

spricht, ausgenommen den einen Versuch mit dem Chinon, keineswegs gegen obige Annahme und würde der Kohlenwasserstoff dann wohl identisch sein mit dem von C. Gräbe aus dem Chrysochinon dargestellten Körper.

Versuche nach dieser Richtung haben wir noch nicht anstellen können, wollen aber demnächst Phenylnaphtaline synthetisch darzustellen suchen und dieselben auf ihr Verhalten bei der Oxydation prüfen. Von den Resultaten dieser Versuche wird es dann abhängen, ob die jetzt angenommene Formel für den Kohlenwasserstoff beibehalten werden darf, oder nicht.

II. Ueber die Einwirkung von Chinonen auf Amidophenole;

von *Th. Zincke* und *A. Hebebrand*.

Die Einwirkung primärer Amine, wie Anilin, Toluidin, Methyl- und Aethylamin auf verschiedene Chinone ist von dem Einen von uns eingehend untersucht worden, in der Erwartung, dafs es so gelingen werde zu entscheiden, ob alle Chinone als Diketone anzusehen seien, oder nur einzelne derselben. Die Untersuchungen haben verschiedene für diese Frage wichtige Thatsachen ergeben, aber zur Entscheidung derselben genügen sie nicht und es ist deshalb die Untersuchung auf die Phenylhydrazin- und Amidophenolderivate der Chinone ausgedehnt worden.

Bezüglich der letzteren haben wir die Einwirkung des *Benzochinons* auf *o-* und *p-Amidophenol* eingehend studirt, auch einige Versuche mit den Amidokresolen ausgeführt, bei den übrigen Chinonen uns aber auf wenige vergleichende Versuche beschränkt.

1) Benzochinon und *o*-Amidophenol.

Das *Benzochinon* wirkt auf *o*-Amidophenol in ähnlicher Weise ein, wie Chloranil auf Dimethylanilin, Methyl-diphenylamin u. s. w.; es entzieht unter Bildung einer *basischen Verbindung* mehreren Mol. des Amidophenols Wasserstoffatome und geht selbst in Hydrochinon über. Ein durch *o*-Amidophenol substituirtes Benzochinon haben wir bei unseren Versuchen nicht beobachten können.

Man läßt die Einwirkung am besten in heißer concentrirter alkoholischer Lösung vor sich gehen und wendet auf 30 Th. *o*-Amidophenol 40 bis 45 Th. *Chinon* an. Beim Erkalten scheidet sich das Oxydationsproduct fast vollständig in kleinen Nadelchen ab, welche mit kaltem Alkohol ausgewaschen werden.

In der alkoholischen Mutterlauge bleiben nur Spuren der Base gelöst; auf Zusatz von Wasser fällt ein brauner, in Säuren unlöslicher Körper, sowie unverändertes *o*-Amidophenol aus; das entstandene Hydrochinon bleibt in Lösung und kann durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden.

Aus 30 g *o*-Amidophenol erhält man 15 bis 20 g des basischen Oxydationsproductes.

Ganz in derselben Weise wie Benzochinon wirken *Chloranil*, *Toluchinon*, *Thymochinon* auf das *o*-Amidophenol ein, während α - und β -Naphthochinon krystallinische, in Alkalien lösliche, nicht basische Verbindungen geben, welche bei 201° resp. 222° schmelzen.

Andere Oxydationsmittel führen nicht zu der basischen Verbindung. G. Fischer *) giebt zwar an, dafs er durch Oxydation von *o*-Amidophenol mit rothem Blutlaugensalz eine Verbindung $C_{12}H_{10}N_3O_4$ erhalten habe; dieselbe scheint aber

*) Journ. f. prakt. Chemie [2] 18 313.

nicht identisch mit der von uns dargestellten zu sein. Auch das von Schmidt und Bennewitz *) mit Hilfe von Chlor-kalk dargestellte Product hat mit unserer Verbindung nichts zu thun.

Die Base bildet kleine violette Nadelchen, welche bei 250° schmelzen und in höherer Temperatur ein aus kleinen glänzenden rothen Nadeln bestehendes Sublimat geben. In Alkohol, Benzol, Chloroform ist die Verbindung sehr schwer löslich; bedeutend leichter löslich ist sie in Anilin. Aus heissem Alkohol scheidet sie sich in violetten glänzenden Blättchen aus. Verdünnte Säuren lösen sie mit tiefrother Farbe unter Bildung von Salzen, welche durch viel Wasser zerlegt werden.

