

212. R. Nietzki: Ueber Paradiamidotoluol und das daraus entstehende Toluchinon.

(Eingegangen am 26. April.)

Griess und Martius haben gezeigt, dass das Amidoazobenzol bei Reduction mit Zinn und Salzsäure in Anilin und β -Phenylen-diamin übergeführt wird. In gleicher Weise gelang es, aus dem von mir in der letzten Nummer dieser Berichte beschriebenen Orthoamidoazotoluol das entsprechende Toluylendiamin zu erhalten.

Behandelt man das Orthoamidoazotoluol in üblicher Weise mit Zinn und Salzsäure, so löst es sich unter geringer Wärmeentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit.

Das lästige Ausfällen mit Schwefelwasserstoff lässt sich hier wie in ähnlichen Fällen umgehen, wenn man einen zur Lösung des Zinn-oxydulhydrats genügenden Alkaliüberschuss hinzufügt, und die Base aus der Flüssigkeit mit Aether ausschüttelt. Man trocknet die ätherische Lösung über festem Kalihydrat, und erhält nach abdestilliren des Aethers die Base in flüssiger Form. Wurde das so erhaltene Basengemisch einer fractionirten Destillation unterworfen, sie ging zwischen 188 und 200° reines Orthotoluidin über, dann stieg das Quecksilber rasch auf 270° und zwischen 270—280° destillirte ein dickflüssiges Oel, welches nach einiger Zeit zu einer blättrigen Krystallmasse erstarrte.

Durch Umkrystallisiren aus warmem Benzol wurden farblose, rosettenartig gruppirte Tafeln erhalten, welche den Schmelzpunkt 64° C. (uncorr.) zeigten.

Die Analyse des Körpers bestätigte die Formel $C_7 H_6 (N H_2)_2$.

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
C	68.85	69.12	68.76
H	8.20	8.56	8.55
N	22.93	—	—

100.00.

Der Siedepunkt der Base liegt gegen 280° C. Für eine genauere Bestimmung fehlte mir noch das Material.

Der Körper löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwierig in kaltem, leichter in heissem Benzol. Im trocknen Zustande ist er völlig luftbeständig, die wässrige Lösung färbt sich an der Luft jedoch schnell roth und setzt eine braune, amorphe Substanz ab.

Mit Säuren bildet die Base gut krystallisirbare Salze, von denen das Chlorhydrat näher untersucht wurde. Dieses scheidet sich aus der heissen, mit überschüssiger Salzsäure versetzten Lösung beim

Erkalten in Gestalt feiner, perlmutterglänzender Blättchen aus. Es löst sich leicht in Wasser, sehr wenig in concentrirter Salzsäure.

Im Vacuum getrocknet entspricht es der Formel $C_7H_{10}N_2(HCl)_2$.

	Theorie.	Versuch.
Cl	36.41	36.64.

Die Salze dieser Base zeigen ein sehr charakteristisches Verhalten gegen oxydirende Agentien. Fügt man zu ihrer Lösung etwas Eisenchlorid, Kaliumbichromat, Braunstein etc., so tritt momentan eine prachtvoll grüne Farbenreaction ein, die bei einem Ueberschuss der Oxydationsmittels bald in ein schmutziges Roth übergeht. Platinchlorid wirkt in ähnlicher Weise, und es gelang daher nicht, ein Platindoppelsalz darzustellen.

Es waren bis dahin drei Toluylendiamine bekannt.

Das eine davon wurde von Hrn. A. W. Hofmann in den hochsiedenden Anilinölen aufgefunden, die beiden andern stellten Beilstein und Kuhlberg ¹⁾ aus den betreffenden Nitrotoluidinen dar.

Von letztgenannten Autoren wird das erstere als Meta- Para-, die beiden andern als Para- Ortho- und Metaorthotoluylendiamin bezeichnet.

Die vorliegende Base ist in so fern von Interesse, als sie sich durch Oxydationsmittel leicht in das bisher noch nicht bekannte Toluchinon überführen lässt. Die Amidogruppen stehen hier also zu einander in der Parastellung und der Körper ist das wahre Homolog von Hofmann's β -Phenylendiamin. Da nach Kékulé's Benzoltheorie nur ein derartiger Körper möglich ist, und das von Beilstein und Kuhlberg in Anwendung gebrachte Nomenclaturprincip hier kaum eine passende Bezeichnung zulässt schlage ich für die vorliegende Substanz den Namen Paradiamidotoluol vor.

Toluchinon. Behandelt man eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung des Paradiamidotoluols mit Braunstein, Kaliumbichromat oder einem Ferrisalz, so tritt für's erste die erwähnte grüne Reaction auf. Beim Erhitzen verschwindet dieselbe, und bei der Destillation gehen mit den Wasserdämpfen gelbe, stechend riechende Oeltropfen über, die sich in der Vorlage zu einer Krystallmasse von derselben Farbe verdichten. Braunstein scheint für die Darstellung des Körpers das geeignetste Oxydationsmittel zu sein.

Nachdem die Bildung desselben aus dem reinen Diamidotoluol constatirt war, habe ich das bei Reduction des Azokörpers erhaltene Basengemisch direct der Oxydation unterworfen.

