

kürzlich von K. E. Schulze¹⁾ durch Oxydation des »Naphtylchlorids«²⁾ resp. »Naphtylbromids« mit Bleinitrat erhalten worden. Den Angaben der genannten Forscher ist folgendes hinzuzufügen:

Der Schmelzpunkt liegt bei 60.5—61° (Battershall 59.5, Schulze 59°); der Aldehyd reducirt ammoniakalische Silberlösung, röthet fuchsinchweflige Säure, giebt mit Dimethylanilin und Chlorzink eine Leukobase, welche zu einem dem Bittermandelölgrün sehr ähnlichen »Naph tobittermandelgrün« oxydirbar ist, kurz Oel zeigt sich in jeder Beziehung als das völlige Analogon des Benzaldehyds.

Ich habe das eingehende Studium des β -Naphthalinaldehyds in Angriff genommen.

Dieser Untersuchung parallel wird eine andere, den bisher unbekannten α -Naphthalinaldehyd betreffende ausgeführt, welchen ich auf analoge Weise wie den β -Aldehyd darzustellen im Begriff bin.

239. W. Will und W. Pukall: Zur Kenntniss des Aesculetins und einiger Derivate des Oxyhydrochinons.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. März von Hrn. W. Will.)

Die chemische Natur des Aesculetins ist insoweit aufgeklärt, dass man dasselbe als ein dihydroxylirtes Cumarin erkannt hat. Unsicherheit herrscht aber noch hinsichtlich der Natur des ihm zu Grunde liegenden Trioxybenzols, sowie der Stellung des Acrylsäurerestes.

Die anfängliche Annahme, dass, wie das Daphnetin von der Pyrogallussäure, so das Aesculetin sich vom Phloroglucin ableite, wurde unwahrscheinlich. als H. v. Pechmann und W. Welsh³⁾ fanden, dass durch Condensation von Aepfelsäure mit Phloroglucin durch Schwefelsäure kein Aesculetin gebildet wird, wie man dies analog der Bildung des Daphnetins aus Pyrogallol hätte erwarten sollen.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1530.

²⁾ Ich habe die Nomenclatur Schulze's nicht adoptirt, weil sie sich im Widerspruch mit der bestehenden befindet und daher nicht eindeutig ist. Wir sind gewohnt, den Complex ($C_{10}H_7$) als »Naphtyl« zu bezeichnen [z. B. beim Naphtylamin], während Schulze diesen Namen für die Gruppe ($C_{10}H_7 \cdot CH_2$) anwendet. Ich habe in der ganzen Abhandlung die letztere als »Naphtylmethyl« bezeichnet, daher Naphtylmethylanilin = ($C_{10}H_7 \cdot CH_2$) NH_2 , Naphtylmethylalkohol = ($C_{10}H_7 \cdot CH_2$) OH . Bamberger.

³⁾ Diese Berichte XVII, 1651.

Auch das durch Condensation von Acetessigester mit Phloroglucin entstehende, in der Seitenkette substituirte Dioxycumarin zeigte keine Verwandtschaft mit dem Aesculetin, während sonst die auf analoge Weise erhaltenen substituirten Cumarine mit den von demselben Phenol sich ableitenden nichtsubstituirt in ihrem ganzen Verhalten, namentlich aber in den Farbenreactionen die grösste Aehnlichkeit darboten.

W. Will und K. Albrecht¹⁾ haben dann den Triäthyläther des Phloroglucins dargestellt und gezeigt, dass derselbe nicht identisch ist mit dem Triäthoxybenzol, welches durch Destillation des Kalksalzes der aus Aesculetin erhaltenen Triäthoxybenzoesäure resultirt.

Dadurch war bewiesen, dass das Aesculetin kein Phloroglucin-derivat sei, und da auch der Triäthyläther der Pyrogallussäure bekannt und mit dem aus Aesculetin gewonnenen Aether nicht identisch ist, so blieb nach den jetzigen Theorien nur die Annahme, dass letzterer identisch sein müsste mit dem Triäthyläther des Oxyhydrochinons, dass das Aesculetin ein Derivat des Oxyhydrochinons sei. Es galt nun die aus dem Aesculetin dargestellten Körper mit den entsprechenden, aus dem Oxyhydrochinon erhaltenen zu vergleichen.

Nun ist aber das Oxyhydrochinon eine äusserst schwer zugängliche Substanz.

Die Methode, nach welcher Barth und Schreder²⁾ dasselbe erhalten haben, liefert nur nach sehr umständlichen Operationen ein reines Product, und die Eigenschaften der so erhaltenen Substanz laden wenig dazu ein, sie als Ausgangsproduct zur Herstellung der erwähnten Verbindungen zu wählen. Es fragte sich, ob man nicht aus einem anderen, leichter zugänglichen und zur Verarbeitung tauglicheren Material von bekannter Zusammensetzung zu diesen Körpern gelangen könne. Ein hierzu brauchbares Product schien sich uns nun in der That in einer in der Farbstoffindustrie geschätzten Verbindung darzubieten.

Durch die Einwirkung von Diazobenzol auf Resorcin ist zuerst von Baeyer und Jäger³⁾ ein Azofarbstoff erhalten worden, welcher dann von Typke⁴⁾, Wallach⁵⁾, Wallach und Fischer⁶⁾, Meyer und Kreis⁷⁾, Liebermann und Kostanecki⁸⁾ näher untersucht worden ist. Das Resultat dieser Untersuchungen ist, dass bei dieser Reaction hauptsächlich ein Benzolazoresorcin entsteht, in welchem der Diazoest zu

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2108.

²⁾ Wiener Monatshefte 4, 176.

³⁾ Diese Berichte XIII, 151.

⁴⁾ Diese Berichte X, 1576.

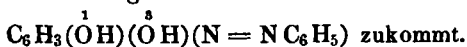
⁵⁾ Diese Berichte XV, 24.

⁶⁾ Diese Berichte XV, 2816.

⁷⁾ Diese Berichte XVI, 1329.