1. 0,1968 g lieferten **) 0,4866 CO₂ und 0,0765 H₂O.
2. 0,1773 g „ 0,4403 „ „ 0,0674 „
3. 0,2126 g „ 22,8 cbcm Stickstoff bei 10,5° und 756 mm Druck.
4. 0,1917 g lieferten 21 cbcm Stickstoff bei 11° und 752 mm Druck.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel C₁₂H₉N₂O₂, welche natürlich verdoppelt werden muß.

	Berechnet für C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O ₄	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	67,60	67,48	67,75	—	—
H	4,22	4,31	4,22	—	—
N	13,14	—	—	12,74	12,92.

Die Reaction würde dann zwischen 4 Mol. Amidophenol verlaufen sein, denen 10 At. Wasserstoff entzogen werden. Einfacher erscheint die Reaction, wenn dem Oxydationsproduct die Formel C₁₂H₉N₂O₂ zukommt, welche 67,92 C, 3,77 H und

*) Journ. f. prakt. Chemie [2] S, 1.

**) Die Substanz wurde mit gepulvertem Kupferoxyd im Glasröhrchen gemischt. In derselben Weise sind die übrigen Verbindungen analysirt worden.

13,2 N verlangt. 2 Mol. des Amidophenols hätten sich dann unter Austritt von 6 At. Wasserstoff zu der Base condensirt.

Um eine sichere Wasserstoffbestimmung zu erlangen, wurde noch eine Verbrennung im Platinschiffchen ausgeführt und dabei 67,73 C und 4,05 H gefunden, so dafs allerdings die zweite Formel zulässig erscheint. Wir halten aber doch die Formel $C_{24}H_{18}N_2O_4$ für die richtigere (vergl. auch die allgemeinen Bemerkungen).

Von verdünnten Alkalien wird die Base in der Kälte nicht angegriffen; beim Erwärmen tritt unter Entwicklung von *Ammoniak* Lösung ein, mit wässrigen Alkalien langsam, mit alkoholischen rasch. Aus der alkalischen Lösung kann mit Aether *o-Amidophenol* ausgezogen werden, während saure Körper in Lösung bleiben.

Weniger energisch wirkt Barytwasser; es entsteht neben Amidophenol ein hoch schmelzender basischer Körper, aber in so geringer Menge, dafs wir auf eine Untersuchung verzichten mußten.

Salze der Base $C_{12}H_9N_2O_2$. — Die Base ist, die Formel $C_{12}H_9N_2O_2$ zu Grunde gelegt, einsäurig *). Die Salze sind leicht darstellbar; sie zeichnen sich durch grünlichen, metallischen Glanz aus, sind in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich. Bei Gegenwart von viel Wasser zerfallen sie in Base und freie Säure und lassen sich aus Wasser nur bei Gegenwart von freier Säure umkrystallisiren.

Das *Chlorhydrat*, $C_{12}H_9N_2O_2 \cdot HCl$, bildet cantharidengrüne, verzweigte Nadeln.

0,4212 g gaben 0,2498 AgCl.

	Berechnet für $C_{12}H_9N_2O_2Cl$	Gefunden
HCl	14,58	15,08.

*) Der Einfachheit wegen verdoppeln wir die Formel nicht.

Das Chlorhydrat bildet mit Metallchloriden charakteristische Doppelsalze.

Das *Platindoppelsalz* bildet breite, braunrothe, in heißem Wasser lösliche Nadeln.

1. 0,1649 g gaben mit Kalk geglüht 0,1670 AgCl.

2. 0,1466 g bei 100° getrocknet gaben 0,0302 Pt.

	Berechnet für (C ₁₂ H ₉ N ₃ O ₂ HCl) ₂ PtCl ₄	Gefunden	
		1.	2.
Cl	25,41	25,05	—
Pt	23,29	—	21,63.

Der Chlorgehalt stimmt demnach für die Formel, der Platingehalt ist zu gering. Wir haben nun noch eine ganze Anzahl von Analysen ausgeführt, niemals aber, selbst bei mehrfach umkrystallisirter Substanz, über 21,75 pC. Pt erhalten und können uns die Differenz nicht erklären.

