

30. C. Riedel: Die Constitution des Nitrosodimethylmetatoluidins.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 17. Jan. 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Mittheilung über einige Derivate des Dimethylmetatoluidins¹⁾, die ich vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. C. Wurster veröffentlicht habe, war die Ansicht ausgesprochen worden, dass im Nitrosodimethylmetatoluidin die Nitrosogruppe zur Amidogruppe in der Parastellung stehe, ebenso wie im Nitrosodimethylanilin; damals konnte jedoch hierfür noch kein genügender Beweis angeführt werden.

Es ist nun bekannt, dass aus dem Paraphenylendiamin²⁾ durch Oxydation reichliche Mengen von Chinon erzeugt werden, während bei den Isomeren die Oxydation nur einen schwachen Geruch nach Chinon hervorruft.

Es war daher zu erwarten, dass das Dimethyltoluylendiamin, das durch Reduction des Nitrosodimethylmetatoluidins erhalten wird, durch Oxydation in Toluchinon übergeführt werde, wenn die beiden Amidogruppen wirklich zu einander in der Parastellung stehen.

Behandelt man nun das Dimethyltoluylendiamin mit Schwefelsäure und Braunstein, so tritt sofort der charakteristische, stechende Geruch des Chinons auf und bei der Destillation gehen mit den Wasserdämpfen gelbe Oeltröpfchen über, die im Kühler sofort zu einer aus gelben Nadelchen bestehenden Krystallmasse erstarren.

Diese Krystalle sind leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger leicht in heissem Wasser.

Aus letzterem umkrystallisirt, erhält man goldgelbe, flache Nadeln, die bei 67° schmelzen.

Die sehr gute Ausbeute an Toluchinon beweist, dass die methyilirte Amidogruppe bei der Chinonbildung durchaus nicht schädlich wirkt.

Behandelt man das so erhaltene Toluchinon mit schwefliger Säure, so bildet sich das beständige Hydrotoluchinon, das, aus heissem Toluol umkrystallisirt, in langen, weissen Nadeln erhalten wurde, die den Schmelzpunkt 125—126° zeigten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_7H_8O_2$	Gefunden
C	67.74	67.54
H	6.45	6.73
O	25.80	—
	<hr/> 100.00.	

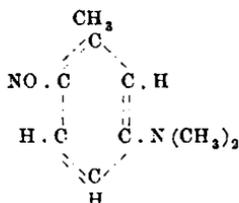
¹⁾ Diese Berichte XII, 1934.

²⁾ A. W. Hofmann, Jahresberichte 1863, S. 422.

Die Eigenschaften dieser beiden Körper, ferner die Ergebnisse der Analyse lassen keinen Zweifel übrig, dass dieselben identisch mit dem von Nietzki¹⁾ aus Paraamidotoluol dargestellten und beschriebenen Toluchinon und Hydrotoluchinon sind, zumal da ja nach der Theorie nur ein Toluchinon möglich ist.

Das Dimethyltoluylendiamin muss daher ein dimethylirtes Paraamidotoluol sein, und hieraus folgt, dass im Nitrosodimethylmetatoluidin die Nitrosogruppe zur Amidogruppe in der Parastellung stehe, da ja aus ihm das dimethylirte Paraamidotoluol durch Reduction erhalten wurde.

Die Constitutionsformel des Nitrosodimethylmetatoluidins gestaltet sich daher wie folgt:



31. Hans Jahn: Ueber die Einwirkung des Phosphoniumjodides auf Schwefelkohlenstoff.

[Der kais. Akad. der Wissenschaften vorgelegt in der Sitzung vom 18. Dec. 1879.]

(Eingegangen am 16. Januar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Berthelot²⁾ hat vor einer Reihe von Jahren nachgewiesen, dass, wenn man Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf über rothglühendes Kupfer leitet, neben kleinen Mengen von Aethylen und Naphtalin Grubengas entsteht, d. h. dass man unter geeigneten Bedingungen das Grubengasmolekül aus seinen Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff direct aufzubauen vermag. Es ist mir gelungen durch Versuche, die ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ludwig unternommen habe, einen neuen Weg für die Synthese des Grubengases aufzufinden, und zwar bediente ich mich als Kohlenstoffquelle wie Berthelot des Schwefelkohlenstoffes, während der Wasserstoff in statu nascendi durch die Zersetzung des Phosphoniumjodides dargestellt wurde.

Erhitzt man trocknes Phosphoniumjodid mit dem drei- bis vierfachen Volumen Schwefelkohlenstoff, den man durch Kochen mit Al-

¹⁾ Diese Berichte X, 833.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 100, 122.