⁸⁾ Diese Berichte XVII, 130 und 577.

einer der Hydroxylgruppen in der Parastellung sich befindet, welchem also die Zusammensetzung:



Dass bei derartigen Amido- und Oxyazokörpern, welche nach obiger Reaction entstehen, der Diazorest stets in die Parastellung zu einer der substituierenden Gruppen eintritt (für den Fall, dass diese Stellung nicht schon durch eine andere Gruppe substituirt ist), ist durch eine Reihe von Untersuchungen, namentlich von Nietzki¹⁾, Nölting und Witt²⁾, Nölting und Kohn³⁾, Meyer und Kreis⁴⁾, Liebermann⁵⁾, Liebermann und Kostanecki⁶⁾ u. a. unzweifelhaft bewiesen worden. Neben diesem Hauptproduct der Reaction entstehen noch in geringerer Menge Disazoverbindungen und, wie wir gefunden haben, ein Isomeres, von dem in einer zweiten Arbeit die Rede sein soll.

War es möglich in dem Benzolazoresorcin die Azogruppe — etwa durch Reduction und darauf folgende Diazotirung — durch eine Hydroxylgruppe zu ersetzen, so musste man zum Oxyhydrochinon gelangen.

Da aber das bereits von Weselsky⁷⁾, dann von A. Fèvre⁸⁾ durch Reduction von Mononitroresorcin, endlich von R. Meyer und H. Kreis⁹⁾ aus dem Benzolazoresorcin, wenn auch nur in seinem Chlorhydrat, erhaltene Amidoresorcin eine höchst unbeständige Verbindung zu sein scheint, und uns zunächst die Aethyläther des Oxyhydrochinons interessirten, so wählten wir als Ausgangsproduct die Aethylderivate des Benzolazoresorcins, um dann mit diesen die Arbeit in dem angedeuteten Sinne durchzuführen.

Para-Benzolazoresorcin, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

Was zunächst die Darstellung des reinen Benzolazoresorcins anlangt, so wurde dasselbe nach dem bekannten Verfahren durch Mischen einer wässrigen Lösung von Resorcin (200 g in 2 Liter Wasser) mit einer wässrigen Lösung von Diazobenzolchlorid (168 g Anilin, 153 g Kaliumnitrit in überschüssiger stark verdünnter Salzsäure) unter Eiskühlung dargestellt. Das mit essigsaurem Natron ausgefällte Rohproduct wurde in verdünntes Alkali eingetragen, wobei die Disazo-

¹⁾ Diese Berichte X, 667.

²⁾ Diese Berichte XVII, 77.

³⁾ Diese Berichte XVII, 351.

⁴⁾ loc. cit.

⁵⁾ Diese Berichte XVI, 2863.

⁶⁾ loc. cit.

⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. 164, 6.

⁸⁾ Compt. rend. 96, 790.

⁹⁾ loc. cit.

verbindungen grösstentheils ungelöst bleiben, und der wieder ausgefällte, getrocknete und fein gepulverte Farbstoff einige Stunden mit kaltem Alkohol digerirt. Dabei löst sich das Benzolazoresorcin, während noch kleine Mengen von Disazoverbindungen zurückbleiben. Die concentrirte Lösung wurde in Wasser gegossen, der Niederschlag abgepresst und getrocknet.

Der so erhaltene Farbstoff soll nach den bisherigen Erfahrungen aus reinem *p*-Benzolazoresorcin bestehen. Bei der sofort zu beschreibenden Aethylirung hat sich indess gezeigt, dass die so erhaltene Substanz noch ein isomeres Benzolazoresorcin in kleiner Menge enthält.

Das reine *p*-Benzolazoresorcin erhielten wir leicht, indem wir die heissgesättigte Lösung des Farbstoffs in absolutem Alkohol mit concentrirtem alkoholischem Kali versetzten. Beim Erkalten erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, aus welchem durch Absaugen das reine Kalisalz des Benzolazoresorcins in schönen rothen Nadeln, die an der Luft leicht Kohlensäure anziehen, erhalten wird. Das Salz löst sich in Wasser mit hell orangerother Farbe. Die fast schwarze Mutterlauge enthält neben einer nicht unbeträchtlichen Menge von *p*-Benzolazoresorcinkalium das leicht lösliche Kalisalz der isomeren Modification, durch dessen Gegenwart in dem Rohproduct die tief dunkelbraune Färbung der alkalischen und alkoholischen Lösung des letzteren bedingt wird.

Man erhält das reine Para-Benzolazoresorcin in feinen, kurzen, dunkelrothen Nadeln, wenn man die concentrirte alkoholische Lösung mit Wasser fällt. Dieselben schmelzen bei 170° . Löst man dagegen eine kleine Quantität dieses Farbstoffs in einer grossen Menge (circa 3 g in $\frac{3}{4}$ Liter) eines sehr verdünnten heissen Alkohols (circa 35—40procentig) auf und lässt langsam erkalten, so erhält man lange rothgelbe, die ganze Flüssigkeit durchsetzende Nadeln, welche genau bei 161° schmelzen. Die eine Modification lässt sich durch veränderte Krystallisationsbedingungen beliebig oft in die andere überführen, vorausgesetzt, dass man den Farbstoff in ganz reinem Zustande hat. In den verschiedenen Abhandlungen über diesen Körper sind stets verschiedene Schmelzpunkte für denselben angegeben worden. So fanden Baeyer und Jäger 166° , Typke 161° , Wallach 161° , Wallach und Fischer 167 — 168° , Meyer und Kreis 165° , Liebermann und Kostanecki 168° .

Diese Widersprüche finden durch das vorstehend beschriebene Verhalten des Körpers ihre Lösung. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_6H_5N_3 \cdot C_6H_3(OH)_2$		Gefunden
C_{12}	67.28	67.23 pCt.
H_{10}	4.67	4.84 „
N_2	13.08	13.25 „
O_2	14.97	— „
100.00		

Aethylierung des Para-Benzolazoresorcins.

Zur Aethylierung wurde der von den Disazoverbindungen befreite, aber noch nicht durch das Kalisalz gereinigte Farbstoff verwendet. 100 g Benzolazoresorcin wurden mit 107.5 g Jodäthyl und 52.3 g Kalihydrat bis zur neutralen Reaction am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsproduct besteht aus einem Gemenge von wenig noch unverändertem Farbstoff, dem Mono- und Diäthyläther desselben, sowie aus kleinen Mengen der Aether des isomeren Ortho-Benzolazoresorcins.

Para-Benzolazomonoäthylresorcin, $C_6H_5N_3 \cdot C_6H_3(OH)(OC_2H_5)$.