Das *Quecksilberchlorid*- und das *Zinkchloriddoppelsalz* sind braun, krystallinisch, das *Zinnchloriddoppelsalz* bildet grüne kleine Krystallnadeln.

Zinnchlorür wirkt reducirend auf das Chlorhydrat ein; es bildet sich ein farbloses Zinnchlorürdoppelsalz, welches durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das salzsaure Salz einer farblosen Base giebt, die sich aber an der Luft rasch oxydirt und in die erste Base zurückverwandelt.

Das *Sulfat* bildet ein grünes krystallinisches Pulver.

0,4713 g gaben 0,3606 BaSO₄.

	Berechnet für C ₁₂ H ₉ N ₃ O ₂ H ₂ SO ₄	Gefunden
H ₂ SO ₄	31,51	32,21.

Das *Oxalat* bildet grüne, in Alkohol leicht lösliche Nadeln, das *Pikrat* stahlblaue, grün reflectirende Nadeln, welche bei 235 bis 236° unter Zersetzung schmelzen.

Acetyl- und Benzoylverbindung der Base.

Die *Acetylverbindung* entsteht beim Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid; sie scheidet sich in braunen Krystall-

nadeln aus und kann durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt werden. Gelbe oder bräunliche Nadeln und Blättchen, welche bei 285° schmelzen, in Alkohol wenig löslich, leichter in Eisessig und in Benzol.

1. 0,1906 g gaben 0,4566 CO₂ und 0,0761 H₂O.
2. 0,1528 g " 0,8690 " " 0,0624 "
3. 0,2449 g " 23 cbcm Stickstoff bei 8° und 736 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₂ H ₉ N ₃ O ₂ · C ₂ H ₅ O	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	65,88	65,33	65,86	—
H	4,31	4,44	4,53	—
N	10,98	—	—	10,98.

Die *Benzoylverbindung* entsteht beim Erhitzen der Base mit Benzoësäureanhydrid auf 150°. Nach dem Auswaschen mit Alkohol krystallisirt man aus heifser Essigsäure. Kleine gelbliche Krystallnadeln, in heifser Essigsäure und in Benzol löslich. Schmelzp. 264,5°.

0,2069 g Substanz gaben 0,5444 CO₂ und 0,0837 H₂O.

	Berechnet für C ₁₁ H ₈ N ₃ O ₂ · C ₇ H ₅ O	Gefunden
C	71,92	71,76
H	4,10	4,49.

Kali- oder Natronlauge wirken auch beim Kochen nur langsam auf die *Acetyl-* und *Benzoylverbindung* ein; alkoholisches Kali löst dieselben beim Erwärmen leicht auf, ohne dafs Zersetzung eintritt. Beim Kochen mit alkoholischem Kali findet Ammoniakentwicklung statt und auf Zusatz von Säure scheidet sich nichts aus.

Verhalten der Acetylverbindung gegen Oxydationsmittel.

Die Acetylverbindung wird von Chromsäure in Essigsäurelösung heftig angegriffen; die Oxydation scheint eine vollständige zu sein, die Flüssigkeit bleibt nach dem Verdünnen mit Wasser klar und giebt an Aether nichts Charakteristisches ab. Setzt man eine wässrige Lösung von Chrom-

säure zu der Lösung der Base in Eisessig und erhitzt, so findet nur geringe Einwirkung statt, beim Verdünnen mit Wasser fällt die Acetylverbindung, unverändert aus, besitzt jetzt aber eine schön gelbrothe Farbe.

Salpetersäure wirkt ebenfalls heftig ein, doch gelingt es bei vorsichtiger Oxydation, ein charakteristisches Product zu erhalten. Man suspendirt die Acetylverbindung in kleinen Mengen in Eisessig, setzt einige Tropfen Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. zu und erwärmt.

Die Acetylverbindung löst sich zunächst mit tief brauner Farbe auf, die aber bald in ein helles Braunroth übergeht; jetzt läßt man erkalten, wobei sich das Reactionsproduct in prachtvoll goldglänzenden Blättchen abscheidet, welche durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 275 bis 280°, doch tritt schon bei 265° Schwärzung ein; in Eisessig und in Alkohol ist die Verbindung leichter löslich als die Acetylverbindung. Als weiteres Oxydationsproduct liefs sich in der sauren Flüssigkeit Oxalsäure in reichlicher Menge nachweisen.

