

423. H. Ewald: Ueber einige Cörolignonderivate.

(Eingegangen am 17. August.)

Durch äussere Umstände genöthigt, eine von mir begonnene Arbeit über Cörolignonderivate abzurechnen, erlaube ich mir, hier die erhaltenen Verbindungen kurz zu beschreiben.

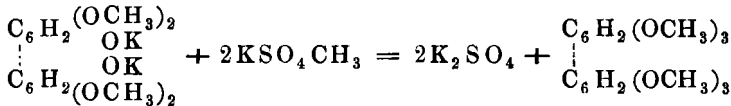
Hydrocörolignonkalium $C_{16}H_{16}K_2O_6 + 4H_2O$. Hydrocörolignon wird mit starker wässriger Kalilauge schnell bis zur Lösung aufgeköcht. Die gelbe Flüssigkeit scheidet beim Erkalten goldgelbe, langgestreckte Blättchen aus, die schleunigst abgesaugt, nachgewaschen und in Luftpumpenexsiccator getrocknet werden müssen, um sie vor Oxydation zu schützen.

	Gefunden			Berechnet
C	43.12	—	pCt.	42.29 pCt.
H	5.33	—	-	5.29 -
K	17.21	16.97	-	17.18 -

Hexamethoxyldiphenyl $C_{12}H_4(OCH_3)_6$. Hydrocörolignonkalium wird mit seinem $1\frac{1}{2}$ fachen Gewicht entwässerten, methylschwefelsauren Kalis und etwas absolutem Methylalkohol 6 Stunden auf 140° erhitzt. Der aus weissen Nadeln bestehende Rohrinhalt wird mit H_2O gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Die alkoholische Lösung darf mit Eisenchloridlösung kein Cörolignon abscheiden, anderenfalls muss das unveränderte Hydrocörolignon zuerst durch Zusatz von Eisenchlorid gefällt, und aus dem alkoholischen Filtrat das Hexamethoxyldiphenyl mit Wasser ausgefällt werden.

Die Verbindung bildet sich nach der Gleichung



Hexamethoxyldiphenyl krystallisirt in farblosen, seideglänzenden, in Alkohol und Eisessig leichtlöslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 126° .

	Gefunden	Berechnet
C	64.39 pCt.	64.67 pCt.
H	6.74 -	6.59 -

Dibromhexamethoxyldiphenyl $C_{12}H_2Br_2(OCH_3)_6$ fällt bei Zusatz von Bromwasser zur essigsäuren Lösung der vorigen Verbindung. Aus Alkohol oder Eisessig krystallisirt die Substanz in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt $138-140^\circ$. Conc. Schwefelsäure löst sie mit blauer Farbe.

	Gefunden	Berechnet
Br	32.58 pCt.	32.92 pCt.

Dichlorhexamethoxyldiphenyl $C_{12}H_2Cl_2(OCH_3)_6$ wird in gleicher Weise durch Chlorwasser erhalten. Aus Alkohol krystallisiert, bildet es farblose, sich leicht schwachröthende Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
Cl	17.59 pCt.	17.62 pCt.

Berlin, Org. Laborat. d. kgl. Gewerbe-Akademie.

424. A. Goldschmidt: Ueber die drei isomeren Tolidine.

(Eingegangen am 17. August.)

Die eigenthümliche, bereits seit längerer Zeit bekannte Umlagerung des Hydrazobenzols durch verdünnte Säuren in Benzidin liess die Frage von Interesse erscheinen, ob nur einem in bestimmter Stellung zur vorhandenen Hydrazogruppe befindlichen Kohlenstoffatom des Benzolkerns die Fähigkeit der Benzidin-Bildung innewohne, oder ob ein jedes ohne Unterschied im Stande sei, unter Abgabe seines Wasserstoffs an die Hydrazogruppe, die Diphenylbindung zu vermitteln.

Nachdem Schulz¹⁾ nachgewiesen, dass im Benzidin die Amidogruppen zur Kohlenstoffbindestelle in der 1:4. Stellung stehen, hätte man diese Stellung auch für andere aus Hydrazokörpern entstehende Benzidine erwarten können. Die Unrichtigkeit einer solchen Schlussfolgerung ergibt sich indess daraus, dass für das Parahydrazotoluol die Umlagerung in das entsprechende „Tolidin“ bekannt ist, obwohl bei diesem die Bindung der beiden Benzolkerne in der Parastellung zur Amidgruppe deshalb nicht möglich ist, weil diese Stellung bereits durch Methyl besetzt ist. Da auch das vom Orthohydrazotoluol sich ableitende Tolidin bereits beschrieben ist, so schien es zur Ergänzung der möglichen Isomeren wünschenswerth, zu versuchen, ob auch Metatoluidin durch sein Hydrazotoluol hierdurch in ein ihm entsprechendes Tolidin verwandelt werden könne.

Von den von dem flüssigen (Ortho-) Nitrotoluol sich ableitenden Azoderivaten ist nur das Hydrazotoluol²⁾ genauer beschrieben. Aus diesem ist von Petriew das Tolidin durch Einleiten von Unterchlorigsäuregas in die ätherische Lösung und Zersetzen des entstandenen Niederschlages mittelst Alkali als eine perlmutterglänzende bei 112° schmelzende Base erhalten worden. Die Azoderivate des festen (Para-) Nitrotoluols sind von Werigo³⁾ durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung der Nitroverbindung dargestellt und eingehender untersucht worden. Aus dem Parahydra-

¹⁾ Annalen Chem. Pharm. 174, 227.

²⁾ Petriew, Berichte der Ges. 6, 557.

³⁾ Werigo, Zeitschrift für Chemie 1864, 481, 722; 1865, 631; 1866, 196.