Zur Reingewinnung des Monoäthyläthers saugt man die sich beim Erkalten des Reaktionsgemisches reichlich ausscheidenden Krystalle ab, wäscht das Jodkalium mit Wasser aus und krystallisirt zwei bis dreimal aus Alkohol, in welchem sie in der Kälte schwer löslich sind, um. Auf diese Weise erhält man den Körper in prachtvoll glänzenden, derben, dem Alizarin ähnlichen Krystallen, welche bei 87^0 schmelzen, leicht löslich sind in heissem, schwer in kaltem Alkohol und in Aether, unlöslich in Wasser. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_6H_5N_3 \cdot C_6H_3(OH)(OC_2H_5)$	Gefunden
C ₁₄	69.42	69.39 pCt.
H ₁₄	5.78	6.11 „
N ₂	11.57	12.05 „
O ₂	13.23	— „
	100.00	

Die Farbe der Substanz ist roth, aber mit entschieden gelber Nüance. Sie ist im Gegensatz zu dem ursprünglichen Farbstoff nur sehr schwer löslich in wässerigem Alkali, fast gar nicht in concentrirtem und lässt sich dieser Lösung fast vollständig durch Schütteln derselben mit Aether wieder entziehen. Es ist daher ausserordentlich schwierig, dieselbe von dem gleichzeitig gebildeten Diäthyläther durch Schütteln der ätherischen Lösung des Gemisches mit verdünntem Alkali abzutrennen. Auch durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol oder Eisessig kann der Diäthyläther nur unter grossen Verlusten rein gewonnen werden.

Para-Benzolazodiäthylresorcin, $C_6H_5N_2 \cdot C_6H_3(OC_2H_5)_2$.

Die eben beschriebene Schwierigkeit bei der Reingewinnung dieses Körpers kann mit Leichtigkeit dadurch umgangen werden, dass man das Product der ersten Aethylierung noch einmal derselben Operation unterwirft. Man erhält so ein fast reines Diäthylproduct, welches sich beim Erkalten des Reaktionsgemisches in Krystallen ausscheidet

und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol völlig rein erhalten wird, während eine kleine Menge des gleichzeitig entstandenen Diäthyläthers des isomeren Farbstoffes in den Mutterlaugen zurückbleibt. Die Verbindung krystallisirt in gelbrothen Nadeln, deren Farbe noch mehr zum Gelb hinneigt, als die des Monoäthyläthers. Mit der Zahl der eintretenden Aethylgruppen nimmt die Färbekraft ab.

Der Körper schmilzt bei 70.5° , ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, unlöslich in Wasser und wässrigem Alkali. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_3H_5N_2 \cdot C_6H_3(OC_2H_5)_2$		Gefunden
C_{16}	71.11	70.86 pCt.
H_{18}	6.66	6.72 „
N_2	10.37	10.60 „
O_2	11.86	— „
100.00		

Es ist bereits erwähnt worden, dass unter den Producten der Aethylierung des nur oberflächlich gereinigten Benzolazoresorcins sich noch die Aethylderivate eines Isomeren desselben vorgefunden haben. Um den Zusammenhang dieser Abhandlung nicht zu stören, haben wir es für zweckmässiger gehalten, die Ergebnisse des Studiums dieser Körper und ihrer Derivate in einer zweiten Arbeit niederzulegen.

Reduction des Para-Benzolazodiäthylresorcins.

Amidodiäthylresorcin, $C_6H_3(OC_2H_5)_2NH_2$.

Der reine Diäthyläther (10 g) wurde in wenig heissem Alkohol gelöst und in eine auf dem Wasserbade erhitzte Lösung von 16.6 g Zinnchlorür in überschüssiger concentrirter Salzsäure vorsichtig einfließen gelassen. Es tritt augenblicklich Entfärbung der Farbstofflösung ein. Die wasserklare Flüssigkeit wird zur Verjagung des Alkohols und des Ueberschusses von Salzsäure eingedampft. Das Gemisch der Zinndoppelsalze von Anilin und Amidodiäthylresorcin, welche nicht von einander getrennt werden konnten, wird in viel Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Während das Zinndoppelsalz des Amidodiäthylresorcins durch den Sauerstoff der Luft nicht verändert wird, ist die Lösung des Chlorhydrats äusserst leicht oxydirbar. Es erwies sich daher als zweckmässig, die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung der Chlorhydrate des Anilins und der neuen Base entweder sogleich mit kohlensaurem Natron zu fällen und das Basengemisch mit Aether auszuschütteln oder die Flüssigkeit zunächst im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom auf ein kleineres Volumen einzudampfen. Man suspendirt darauf den farblosen öligen Rückstand, welcher nach der Verreibung des Aethers hinterbleibt, in Wasser und treibt das bei weitem flüchtigere Anilin im

Wasserdampfströme ab, indem man die Operation so lange fortsetzt, bis das Destillat mit Chlorkalklösung nicht mehr eine violette, sondern nur noch eine hell rosenrothe Färbung annimmt. Man nimmt dann das zurückgebliebene, nur wenig braun gefärbte Oel neuerdings mit Aether auf und erhält nach der Vertreibung desselben die Base in fast reinem Zustande. Da sich dieselbe indess bald unter Braunfärbung zersetzt, so übergiesst man das Oel mit concentrirter Salzsäure, worauf die ganze Masse zu schönen farblosen Krystallen des Chlorhydrats, die in Wasser äusserst leicht löslich sind, erstarrt. Das trockene Salz lässt sich beliebig lange aufbewahren. Durch die grosse Löslichkeit einerseits und die Zersetzlichkeit der wässerigen Lösung andererseits sind bei dem beschriebenen Verfahren immerhin erhebliche Verluste bedingt. Man verfuhr daher auch so, dass die ätherische Lösung der Base vorsichtig mit Kali getrocknet und dann mit Salzsäuregas gefällt wurde. Man erhält nach beiden Methoden gleich zusammengesetzte Chloride, welche aber auffallender Weise in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten Abweichungen von einander zeigen. Das aus Aether gefällte Salz erweist sich nämlich als in mancher Beziehung unbeständiger. Es oxydirt sich viel leichter an feuchter Luft, seine wässrige Lösung wird von Eisenchlorid augenblicklich tief blau gefärbt. Silbernitratlösung wird sogleich unter Spiegelbildung reducirt. Alles dieses gilt zwar auch von der zweiten Modification, jedoch in weit geringerem Maasse. Der Hauptunterschied aber ist, dass die aus Aether erhaltene Modification mit Platinchlorid nur eine tief braunschwarze Färbung erzeugt, während die andere ein schönes Platindoppelsalz liefert. Beim Uebergiessen der freien Base mit Salzsäure erhält man gewöhnlich ein Gemisch beider Modificationen. Sehr rein kann man die beständigeere derselben durch Eindampfen der wässerigen Lösung im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom auf ein geringes Volumen oder durch Umkrystallisation aus wenig inässig verdünnter, heisser Salzsäure gewinnen. Man erhält so schöne, derbe, farblose, metallglänzende Nadeln, während die andere Form immer nur als graues krystallinisches Pulver erhalten werden konnte. Beide Modificationen lassen sich durch veränderte Krystallisationsbedingungen leicht in einander überführen. Löst man die beständigeere Form in wenig concentrirter Salzsäure und kühlt schnell ab, so scheidet sich das graue Pulver der zweiten, leichter veränderlichen aus. Beide Formen schmelzen bei 198° . Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
für $C_6H_3(O C_2H_5)_2N H_2 \cdot HCl$		α -Verbdg.	β -Verbdg.
Cl	16.32	16.23	16.15 pCt.
N	6.43	6.68	—