1. 0,3375 g gaben 0,7066 CO₂ und 0,1061 H₂O.
2. 0,2135 g gaben 0,4469 CO₂ und 0,0669 H₂O.
3. 0,2008 g gaben 24,4 cbem Stickstoff bei 16° und 751 mm Druck.

C	57,09	57,08	—
H	3,49	3,48	—
N	—	—	13,99.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel C₂₄H₁₅N₅O₈, welche 57,48 pC. C, 2,99 pC. H und 13,99 pC. N verlangt; auf die halbirte Formel läßt sich diese Verbindung nicht mehr beziehen. Danach scheint die Einwirkung in der Weise verlaufen zu sein, dafs die beiden Acetyle der Verbindung C₂₄H₁₆N₄O₄(C₂H₃O)₂ sich zu Oxalsäure oxydiren und durch 2 At. Sauerstoff ersetzt werden, während gleichzeitig eine Nitrogruppe an Stelle von Wasserstoff tritt. Die Verbindung

kann also durch die Formel $C_{24}H_{15}(NO_2)_4O_6$ ausgedrückt werden; ihr Verhalten beweist, daß sie als ein Chinon aufzufassen ist.

Zinn und Salzsäure wirken kräftig reducirend ein, man erhält ein körniges weißes Zinndoppelsalz; nach Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff tritt rasch Braunfärbung ein.

Von Alkalien wird das Oxydationsproduct beim Erwärmen mit violetter Farbe gelöst; die Lösung enthält ein Kaliumsalz, welches sich auf Zusatz von Alkohol in kleinen gelbrothen Nadelchen abscheidet. Verdünntes alkoholisches Kali löst das Oxydationsproduct beim Erwärmen auf. Salzsäure scheidet aus dieser Lösung einen in glänzenden braunrothen Blättern krystallisirenden Körper, wahrscheinlich ein *Oxyderivat*, ab.

Mit Anilin giebt das Oxydationsproduct eine charakteristische Verbindung, welche aus Eisessig in dunkelblauen, bei 229° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Man erhält sie durch Erhitzen mit Anilin und Alkohol auf 100° , doch muß ein größerer Ueberschuß von Anilin vermieden werden.

Die Analyse ergab 13,19 pC. Stickstoff, woraus folgern würde, daß die Verbindung nicht durch einfachen Eintritt von NHC_6H_5 an Stelle von H entstanden sein kann. Ein Körper von der Formel $C_{24}H_{14}N_5O_6(NHC_6H_5)$ würde 14,18 pC. N enthalten. Wahrscheinlich findet gleichzeitig Eintritt von OH statt, wie dieses schon bei einzelnen Chinonderivaten beobachtet worden ist. Für eine Verbindung, welche neben $NH.C_6H_5$ noch 2 OH-Gruppen enthält, berechnen sich 13,46 pC. N.

Die *Benzoylverbindung* wird unter den oben angegebenen Bedingungen von Salpetersäure nicht oxydirt, sie fällt auf Zusatz von Wasser unverändert aus, wovon wir uns durch Vergleich der Eigenschaften und Analyse überzeugt haben.

	Berechnet	Gefunden
C	71,92	71,26
H	4,10	4,37.
		5 *

Einwirkung von salpetriger Säure auf die Base.

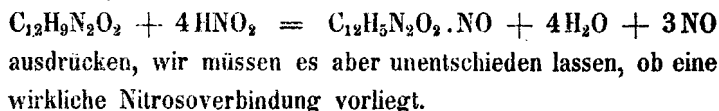
Wir haben uns mit dieser Reaction in der Hoffnung beschäftigt, das Vorhandensein von NH-Gruppen in der Base nachweisen zu können. Dieselbe verläuft aber complicirt; es treten 2 NO allerdings an Stelle von 2 H in die Verbindung $C_{24}H_{18}N_4O_4$ ein, gleichzeitig werden aber weitere vier Wasserstoffatome fortgenommen und man erhält eine Verbindung $C_{24}H_{10}N_4O_4(NO)_2$.

