

Ich gestehe, dass ich nach der Bestimmtheit, mit der die Herren Hantzsch und Freese den Angaben des Hrn. Haegele, trotz der von diesem ausgeführten, sehr gut stimmenden Analyse, widersprachen, anfangs stutzig wurde und zweifelhaft war, ob hier nicht ein Versehen bezw. ein »unbegreiflicher experimenteller Fehler« des Hrn. Haegele vorliege.

Unsere Versuche haben jedoch zweifellos ergeben, dass Haegele bezüglich der Existenz des Condensationsproductes von Aceton und *p*-Amidophenol vollkommen recht hat und nur die Angaben desselben über die Eigenschaften dieser Verbindung nicht ganz correct sind.

Zur Darstellung des Isopropylen-*p*-amidophenols<sup>1)</sup> erhitzen wir 20 g käufliches, sehr schön krystallisirtes (von Kahlbaum bezogenes) *p*-Amidophenol mit 180 g reinem, aus der Bisulfitverbindung erhaltenen Acetons einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Es trat dabei schon vor dem Sieden des Acetons eine auffallende Veränderung des Amidophenols ein, indem sich die Krystalle desselben zu einer compacten, aus feinen Nadeln bestehenden Masse zusammenballten, welche erst allmählich in Lösung ging. Beim Erkalten krystallisirte aus der hell-bräunlichroth gefärbten Flüssigkeit eine reichliche Menge fast farbloser Krystalle, die abfiltrirt und mit Aether gewaschen wurden. Zur Reinigung wurden diese Krystalle nochmals aus heissem Aceton umkrystallisirt, wiederum mit Aether gewaschen und nach dem Trocknen fein zerrieben, eine Zeit lang im evacuirten Exsiccator aufbewahrt, um etwa eingeschlossenes oder anhängendes Aceton völlig zu entfernen.

Die vollständige Analyse ergab nun:

0.2570 g Substanz lieferten 20.0 ccm Stickstoff bei 760 mm und 13<sup>o</sup>, entsprechend 9.20 pCt. Stickstoff.

0.2525 g Substanz lieferten 20.4 ccm Stickstoff bei 753.5 mm und 13.5<sup>o</sup>, entsprechend 9.44 pCt. Stickstoff.

0.19.55 g Substanz lieferten 0.5235 g Kohlensäure und 0.1335 g Wasser, entsprechend 77.04 pCt. Kohlenstoff und 8.59 pCt. Wasserstoff.

0.1810 g Substanz lieferten 0.4770 g Kohlensäure und 0.1220 g Wasser, entsprechend 71.88 pCt. Kohlenstoff und 7.59 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ NH_2 \end{matrix}$	Procente: C 66.05,	H 9.72,	N 12.83.
» » $C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ NC(CH_3)_2 \end{matrix}$	» 72.48,	» 7.38,	» 9.40.
Gef. » »	» 73.04, 71.88,	» 7.59, 7.51,	» 9.20, 9.44.

<sup>1)</sup> Bezüglich des Namens dieser Verbindung vergl. Knorr, Ann. d. Chem. 238, 180.

Danach kann es keinem Zweifel unterliegen, dass nicht unverändertes *p*-Amidophenol, sondern ein Condensationsproduct desselben mit Aceton vorliegt. Die Verbindung wird schon beim Kochen mit Wasser theilweise, beim Erhitzen mit Säuren vollständig zersetzt, so dass z. B. beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure der Geruch nach Aceton sofort sehr deutlich hervortritt.

Destillirt man die Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man ein Destillat, in welchem sich sehr reichlich Aceton vermittelt der Jodoformreaction nachweisen lässt. Wie die HH. Hantzsch und Freese angeben können: »Es wurde übrigens noch besonders nachgewiesen, dass das aus der Acetonlösung erhaltene Paraamidophenol auch nicht einmal Spuren des angeblichen Condensationsproduct enthält: beim Kochen mit verdünnten Säuren liess sich im Destillat nicht die geringste Menge Aceton durch die Jodoformreaction oder durch Phenylhydrazin nachweisen« ist uns unverständlich. Ein jeder der Herren Fachgenossen kann sich bei der leichten Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials durch einen einfachen Versuch überzeugen, dass das gerade Gegenheil richtig ist.