Das Platindoppelsalz der α -Verbindung bildet grüngelbe Nadeln, welche bei 169.5° schmelzen und, dem Lichte ausgesetzt, sich schnell

rein gelb färben. Die Substanz krystallisirt mit 2 Molekülen Wasser. Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab:

	Berechnet		Gefunden
für $(C_{10}H_{15}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$			
Pt	24.41	24.36	24.24 pCt.
H ₂ O	4.43	4.30	— „

Die wasserfreie, bei 100° getrocknete Verbindung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Pt	25.54	25.51 pCt.

Die über die beiden Modificationen der Chlorhydrate mitgetheilten Beobachtungen stehen in der chemischen Litteratur nicht vereinzelt da. Ein ganz analoges Verhalten haben R. Nietzki und O. N. Witt¹⁾ bei dem Chlorhydrat des Ortho-Diamidodiphenylamins beobachtet. Auch hier giebt dieselbe Base (je nach der Darstellung) zwei gleich zusammengesetzte salzsaure Salze, von denen das eine leichter oxydirbar ist, als das andere, das eine die Platinverbindung liefert, während die Lösung des anderen durch dies Reagens nur eine rothe Farbe annimmt.

Zur Isolirung der freien Base wurde die Lösung des salzsauren Salzes mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mit kohlensaurem Natron gefällt. Durch Abkühlen in Eis erhält man dann nach einiger Zeit den weissen Niederschlag in schönen, breiten, farblosen Krystallnadeln, welche bei 32° schmelzen. Man saugt schnell ab und wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser. Die Krystalle färben sich an der Luft schnell dunkelbraun. Der Siedepunkt der Verbindung wurde bei 250 bis 252° gefunden. Die Analyse lieferte die folgenden Zahlen:

	Ber. für $C_6H_3(O C_2H_5)_2NH_2$	Gefunden
C ₁₀	66.29	66.24 pCt.
H ₁₅	8.28	8.55 „
N	7.73	8.22 „
O ₂	17.70	— „
	100.00	

Die Salze des Amidodiäthylresorcins mit Mineralsäuren, sowie mit Oxalsäure und Weinsäure sind sämmtlich in Wasser ausserordentlich leicht löslich, und ihre Lösung leicht oxydirbar. Aus diesem Grunde konnte auch das schwefelsaure Salz, welches in ganz feinen seidenglänzenden Nadeln anschiesst, nicht analysenrein erhalten werden.

Die Base wurde näher characterisirt durch die Darstellung einiger Derivate.

Bibromamidodiäthylresorcin, $C_6HBr_2(OC_2H_5)_2NH_2$, entsteht beim Zusammenbringen einer Lösung von Brom in Eisessig mit einer eben solchen Lösung des Chlorhydrats der Base bei ge-

¹⁾ Diese Berichte XII, 1403.

wöhnlicher Temperatur. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in schwach bräunlich gefärbten, glänzenden Nadeln oder Blättchen, welche bei 112° schmelzen. Die Verbindung ist gegen schwache Oxydationsmittel, z. B. gegen Eisenchlorid, völlig unempfindlich. Alkoholische Kalilauge greift sie nicht an; mit Säuren bildet sie schön krystallisirende Salze, von denen das salzsaure Salz in Wasser schwer löslich ist. Durch Natriumbichromat und Schwefelsäure wird sie zum einem in gelben Nadeln krystallisirenden Chinon oxydirt. Salpetrige Säure verwandelt ihre Salze in die Diazoverbindung, welche mit Resorcin und Alkali eine tief carminroth gefärbte Lösung giebt, aus der Säuren einen Azofarbstoff fällen. Platinchlorid giebt ein schönes Doppelsalz.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_6HBr_2(OC_2H_5)_2NH_2$		Gefunden
Br	47.19	46.93 pCt.

Acetylamidodiäthylresorcin, $C_6H_3(OC_2H_5)_2NH(C_2H_5O)$,

entsteht durch gelindes Erwärmen des Chlorhydrates mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Füllen mit Wasser. Es bildet asbestartige ausserordentlich beständige Nadeln, die aus verdünntem Alkohol rein erhalten werden können. Schwache Oxydationsmittel, sowie salpetrige Säure in Eisessiglösung greifen die Substanz nicht an. Der Körper schmilzt bei 120.5°.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)_2NH(C_2H_5O)$	Gefunden
C ₁₂	64.57	64.20 pCt.
H ₁₇	7.62	7.71 »
N	6.27	6.55 »
O ₃	21.54	— »
	100.00	