Eine Lösung der Base in überschüssiger verdünnter Salzsäure wird allmählich mit einer schwach angesäuerten Lösung von Natriumnitrit versetzt und die sich ausscheidende Verbindung durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig gereinigt. Sie bildet kleine rothe, bei 290° noch nicht schmelzende Nadeln; von Alkalien wird sie zersetzt, Salpetersäure oxydirt sie in essigsaurer Lösung zu einem bei 260° schmelzenden, in gelben Nadeln krystallisirenden Körper.

1. 0,2552 g gaben 0,5625 CO₂ und 0,0545 H₂O.
2. 0,4178 g gaben 0,9211 CO₂ und 0,0878 H₂O.
3. 0,1890 g gaben 28,6 cbcm Stickstoff bei 9,5° und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_5N_2O_2NO$	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	60,25	60,12	60,12	—
H	2,09	2,37	2,33	—
N	17,57	—	—	17,91.

Die Bildung dieser Verbindung läßt sich durch die Gleichung :

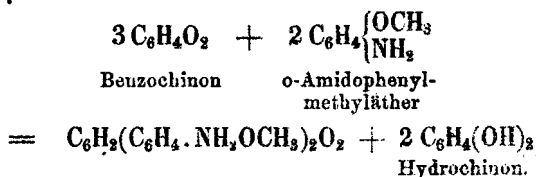


2) Einwirkung von Benzochinon auf *o*-Amidophenylmethyläther und Acetyl-*o*-Amidophenol.

Um zu entscheiden, welche Wasserstoffatome des *o*-Amidophenols durch Benzochinon fortgenommen werden und einen

Einblick in die Constitution der Base zu gewinnen, haben wir Chinon auf *o*-Amidophenylmethyläther, $C_6H_4 \begin{Bmatrix} OCH_3 \\ NH_2 \end{Bmatrix}$, und auf Acetyl-*o*-Amidophenol, $C_6H_4 \begin{Bmatrix} OH \\ NH \end{Bmatrix} \cdot C_2H_5O$, einwirken lassen.

Der Methyläther — erhalten durch Reduction des *o*-Nitrophenylmethyläthers mit Zinn und Salzsäure — reagirt mit dem Chinon genau in derselben Weise wie Anilin und *p*-Amidophenol :



Das Substitutionsproduct scheidet sich in Form eines krystallinischen Niederschlags aus, welcher aus Eisessig und Benzol umkrystallisirt werden kann. Es bildet rothviolette Nadeln, welche bei 230° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll blauer Farbe lösen. Es besitzt weder saure noch basische Eigenschaften.

1. 0,2006 g gaben 0,4986 CO₂ und 0,0962 H₂O.
2. 0,2341 g gaben 15,9 cbcm Stickstoff bei 9° und 737 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
C	68,57	67,78	—
H	5,14	5,32	—
N	8,00	—	7,92.

Auf das Acetylderivat des *o*-Amidophenols *) wirkt Benzochinon in keiner Weise ein; weder ein Substitutions-

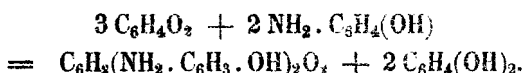
*) Nach Morse (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 232) soll sich Acetylamidophenol bei der Behandlung von *o*-Nitrophenol mit Zinn und Eisessig bilden. Es ist uns nicht gelungen, auf diese Weise die betreffende Verbindung darzustellen, das Nitrophenol wurde reducirt, ohne dass die Acetylverbindung entstand. (Siehe unten.) Dagegen erhält man das Acetylderivat sehr leicht beim

product des letzteren, noch ein Oxydationsproduct des ersteren konnte erhalten werden.

Bei der Bildung des basischen Körpers sind demnach sowohl die OH-Gruppe als auch die NH₂-Gruppe betheilig; ist in der letzteren auch nur 1 At. H ersetzt, so findet keine Oxydation mehr statt und die Verbindung reagirt dann überhaupt nicht mehr mit Chinonen.