Der Schmelzpunkt des Isopropylamidophenols liegt nicht wie Haegerle angiebt bei 158°, sondern bei 172—174° und zwar schmilzt es bei dieser Temperatur zu einer klaren bräunlichen Flüssigkeit. Auch lässt sich die Verbindung aus Wasser nicht »leicht« unkrystallisiren, sondern wird, wie schon angegeben, durch Erhitzen mit diesem theilweise zersetzt, indem eine bräunliche Lösung entsteht, aus der beim Erkalten schwach braun gefärbte Krystalle anschliessen.

Die HH. Hantzsch und Freese geben ferner an, dass »das reine mit Aceton behandelte Paraamidophenol die typische Chlorkalkreaction nicht zeige«. Auch diese Angaben können wir keineswegs bestätigen.

Die HH. Hantzsch und Freese theilen zunächst nicht mit, wie sie die Chlorkalkreaction ausgeführt haben, obgleich es durchaus nicht gleichgültig ist, ob man in salzsaurer oder essigsaurer Lösung operirt, und ob man die Chlorkalklösung zu der Amidophenollösung oder umgekehrt die Amidophenollösung zu der Chlorkalklösung giesst. Lossen <sup>1)</sup>, der diese Reaction empfiehlt, sagt »besonders charakteristisch zeigt sich die Chlorkalkreaction, wenn man die Lösung des salzsauren Amidophenols vorsichtig in die Chlorkalklösung fliessen lässt, indem dann an der Einflussstelle zunächst eine violette Färbung entsteht, welche bei darauffolgendem Umschütteln der Flüssigkeit in Grün übergeht«. Die Reaction gelingt in der That so sehr gut, wenn man ziemlich concentrirte Lösungen des salzsauren Amidophenols z. B. 1 procentiger Lösungen anwendet und die Chlorkalklösung sehr ver-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 176, 296.

dünnt<sup>1)</sup>). Als wir zu einer Lösung von Chlorkalk, welche im ccm 0.0306 g bleichendes Chlor enthielt, eine 1procentige Lösung von salzsaurem Amidophenol hinzufügten, trat auch bei vorsichtigem Zusatz dieser Lösung keine Violetfärbung, sondern nur eine schwach gelbgrüne Färbung ein. Erst als die Chlorkalklösung mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt wurde, waren die von Lossen angegebenen sehr schönen Färbungen bei vorsichtigen Arbeiten bemerkbar, sichere Resultate gab aber erst eine mit dem vierfachen Volum Wasser verdünnte Chlorkalklösung. Eine Lösung von 0.1 g *p*-Amidophenol in der entsprechenden Menge titrirter Salzsäure auf 100 ccm verdünnt, also 1:1000, gab jedoch die Violetfärbung, wenn sie zu Chlorkalklösung hinzugegossen wurde nicht mehr oder doch nur sehr unsicher. Wir führten daher, um uns über die beste Art der Ausführung der Reaction und über die ungefähre Grenze derselben zu belehren, folgende Versuche aus.

0.25 g *p*-Amidophenol wurden in 3 ccm 50procentiger Essigsäure gelöst und die Lösung auf 250 ccm verdünnt. 20 ccm dieser Lösung gaben mit 0.1 ccm Chlorkalklösung, welche im ccm 0.0306 wirksames Chlor enthielt, eine sehr deutliche Violetfärbung, welche auf weiteren Zusatz von Chlorkalklösung bis 1 ccm noch dunkler wurde, bei fernerem Zusatz von 1 ccm Chlorkalklösung jedoch ohne vorübergehende Grünfärbung in Hellgelb übergang.

0.1 g *p*-Amidophenol wurden in 3 ccm 50procentiger Essigsäure gelöst und die Lösung zu 1 Liter verdünnt. 20 ccm dieser Lösung gaben auf Zusatz von 0.1 ccm (1 Tropfen) der obigen Chlorkalklösung eine sehr deutliche Violetfärbung, welche sich auf Zusatz eines zweiten Tropfens noch etwas verstärkte, bei Zusatz eines dritten Tropfens jedoch verschwand.