Benzoylamidodiäthylresorcin, $C_6H_3(OC_2H_5)_2NH(COC_6H_5)$,

wird erhalten durch Erwärmen des Chlorhydrats mit überschüssigem Benzoylchlorid. Man verjagt das Benzoylchlorid mit Wasserdämpfen, wäscht das zurückbleibende dickflüssige Product mit verdünntem Alkali, löst in wenig Alkohol, giesst von dem schwerlöslichen krystallinischen Rückstande ab und erhält so beim Erkalten lange weisse, glanzlose Nadeln, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Der Schmelzpunkt der wohlcharacterisirten, beständigen Substanz liegt bei 113.5°.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_3(OC_2H_5)_2NH(COC_6H_5)$		
C ₁₇	71.57	71.56 pCt.
H ₁₉	6.66	6.86 „
N	4.91	5.28 „
O ₃	16.86	— „
	100.00	

Der in Alkohol schwerlösliche Rückstand wurde aus viel Alkohol, dann aus Eisessig umkrystallisirt und in kleinen glänzenden prismatischen Krystallen erhalten. Er ist wahrscheinlich das Dibenzoylproduct der Base. Der Schmelzpunkt wurde bei 171° gefunden.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_3(OC_2H_5)_2N(COC_6H_5)_2$		
C ₂₄	74.03	73.51 73.68 pCt.
H ₂₃	5.91	6.67 6.67 „
N	3.79	— — „
O ₄	16.47	— — „
	100.00	

Der erste Plan dieser Arbeit zielte nun darauf hinaus, in der vorbeschriebenen Base mittelst der Griess'schen Reaction die Amidogruppe durch ein Hydroxyl zu ersetzen. Es hat sich hierbei aber dieselbe Schwierigkeit gezeigt, welche bereits einer Reihe von Forschern bei den Versuchen, Amidogruppen durch Hydroxylgruppen zu ersetzen, theils beim Arbeiten mit Diaminen, theils mit Amidophenolen und deren Aethern begegnet ist. Es gelang uns zwar, die Diazoverbindung in reinem Zustande zu isoliren, allein die Zersetzung derselben mit Wasser verläuft anders wie beim Diazobenzol; das Diäthyloxyhydrochinon konnte aus den Zersetzungsproducten nicht isolirt werden. Die diesbezüglichen Versuche sind im Zusammenhang in der folgenden Arbeit beschrieben worden.

Dagegen lehrte die nähere Untersuchung der Oxydationsproducte der Base einen anderen Weg zur Darstellung der Aether des Oxyhydrochinons kennen.

Es wurde schon kurz erwähnt, dass die wässerige Lösung des salzsauren Amidodiäthylresorcins sich äusserst leicht oxydirt. Schon an der Luft bläut sie sich rasch. Versetzt man die Lösung mit Eisenchlorid, so entsteht sofort eine tiefblaue Färbung, welche nach einiger Zeit verschwindet, indem ein violettbrauner Niederschlag entsteht, der sich unter dem Mikroskop als ein Haufwerk kleiner, glänzender Nadeln ausweist. Zur Darstellung grösserer Mengen dieses Körpers verfährt man am besten so, dass man die Lösung von je 5 g des Chlorhydrates der Base in ca. 2 L Wasser mit einer verdünnten

Eisenchloridlösung (12 g $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 12 \text{ aq}$) versetzt. Nach etwa einer Stunde ist der fein krystallinische Niederschlag abgesetzt. Je concentrirter die Lösungen angewandt wurden, je mehr schwarze, nicht-krystallinische Nebenproducte setzten sich ab. Der Körper ist leicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig zu reinigen und bildet dann dunkelstahlblaue, lange, glänzende Nadeln, welche bei 170° schmelzen und zum Theil unzersetzt sublimiren. Er löst sich schwer in Aether, leicht in heissem Alkohol und Eisessig mit tiefblauer Farbe, woraus er sich beim Erkalten fast vollständig wieder abscheidet. In Wasser, wässerigen Alkalien und Säuren ist die Substanz vollkommen unlöslich; von den letzteren wird sie bei längerem Kochen zerstört. Reducirende Agentien, wie Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Zinnchlorür und Salzsäure entfärben die alkoholische Lösung des Farbkörpers schnell unter Abscheidung weisser Krystallnadelchen, die sich an der Luft sogleich wieder blau färben. Die Analyse der schwer verbrennlichen Verbindung ergab Zahlen, welche auf die Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_5$ stimmen.

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_5$	Gefunden	
C_{18}	65.25	65.02	65.15 pCt.
H_{21}	6.34	6.61	6.52 „
N	4.22	4.42	4.49 „
O_5	24.19	—	— „
	100.00		

Versucht man sich eine Vorstellung von der Reaction zu machen, welcher dieser Körper seine Entstehung verdankt, so findet man zunächst, dass eine Verbindung von der Zusammensetzung, wie sie die Analyse anzeigt, sich bilden muss, wenn zwei Moleküle Amidodiäthylresorcin unter Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff und unter Abspaltung von einem Molekül Ammoniak und einem Molekül Aethylalkohol sich vereinigen nach der Gleichung:



Die Hypothese, dass der Vorgang sich so vollzieht, wird gestützt durch die Thatsache, dass sich aus den Mutterlaugen des Farbkörpers durch eine, bei den grossen Flüssigkeitsmengen allerdings mühsame fractionirte Destillation reiner Aethylalkohol isoliren lässt und dass dieselben nach dem Eindampfen und Uebersättigen mit Aetznatron reichliche Mengen von Ammoniak entwickeln. Der Vorgang wird klarer durch die Erwägung, dass zunächst ein Molekül Amidodiäthylresorcin oxydirt werden wird, wobei unter Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff und Abspaltung von Ammoniak und Aethylalkohol ein Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{O}_2$ entstehen muss. Das ist die Zusammensetzung eines Oxäthylchinons, dessen Bildung, da der Aether eines Paraamidoresorcins vorliegt, nichts Ueberraschendes

hat. Die Chinone vereinigen sich nun, wie in einer ganzen Reihe von Untersuchungen gezeigt worden ist¹⁾, in glatter Reaction mit Ammoniak und Amidobasen unter Bildung von Körpern, welche mit dem oben beschriebenen grosse Aehnlichkeit besitzen. Es bleiben dabei, wie aus den neueren der angeführten Arbeiten hervorgeht, die Chinonsauerstoffatome völlig intact, während ein oder mehrere Reste der Amidobase ebensoviele Wasserstoffatome des Benzolringes substituieren. Diese meist gefärbten und, falls die Amidoreste keine freien Hydroxylgruppen enthalten, neutralen Verbindungen besitzen die Fähigkeit durch Reduction unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen in ungefärbte Körper überzugehen, die meist schon an der Luft durch Oxydation den ursprünglichen Farbkörper zurückliefern.