3) Benzochinon und p-Amidophenol.

p-Amidophenol verhält sich dem Chinon gegenüber wie die gewöhnlichen primären Amine, zwei Wasserstoffatome des Benzochinons werden durch zwei einwerthige Amidophenolreste ersetzt :



Die Reaction geht am besten in schwach saurer heisser wässriger Lösung vor sich und verwendet man daher von vornherein *salzsaures p-Amidophenol*. Der sich beim Erkalten der Flüssigkeit ausscheidende krystallinische Niederschlag wird mit heissem Alkohol ausgewaschen, in heissem Alkohol suspendirt, durch etwas Natronlauge in Lösung gebracht, filtrirt und mit Essigsäure angesäuert. Die Verbindung scheidet sich sofort in violettbraunen glänzenden Blättchen aus, welche in den

Erwärmen von *o*-Amidophenol mit Essigsäureanhydrid; sobald vollständige Lösung eingetreten ist, verdünnt man mit Essigsäure und fällt mit Wasser aus.

Die Angaben von Morse haben uns dann noch veranlaßt, das *o*-Amidophenol auf sein Verhalten gegen Essigsäure zu untersuchen. Bei Versuchen im Kleinen erhielten wir nach längerem Kochen einen rothen basischen Körper, dessen salzsaures Salz in schönen blauen Nadeln krystallisirte. Später haben wir die Verbindung nicht wieder erhalten können, es bildete sich bei längerem Kochen nur Acetylamidophenol, doch nicht in glatter Reaction.

gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind und bei 290° noch nicht schmelzen. Im Uebrigen zeigt dieselbe das Verhalten eines Phenols; sie ist in verdünntem Alkali leicht löslich.

1. 0,2352 g gaben 0,5661 CO₂ und 0,1296 H₂O.
2. 0,2856 g gaben 0,6559 CO₂ und 0,1296 H₂O.
3. 0,3025 g gaben 20,8 cbcm Stickstoff bei 9° und 752,5 mm Druck.
4. 0,2209 g gaben 15,9 cbcm Stickstoff bei 10° und 757,5 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	67,08	65,64	66,54	—	—
H	4,84	4,93	5,04	—	—
N	8,69	—	—	8,18	8,59.

Ueber die Natur der Verbindung kann kein Zweifel herrschen und haben wir deshalb eine weitere Untersuchung unterlassen.

4) Benzochinon and Amidokresole.

Gemäß dem verschiedenen Verhalten des *o*- und *p*-Amidophenols gegenüber dem Benzochinon war zu erwarten, daß alle Amidophenole, in welchen OH und NH₂ in der Orthostellung sich befinden, in ähnlicher Weise reagierten wie *o*-Amidophenol, während die isomeren *Meta*- und *Para*-derivate sich dem *p*-Amidophenol gleich verhalten würden.

Um diese naheliegenden Schlußfolgerungen zu prüfen, haben wir die verschiedenen Amidokresole dargestellt und diese auf ihr Verhalten gegen Benzochinon geprüft. Als Ausgangspunkt diente flüssiges künstliches Kresol, aus flüssigem Toluidin bereitet, sowie reines *o*- und *p*-Kresol; die Darstellung der Nitroderivate geschah nach den Angaben von A. W. Hofmann und W. v. Miller*), die Reduction mit Zinn und Salzsäure.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 567.

Aus dem flüssigen Kresol erhält man ein bei 230 bis 235° siedendes flüssiges Nitrokresol, in welchem die genannten Chemiker OH und NH₂ in der Parastellung annahmen. Mit Chinon giebt die aus diesem Nitroderivat dargestellte Amidoverbindung einen schwarzen, kaum krystallinischen, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wenig löslichen Körper. Derselbe ist keine Base, sondern zeigt das Verhalten eines Phenols; er löst sich in Alkali und dürfte somit dem *p*-Amidophenolderivat entsprechen.

Im Uebrigen bietet der Körper aber so wenig Charakteristisches, daß wir auf eine weitere Untersuchung Verzicht geleistet haben.

Das *p*-Kresol giebt beim Nitriren ein bei 33° schmelzendes Nitrokresol, welches identisch zu sein scheint mit dem aus *Nitro-p*-Acettoluid darstellbaren; es müßte somit OH und NO₂ in der Orthostellung enthalten, eine Annahme, welche auch Hofmann und v. Miller machen. Nach den oben ausgeführten Voraussetzungen hätte aus dem Amidoderivat also eine Base entstehen müssen; der Versuch hat das Gegentheil ergeben; wir erhielten einen schwarzen, in Alkali löslichen Körper. Derselbe war auch in Alkohol löslich, liefs sich aber nicht umkrystallisiren.