Man kann auf diese Weise also noch *p*-Amidophenol in Lösungen von 1:10000 deutlich nachweisen.

1 g *p*-Amidophenol wurden mit 10 ccm Normalsalzsäure zu salzsaurem Amidophenol gelöst und die Lösung zu 1 Liter verdünnt. 20 ccm dieser Lösung gaben mit 1 Tropfen Chlorkalklösung sehr deutliche Violetfärbung, welche sich auf Zusatz von weiteren 6 Tropfen verstärkte. Auf Zusatz von fernerem 1 ccm Chlorkalklösung wurde die Flüssigkeit mehr roth und auf Zusatz von noch  $\frac{1}{2}$  ccm schön grün. Mehr Chlorkalklösung führt den Endzustand, hellgelbe Färbung, herbei. Löst man das *p*-Amidophenol in mehr als der berechneten Menge von Salzsäure, z. B. 1 g in 20 ccm Normalsalzsäure (auf 1 Liter verdünnt), so wird der Eintritt der Violetfärbung ausserordentlich verzögert, so dass durch Zusatz von 0.1 ccm Chlorkalklösung

<sup>1)</sup> Auch Lossen giebt ausdrücklich an, verdünnte Chlorkalklösung anzuwenden.

zu 20 ccm einer solchen Lösung erst nach längerer Zeit eine deutliche Färbung eintritt.

Liegt daher freies *p*-Amidophenol vor, so weist man dies am besten mittelst der Chlorkalkreaction nach, indem man zu der schwach essigsäuren Lösung desselben tropfenweise eine Chlorkalklösung hinzufügt.

Löst man nun das beschriebene Isopropylenamidophenol in wenig 50procentiger Essigsäure, verdünnt mit Wasser und setzt auch nur einen Tropfen obiger Chlorkalklösung hinzu, so tritt sofort aufs deutlichste Violetfärbung ein, indem die Verbindung durch die Säure in *p*-Amidophenol und Aceton gespalten wird.

Ein jeder der Herren Fachgenossen kann sich hiervon aufs leichteste überzeugen.

Die Angaben der Herren Hantzsch und Freese, dass mit Aceton behandeltes *p*-Amidophenol die Chlorkalkreaction nicht zeige, ist also unrichtig. Es ist Sache der genannten Herren, festzustellen, ob die von ihnen gezogene weitere Consequenz, dass auch Anilin mit Chlorkalk keine Färbung gäbe, richtig oder nicht richtig ist.

Rostock, 1. November 1894.

#### 548. C. Liebermann und P. Michaelis: Analysen alizarin-gefärbter Baumwollstoffe.

[1. Theil.]

(Eingegangen am 1. November.)

Gelegentlich theoretischer Betrachtungen <sup>1)</sup> über das Färben mit oxydischen Beizen machte der Eine von uns darauf aufmerksam, dass, trotz einzelner Angaben von E. Kopp, Rosenstiehl, Liechli und Suida, uns so gut wie jede Kenntniss der Mengenverhältnisse fehlt, in denen Farbstoff und oxydische Beizen auf gefärbten Stoffen zu einander stehen. Mochte es nun auch von vornherein recht zweifelhaft erscheinen, ob die Sachlage bei der praktischen Färberei eine so einfache ist, dass die gewünschten Zahlenverhältnisse der l. c. entwickelten Färbetheorie auch nur zur Stütze würden dienen können, so erschien doch einerseits diese Möglichkeit nicht ganz ausgeschlossen, und andererseits das Interesse der Färberei auch an der blossen Ermittlung derartiger Zahlen genügend gross, um uns die Vornahme einer Reihe von Versuchen angezeigt erscheinen zu lassen.

Bei den bisher von uns angestellten Analysen hat sich nun allerdings ein für den angestrebten theoretischen Zweck durchaus negatives Resultat

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1574.