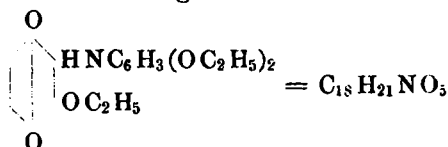
Die erwähnten Reactionen wurden von den verschiedenen Forschern auf verschiedene Weise ausgeführt, theils durch Einwirkung des Chinons in alkoholischer Lösung, theils in Eisessiglösung auf die Base, theils — wie namentlich beim Paraamidophenol — unter Anwendung einer schwach sauren wässerigen Lösung des Salzes der Base. Unter Einhaltung der letzteren Bedingungen erhielten Zincke und Hedebrand²⁾ aus Paraamidophenol durch Condensation mit Benzochinon die Verbindung $C_6H_2[NHC_6H_4(OH)]_2O_2$ ³⁾. Wenn bei der von uns ausgeführten Oxydation des Amidodiäthylresorcins zuerst ein Oxäthylchinon entstand, so waren die Bedingungen, unter denen die genannten Forscher arbeiteten, gegeben und der Vereinigung eines Moleküls des Chinons mit einem Molekül noch intacter Base stand nichts im Wege. Der oben beschriebene, bei 140° schmelzende Körper zeigt in der That alle Eigenschaften, welche von einer solchen Verbindung zu erwarten waren. Wir erinnern nur an die charakteristische, stahlblaue Färbung der Krystalle, die Löslichkeit derselben in concentrirter Schwefelsäure mit tief blauer Farbe, die Schwerlöslichkeit in Alkohol, Aether, Eisessig, die Schwerverbrennlichkeit, die Fähigkeit zum Theil unzersetzt zu

¹⁾ Woskresenski, Journ. für prakt. Chem. 34, 251. — Hesse, Ann. Chem. Pharm. 114, 306. — A. W. Hofmann, Compt. rend. 56, 1143, Jahresber. f. Chem. 1863, 415. — Wichelhaus, Diese Berichte V, 851. — Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, 13. — Carstanjen, Journ. für prakt. Chem. [2] 3, 50. — Schultz, Diese Berichte X, 1792. — Anschütz und Schultz, Ann. Chem. Pharm. 196, 51. — Zincke (Plimpton, Hof, Wülffing, Breuer), Diese Berichte XI, 1998; XII, 1641; XIV, 92. — Knapp und Schultz, Ann. Chem. Pharm. 210, 173. — Baltzer, Diese Berichte XIV, 1899. — Liebermann und Jacobson, Ann. Chem. Pharm. 211, 75. — Zincke und Hedebrand, Diese Berichte XVI, 1555; Ann. Chem. Pharm. 226, 60. — Zincke, Diese Berichte XVIII, 786; XIX, 2493.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 226, 70.

³⁾ I. c. ist, wie wir glauben, irrthümlich die Formel $C_6H_2[NH_2C_6H_4(OH)]_2O_2$ abgedruckt.

sublimiren, die Reducirbarkeit und die leichte Oxydirbarkeit des Reactionsproductes. Dazu kommt, dass sich die Substanz nach der von Baltzer¹⁾ auf das α -Naphtochinonanilid angewandten Methode durch Kochen mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure leicht zersetzt in Amidodiäthylresorcin und eine in Alkali leicht lösliche Materie, welche ein monoäthylirtes Tetraoxybenzol sein müsste, deren Untersuchung aber noch nicht abgeschlossen ist. Es sind dies alles Eigenschaften, welche dieser Körperklasse zukommen, so dass kein Zweifel übrig bleibt, dass eine Verbindung von Amidodiäthylresorcin mit Aethoxychinon vorliegt, welche die folgende Constitution besitzt:



Nach der Erklärung der Entstehung dieses Körpers haben wir es also mit zwei aufeinander folgenden Processen zu thun, erstens mit der Oxydation der Base und zweitens mit der Vereinigung des gebildeten Oxydationsproductes mit dem überschüssigen Amidokörper. Das erste Oxydationsproduct ist aber der Aethyläther des Oxychinons, aus welchem voraussichtlich leicht die gesuchten Aether des Oxyhydrochinons gewonnen werden mussten. Es war daher vor Allem zu versuchen, ob durch veränderte Oxydationsbedingungen nicht die Gesamtmenge der Base in das Chinon übergeführt werden könne.

Zur Darstellung von Chinon aus Anilin empfiehlt R. Nietzki²⁾ neuerdings die Oxydation so vorzunehmen, dass zu der Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure unter guter Kühlung eine concentrirte Lösung von Natriumbichromat allmählich zugegeben wird. Da sich hierbei gleichzeitig Chinhydron und Hydrochinon neben harzigen Producten bilden, so ist es nach demselben Forscher zweckmässig, das Ganze mit schwefliger Säure zu reduciren, das Hydrochinon der Flüssigkeit mit Aether zu entziehen, und dieses dann wieder mit Chromsäuremischung zu Chinon zu oxydiren.

Nach diesem Verfahren gelang die Darstellung des Aethoxychinons aus Amidodiäthylresorcin nicht. Die Flüssigkeit färbt sich sofort blau und scheidet bei weiterem Zusatz harzige Massen aus, aus welchen kein Chinon oder Hydrochinon isolirt werden konnte. Dagegen liefert eine kleine Modification des Nietzki'schen Verfahrens ein sehr gutes Resultat. Lässt man nämlich unter Anwendung der von Nietzki³⁾ für die Benzochinondarstellung empfohlenen Mengen

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1839.

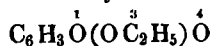
²⁾ Diese Berichte XIX, 1467.

³⁾ Diese Berichte XIX, 1467.

von Bichromat und Schwefelsäure eine Lösung des salzsauren oder schwefelsauren Salzes des Amidodiäthylresorcins in die verdünnte (ca. 100 ccm Wasser auf 1 g Base) Chromsäuremischung unter Kühlung (die Oxydationen wurden immer zwischen 10—20° C ausgeführt) und beständigem Umschwenken der Mischung tropfenweise einfließen, so erhält man eine braune Flüssigkeit, welche nur kaum nennenswerthe Mengen von Harz enthält und der das gebildete Aethoxychinon leicht mit Aether entzogen werden kann. Dasselbe hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers in schönen gelben Nadeln, in fast reinem Zustande und in nahezu quantitativer Ausbeute.