Eine Stickstoffbestimmung stimmt für die Formel :



welche 6,11 pC. verlangt, während gefunden wurden 5,93 pC. (0,2444 g gaben 12,2 cbcm N bei 12° und 760,5 mm Druck).

Die Verbindung entspricht somit nicht ganz der aus *p*-Amidophenol erhaltenen, entsteht aber auch durch Substitution von Wasserstoff des Benzochinons und die Orthostellung dürfte demnach nicht unbedingt die Bildung einer Base veranlassen.

Aus dem *o*-Kresol haben wir endlich das bei 69° schmelzende *Nitrokresol* dargestellt; in diesem muß man ebenfalls OH und NO₂ in der Orthostellung annehmen und das Amido-

derivat liefert mit Chinon in der That eine Base, welche als ein Homologes der oben beschriebenen Amidophenolbase erscheint.

Die *Krésolbase* scheidet sich als rother krystallinischer Niederschlag ab; sie ist in Alkohol fast unlöslich und schmilzt bei 283 bis 285°. Durch Lösen in Essigsäure und Ausfällen mit Ammoniak wurde sie gereinigt.

0,2063 g gaben im offenen Rohr verbrannt 0,5249 CO₂ und 0,1004 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₃ N ₂ O ₂	Gefunden
C	69,71	69,63
H	5,38	5,40.

Das *Chlorhydrat* der Base bildet grüne Nadelchen; das *Platindoppelsalz* ein braunes krystallinisches Pulver.

Die *Acetylverbindung* ist leicht darzustellen, sie krystallisirt aus Eisessig in rothgelben Nadelchen.

0,1358 g im offenen Rohr verbrannt gaben 0,3249 CO₂ und 0,0653 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₃ N ₂ O ₂ · C ₂ H ₃ O	Gefunden
C	67,34	65,25
H	5,3	5,33.

Die Differenz im Kohlenstoffgehalt erklärt sich wohl durch unvollständige Verbrennung; alle diese Verbindungen verbrennen schwer im offenen Rohr, doch wurde diese Methode der besseren Wasserstoffbestimmung wegen gewählt.

Das Amidoderivat des o-Krésols, welches OH und NO₂ in der Orthostellung enthält, stimmt also in seinem Verhalten mit dem o-Amidophenol überein, nicht aber das Amidoderivat des p-Krésols, welches die beiden Reste in derselben Stellung enthält. Einen Grund für dieses abweichende Verhalten vermögen wir nicht anzugeben; jedenfalls bedarf es aber weiterer Untersuchungen, ehe allgemeine Schlüsse gemacht werden können. Das dritte Amidoderivat, welches sich ebenfalls

vom o-Kresol ableitet, stimmt, wie es scheint, ganz mit dem p-Amidophenol überein und dürfte wohl thatsächlich OH und NH₂ in der Parastellung enthalten.

5) Benzochinon und Amidothymol.

Es schien uns von Interesse noch ein Amidophenol, welches sicher OH und NH₂ in der Parastellung enthält, der Einwirkung von Chinon zu unterziehen. Wir haben dazu das aus Nitrosothymol leicht darstellbare Amidothymol gewählt. Dasselbe giebt indessen mit Benzochinon keine Verbindung, sondern wird glatt zu *Thymochinon oxydiert*, welches leicht rein dargestellt werden konnte und zum Ueberflufs noch in das Hydrochinon übergeführt wurde.

6) Benzochinon und Amido-β-naphtol.

Im Amido-β-naphtol, welches sich leicht aus dem käuflichen Orange II darstellen läfst, werden OH und NH₂ in benachbarter Stellung angenommen. In seinem Verhalten Benzochinon gegenüber weicht es aber von o-Amidophenol ab. In salzsaurer Lösung entsteht mit Chinon ein Körper, welcher aus Alkohol in braunen Körnern erhalten werden kann, die in Alkali löslich sind. Er schmilzt bei 245° und giebt ein aus rothen, grün reflectirenden Nadeln bestehendes Sublimat, welches bei 288° schmilzt.

Das Verhalten gegen Alkali dürfte dafür sprechen, dafs das Amidonaphtol eingetreten ist in das Benzochinon.

Wendet man freies *Amido-β-naphtol* an und läfst Chinon in alkoholischer Lösung darauf einwirken, so erhält man einen indifferenten Körper; eine basische Verbindung war nicht nachzuweisen.