Auch durch Behandlung des Amidoazotoluols mit Braunstein und Schwefelsäure konnte das Toluchinon erhalten werden. Die Reaction verläuft hier jedoch weniger glatt, und die Ausbeute ist demnach ge-

¹⁾ Annal. Chem. und Pharm., 158. S. 350.

ringer. Das Toluchinon zeigt mit dem gewöhnlichen Chinon viel Aehnlichkeit. Es bildet goldgelbe, sehr flüchtige Blättchen von demselben charakteristischen Geruch, die sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen. Aus letzterer Lösung scheidet es sich beim Erkalten krystallinisch ab. Alkohol und Aether lösen es mit der grössten Leichtigkeit. Die goldgelbe, wässrige Lösung wird durch Alkalien intensiv braunroth gefärbt. Der Schmelzpunkt liegt bei 67° C. (uncorr.). Die Analyse des aus heissem Wasser umkrystallisirten, und über Schwefelsäure getrockneten Körpers gab folgende Zahlen:

	Theoria.	Versuch.
	$C_7 H_6 O_2$	
C	68.85	69.07
H	4.93	5.32
O	26.22	—
	<hr/> 100.00.	

Durch Behandlung mit reducirenden Agentien wird das Toluchinon leicht in das

Hydrotoluchinon

übergeführt.

Am vortheilhaftesten behandelt man das in Wasser suspendirte Chinon so lange mit schwefliger Säure bis eine farblose Lösung entsteht, engt diese durch Verdampfen etwas ein, und schüttelt mit Aether ans. Nach Verdunsten des Letztern restirt das Hydrochinon in Gestalt einer meist schwach bräunlich gefärbten Krystallmasse.

Zur weitem Reinigung wurde es in heissem Benzol gelöst; aus welchem es sich beim Erkalten in Gestalt breiter, farbloser Krystallnadeln ausschied.

Das Hydrotoluchinon schmilzt bei 124° C. (uncorr.). Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt es theilweise unzersetzt. Es löst sich ausserordentlich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, weniger leicht in Benzol.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz bestätigte die Formel $C_7 H_8 O_2$

	Theorie.	Versuch.
C	67.74	67.44
H	6.45	6.84
O	25.80	—
	<hr/> 100.00.	

Durch oxydirende Agentien wird daraus das Chinon leicht zurückgebildet. Auch hier tritt ein dem Obinhydrin analoges Zwischenprodukt auf.

Mischt man eine wässrige Lösung des Chinons mit der äquivalenten Menge des gleichfalls in Wasser gelösten Hydrochinons, so

entsteht eine gelbbraune Flüssigkeit, aus welcher jedoch selbst bei längerem Stehen nichts auskrystallisirt. Durch Ausschütteln mit Aether und Verdunsten der Letztern, erhält man das Chinhydron jedoch als ein Conglomerat von feinen, fast schwarzen Nadeln, welche, im durchfallenden Lichte violett, im reflectirten einen gelblichen Metallschimmer zeigen. Die Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 52°C . liegt, löst sich ziemlich leicht mit braungelber Farbe in Wasser. Die ätherische Lösung ist hellgelb gefärbt.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

213. Ernst Schmidt: Mittheilungen.

(Eingegangen am 27. April.)

1. Zur Kenntniss der flüchtigen Säuren des Crotonöls von J. Berendes.

Als Säuren des Crotonöls waren früher von Schlippe ¹⁾ neben Stearin-, Palmitin-, Laurin-, Myristicinsäure, die Croton-, Angelica- und Oelsäuren bezeichnet worden, während Geuther und Fröhlich ²⁾ in der Mutterlange der Crotonseife die Gegenwart von Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Tiglinsäure dartheten. In Bezug auf letzteren Körper sprachen sie die Vermuthung aus, dass es möglich sei, dass er mit der von Frankland und Duppa ³⁾ dargestellten Methylcrotonsäure identisch sei.

Um letztere Frage zu entscheiden habe ich Hrn. Johannes Berendes veranlasst beide Säuren darzustellen und sie in ihren Eigenschaften zu vergleichen und bin ich nach nachstehender Zusammenstellung zu der Ueberzeugung gelangt, dass beide Körper in der That identisch sind.

Beide Säuren scheiden sich aus wässriger Lösung bei freiwilliger Verdunstung in farblosen, tafelförmigen Krystallen von eigenthümlichem, benzoëartigem Geruch ab. Die Krystallform, Winkel, sowie die optischen Eigenschaften lassen keine Verschiedenheiten erkennen. — Der Schmelzpunkt beider Körper liegt bei 64° , der Siedepunkt bei $196\text{--}197^{\circ}$ (uncorr.).

Die Kalksalze krystallisiren in blättrigen, zu Warzen gruppirten Massen, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten, die über Schwefelsäure nicht abgegeben werden.

Die Barytsalze enthalten 4 Mol. Krystallwasser, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise entweichen. Die Krystall-

¹⁾ *Annal. d. Chem.* 105, 1.

²⁾ *Zeitschr. f. Chem.* 6, 549.

³⁾ *Annal. d. Chem.* 136, 9.