Vielleicht lässt sich diese Abänderung des Nietzki'schen Verfahrens auch zur Darstellung von Benzochinon aus Anilin mit Vortheil verwerthen.

Aethoxychinon,



Das nach dem beschriebenen Verfahren gewonnene Aethoxychinon wurde zur völligen Reinigung bei etwa 60—70° der Sublimation unterworfen. Man erhält so lange, gelbe, glänzende Nadeln, welche den Krystallen des Benzochinons sehr ähnlich sehen und bei 117° schmelzen. Die Analyse ergab:

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{O}_2$		Gefunden	
C ₈	63.15	62.41	63.30 pCt.
H ₈	5.26	5.54	5.79 „
O ₃	31.59	—	—
100.00			

Der Körper besitzt nicht mehr den unangenehmen, stechenden Geruch des Benzochinons und unterscheidet sich in dieser Beziehung auch von dem von Mühlhäuser ¹⁾ aus dem Anisidin durch Oxydation gewonnenen, für Methoxychinon gehaltenen Chinon. Die Substanz riecht schwach aromatisch aber immerhin noch chinonartig. Sie löst sich mässig in warmem Wasser, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, erleidet beim Kochen aber gleichzeitig Zersetzung. Die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol und Aether und können wie das Benzochinon aus Ligroin umkrystallisirt werden. Bringt man eine Spur des Körpers in Wasser oder Alkohol mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung des Chlorhydrats des Amidodiäthylresorcins zusammen, so erhält man, namentlich beim Erwärmen die charakteristische Blaufärbung, welche die Bildung des oben beschriebenen Condensationsproductes anzeigt. Andererseits liefert auch dieses, in Eisessig gelöst und zu der oben beschriebenen Chromsäuremischung getropft, das Aethoxychinon, wenn auch nicht so

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 251.

glatt, wie die Base. Sollte noch ein Zweifel gewesen sein hinsichtlich der Stellung der Amidogruppe in dem Amidodiäthylsresorcin, so würde die Thatsache, dass so leicht ein Chinon daraus erhalten wird, denselben beseitigen, da bis jetzt Chinone mit ähnlichen Eigenschaften wie das Benzochinon nur aus Paraverbindungen dargestellt worden sind.

Aethoxyhydrochinon, $C_6H_3(OH)(OC_2H_5)(OH)$.

Sättigt man die wässrige Lösung des Aethoxychinons mit schwefliger Säure und schüttelt mit Aether aus, so bleibt beim Abdunsten des letzteren ein öliges, rasch erstarrender Rückstand. Der Körper kann leicht aus Benzol oder auch aus wenig Wasser, welches etwas schweflige Säure enthält, umkrystallisirt werden. Er bildet im reinen Zustande derbe, fast farblose Prismen, welche bei 112.5° schmelzen. Beim Erhitzen sublimirt die Substanz nicht eben leicht in feinen Blättchen, deren Schmelzpunkt aber stets niedriger und nicht constant gefunden wurde. Die Analyse zeigt, dass der Monoäthyläther des Oxyhydrochinons vorliegt:

Ber. für $C_6H_3(OH)(OC_2H_5)OH$		Gefunden
C_8	62.33	62.15 pCt.
H_{10}	6.49	6.72 >
O_3	31.18	—
100.00		

Der Körper zeigt im Allgemeinen die Eigenschaften des Hydrochinons. Die Krystalle lösen sich leicht in wässrigem Alkali, in Wasser, Alkohol, Aether, nur mässig in Benzol. Die wässrige Lösung mit wenig Eisenchlorid versetzt, giebt eine dunkelbraune Färbung, welche auf Zusatz von mehr Eisensalz in eine hellgelbe umschlägt und dann an Aether reines Aethoxychinon abgiebt. Silbernitrat wird schon in der Kälte schnell reducirt, Ammoniak, sowie Sodalösung färben die Flüssigkeit grün und nach einiger Zeit braun. Eisenoxydulsalz ruft keine Veränderung hervor.

Triäthoxyhydrochinon, $C_6H_3(OC_2H_5)_3$ (1. 3. 4).

Das Aethoxyhydrochinon lässt sich durch Aethylierung leicht in einen neutralen Körper überführen. 1 Theil der Substanz wurde mit 0.72 Theilen Kalihydrat und 2.02 Theilen C_2H_5J bis zur neutralen Reaction am Rückflusskühler gekocht. Aether nimmt nach dem Verjagen des Alkohols und nach dem Zusatz von etwas verdünntem Alkali eine neutrale Substanz auf, welche beim Abdunsten des Aethers als farbloses Oel zurückbleibt. Mit Eis gekühlt wurde dasselbe rasch fest. Man erhält den Körper nach dem Pressen zwischen kaltem Fliesspapier, Lösen in Alkohol und Fällen mit Eiswasser leicht rein

in langen, weissen, glänzenden Nadeln, welche genau bei 34° schmelzen. Die Analyse zeigt, dass der Triäthyläther eines Trioxybenzols vorliegt:

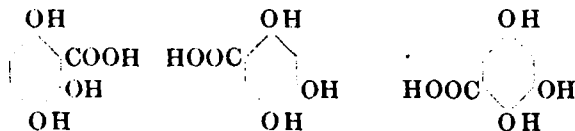
	Berechnet für $C_6H_3(O C_2H_5)_3$ (1. 3. 4)	Gefunden
C_{12}	68.57	68.53 pCt.
H_{18}	8.57	9.13 »
O_3	22.86	— »
	100.00	

Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, äusserst leicht löslich in Alkohol und Aether und können leicht mit Wasserdämpfen verflüchtigt werden.

Somit ist denn auch der dritte und letzte Triäthyläther eines Trioxybenzols, welcher unseren jetzt herrschenden Theorien nach möglich ist, nämlich der dem Oxyhydrochinon entsprechende gewonnen worden, und der aus diesen Theorien gefolgerte Schluss, dass derselbe mit dem aus dem Aesculetin gewonnenen neutralen Triäthoxybenzol, welches verschieden war von dem Triäthylphloroglucin und dem Triäthylpyrogallol, identisch sein müsse, hat sich vollkommen bestätigt. Wir waren in der Lage beide neben einander vergleichen und so die Identität mit Sicherheit feststellen zu können.