Beide Körper dürften vorläufig kein Interesse beanspruchen und sind nicht weiter untersucht worden.

Schlussbemerkungen.

Aus dem Mitgetheilten ergibt sich, dass verschiedene Amidophenole — wahrscheinlich alle diejenigen, welche OH und NH₂ in der Meta- und Parastellung enthalten — auf Chinone in derselben Weise wirken, wie die primären Amine, vorausgesetzt, dass sie nicht, wie das Amidothymol, direct zu Chinon oxydirt werden. Die entstehenden Verbindungen besitzen nicht mehr die basischen Eigenschaften der Amidophenole; sie zeigen das Verhalten von Phenolen.

Amidophenole, welche OH und NH₂ in der Orthostellung enthalten, reagiren mit verschiedenen Chinonen nicht in gleicher Weise; das Benzochinon und die demselben nahestehenden Chinone, wie Toluchinon und Thymochinon, oxydiren derartige Amidophenole — o-Amidophenol, 1 : 2 : 3 Amidokresol — zu gut charakterisirten Basen, während α - und β -Naphtochinon eine derartige Oxydation nicht herbeiführen. Fraglich bleibt, im Hinblick auf das Verhalten des einen Amidokresols (1 : 3 : 4) und des Amido- β -naphtols, ob alle 1 : 2 Amidophenole in Basen übergeführt werden können.

Die Constitution der so entstehenden Basen ist noch nicht aufgeklärt worden; die Versuche mit dem Methyl- und Acetyl-derivat des α -Amidophenols zeigen jedoch, dass bei der Bildung der Base sowohl die OH-Gruppe als auch die NH₂-Gruppe betheiligt ist; ob aber alle ausgetretenen H-Atome von diesen Gruppen herrühren, lässt sich nicht entscheiden; wahrscheinlich treten auch Wasserstoffatome der Phenylene aus und die Basen werden Derivate höherer Kohlenwasserstoffe sein.

Um bezüglich dieses letzteren Punktes einige Aufklärung zu gewinnen, haben wir die Base mit Zinkstaub destillirt; wir erhielten ein öliges, etwas feste Substanz enthaltendes Destillat von deutlichem Chinolingeruch, doch gelang es bei der ge-

ringen Ausbeute nicht, sicher charakterisirte Verbindungen in demselben nachzuweisen.

Was die Formel und die Moleculargröße der aus dem o-Amidophenol dargestellten Base angeht, so muß dieselbe durch die Formel $C_{24}H_{18}N_4O_4$ ausgedrückt werden und nicht durch die einfachere $C_{12}H_9N_2O_2$. Die Analysen der Acetyl- und Benzoylverbindung stimmen besser für die erstere Formel und die Zusammensetzung des Nitrooxydationsproducts aus der Acetylverbindung zeigt, daß eine Verbindung mit 24 At. C vorliegt.

Die Base ist dann zweisäurig und dürfte mindestens noch zwei Imidgruppen enthalten und diese könnten auch Veranlassung zur Bildung des Acetylderivats geben; es ist aber auch möglich, daß noch zwei Hydroxyle vorhanden sind und daß diese das Acetyl aufnehmen; es spricht für diese Auffassung das Verhalten der Acetylverbindung bei der Oxydation: Ohne daß Stickstoff austritt, werden die Acetyle eliminiert und ein chinonartiger Körper entsteht, was kaum möglich sein dürfte, wenn die beiden C_2H_3O mit Stickstoff verbunden wären.

Gehen sämtliche Amidgruppen, welche in den vier in Wirkung tretenden Moleculen Amidophenol enthalten sind, in Imidgruppen über und bleiben zwei OH intact, so würden 4 At. Wasserstoff, da im Ganzen 10 At. Wasserstoff austreten, aus den Phenylenen genommen werden und dadurch möglicherweise eine Kohlenstoffbindung zwischen je zwei derselben hervorgerufen werden.

Hervorgehoben muß endlich werden, daß die Stickstoffatome nicht gleiche Functionen zu haben scheinen, da die Base beim Behandeln mit Alkali neben Amidophenol auch Ammoniak liefert; doch genügen alle diese Beobachtungen nicht, um mit einiger Sicherheit eine Constitutionsformel aufstellen zu können.