Das Aesculetin ist also in der That ein Derivat des Oxyhydrochinons und seine Constitution somit bis auf die Stellung, an welcher der Acrylsäurerest in den Benzolring eingreift, vollständig aufgeklärt.

Aber auch hinsichtlich dieser letzten Frage dürfte man nun bald Aufschluss erhalten können. Vom Oxyhydrochinon lassen sich drei Monocarbonsäuren ableiten, welchen die Formeln:



zukommen.

Der Triäthyläther einer derselben ist aus dem Aesculetin durch Oxydation der Triäthyläsculetinsäure erhalten worden. Wir werden versuchen, eine oder mehrere dieser Säuren auf synthetischem Wege darzustellen und zwar aus einem Material, welches über die Stellung der Hydroxylgruppen keinen Zweifel lässt. Geeignet dazu erscheint z. B. die β -Resorcylsäure, aus welcher man auf demselben Wege wie wir aus dem Resorcin zu dem Triäthyläther des Oxyhydrochinons gelangt sind, eine Triäthoxychinoncarbonsäure wird darstellen können. In der That haben vorläufige Versuche gezeigt, dass sich diese Resorcincarbonsäure mit Leichtigkeit in eine Benzolazoverbindung überführen lässt, in einen rothen Farbstoff, der

leicht reducirt und äthylirt werden kann, und über dessen Abbau wir demnächst berichten werden.

Die im Vorhergehenden mitgetheilten Ergebnisse lassen erkennen, dass man vom Resorcin mit Hülfe von Diazobenzol leicht zu Derivaten des Oxyhydrochinons gelangen kann. Es liegt somit natürlich nahe, das Trioxyphenol selbst auf dem analogen Wege zu isoliren. Derartige Versuche sind im Gange, wenn auch noch nicht abgeschlossen. Man kann dabei ausgehen von dem eben beschriebenen Aethoxyhydrochinon, aus welchem nach den bekannten Methoden die Aethylgruppe abgespalten werden muss, oder von einem Monoäthylbenzolazoresorcin, welches die Oxäthylgruppe zur Azogruppe in der Parastellung enthält, oder endlich vom Benzolazoresorcin selbst, indem man die bezeichneten Körper demselben Verfahren, welches vorstehend für den Abbau der Diäthylverbindung beschrieben worden ist, unterwirft. Zunächst wurde das oben näher charakterisirte Benzolazomonoäthylresorcin reducirt und daraus ein

Monoäthylamidoresorcin, $C_6H_3(OH)(OC_2H_5)NH_2$,

erhalten. Man erhält die Verbindung in analoger Weise wie das Diäthylderivat durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure, Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Versetzen des mit Schwefelwasserstoff gesättigten Filtrats mit pulverigem kohlensaurem Natron. Dabei füllt sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit mit einer reichlichen Menge schöner farbloser breiter Nadeln, die sich schnell zu Boden setzen, abfiltrirt, in schwefelwasserstoffhaltiger verdünnter Salzsäure gelöst und wieder mit einer Sodalösung ausgefällt werden. Nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren in dieser Weise ist die ausserordentlich luftempfindliche Substanz vollkommen rein. Man wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser aus und trocknet in gelinder Wärme an einem vor Luftzug geschützten Orte. In trockenem Zustande sind die Krystalle nur schwach bräunlich gefärbt und lassen sich beliebig lange aufbewahren.

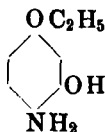
Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_3(OC_2H_5)(OH)NH_2$		
C ₈	62.74	62.37 pCt.
H ₁₁	7.81	7.29 „
N	9.15	9.39 „
O ₂	20.30	— „
	100.00	

Die Substanz schmilzt glatt bei 148°, löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und wird leicht von Alkohol und Aether aufgenommen. Mit Säuren bildet sie schön krystallisirende, in Wasser

sehr leicht lösliche Salze. Die Lösungen dieser letzteren färben sich an der Luft schnell violettroth unter Bildung eines Farbkörpers, der aus viel heissem Alkohol in rothen Nadelchen krystallisirt, bei 257° schmilzt und sich in Säuren mit violettrother Farbe löst. Ob dieser Körper ein Chinonanilid oder eine complicirter zusammengesetzte Verbindung darstellt, soll erst die weitere Untersuchung ergeben. Die concentrirte Lösung des salzsauren Salzes der Base giebt mit Platinchlorid kein Platindoppelsalz, sondern nur eine tief dunkelbraune Färbung; Eisenchlorid wirkt in derselben Weise ein.

Die Oxydation der Base mit einer Mischung von Natriumbichromat und verdünnter Schwefelsäure scheint ein anderes Chinon zu liefern als das Amidodiäthylresorcin. Wir erhielten nach dem oben für dieses beschriebenen Verfahren bis jetzt nur Spuren desselben. Daraus könnte man schliessen, dass dem monoäthylirten Amidoresorcin die Constitution



zukommt, und dass aus ihm das bei der Oxydation leicht veränderliche Oxychinon gebildet wird. Wir hoffen bei geeigneter Abänderung der Oxydationsbedingungen dasselbe in besserer Ausbeute rein darstellen zu können und beabsichtigen auch das Para-Amidoresorcin selbst in Bezug auf sein Verhalten gegenüber Oxydationsmitteln zu untersuchen.

Wir bemerken noch, dass wir Herrn Dr. K. Albrecht für vielfache freundliche Unterstützung bei der vorliegenden Arbeit besten Dank schulden.

240. W. Pukall: Zur Kenntniss der Griess'schen Reaction in ihrer Anwendung auf Amidophenole und über einige Derivate des Orthobenzolazoresorcins.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. März 1887 von Hrn. W. Will.)

In der vorhergehenden Abhandlung ist bereits darauf hingewiesen worden, dass die Darstellung und das Studium des aus dem *p*-Benzolazodiäthylresorcin erhaltenen Amidodiäthylresorcins zu dem Zwecke unternommen wurde, um durch Ersetzung der Amidogruppe in demselben durch einen Wasserrest zu einem Diäthylderivat des Oxyhydro-