

Analyse: Ber. für $C_6H_2(O_2CH_2)CNHO$.

Procente: C 58.8, H 3.6, N 8.58.

Gef. » » 58.6, » 3.1, » 8.52.

Analyse: Ber. für $C_6H_2(O_2CH_2)CNHO + HgCl_2$.

Ber. Procente: Hg 46.16.

Gef. » » 45.73.

Die Umwandlung in Methylendioxyanthranilsäure durch Erwärmen mit Natronlauge erfolgt wenig glatt. Die Säure bildet feine bräunliche Prismen (aus verdünntem Alkohol), schmilzt bei 203° und giebt ein schön krystallisirendes Kupfersalz.

281. P. Friedlaender: Ueber Nitrochinon.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 7. Juni.)

Vor Kurzem beschrieb ich zusammen mit M. Zeitlin¹⁾ die Zersetzung einiger substituirtten Diazobenzolimide durch conc. Schwefelsäure, bei welcher unter Abspaltung von Stickstoff substituirte Amidophenole entstehen. Ich nahm an, dass bei dieser von P. Griess entdeckten Reaction intermediär Phenylhydroxylaminderivate entstünden, welche sich bei weiterer Einwirkung von Schwefelsäure zu Amidophenolen umlagern konnten, und studirte den Verlauf der Umsetzung bei einigen Substitutionsproducten in der Hoffnung, durch Variiren der Versuchsbedingungen Repräsentanten der damals noch unbekanntten Körperklasse zu erhalten.

Inzwischen ist diese Aufgabe durch die schönen Arbeiten von E. Bamberger und Wohl in sehr einfacher und eleganter Weise gelöst. Das Verhalten der Phenylhydroxylaminderivate gegen Säuren bestätigt meine Annahme über den Verlauf der Griess'schen Reaction; da indessen zu erwarten ist, dass die hierbei entstehenden Substanzen mit den Umlagerungsproducten der leichter zugänglichen Phenylhydroxylamine identisch sein werden, habe ich die Reaction nicht noch auf weitere Beispiele angewandt und möchte hier nur kurz auf eine Verbindung zurückkommen, die durch Zersetzen von *m*-Nitrodiazobenzolimid mit Schwefelsäure entsteht und für welche die Formel eines Nitroamidophenols von der Stellung $NH_2 : NO_2 : OH = 1 : 3 : 4$ wahrscheinlich gemacht werden konnte.

Bei sehr vorsichtiger Behandlung mit Oxydationsmitteln geht diese Verbindung in Nitrochinon über, zu dessen Darstellung man zweckmässig in folgender Weise verfährt.

¹⁾ Diese Berichte 27, 192.

5 g der Verbindung werden in $2\frac{1}{2}$ Ltr. Wasser gelöst und bis zum Verschwinden der rothen Farbe mit Schwefelsäure versetzt; hierauf giebt man eine Lösung von 2.5 g Kaliumbichromat zu und sorgt dafür, dass die Temperatur 20—25° nicht überschreitet. Nach kurzer Zeit erfüllt sich die Flüssigkeit mit gelben, schillernden Kryställchen, welche möglichst rasch abfiltrirt und mit Wasser gewaschen werden. Wendet man vollständig reines Nitroamidophenol an und verarbeitet nur kleine Mengen auf einmal (0.5 g bis 1 g), so ist die Verbindung direct rein; andernfalls ist eine Reinigung durch Umkrystallisiren nur unter grossem Substanzverlust möglich, da beim Erwärmen mit Lösungsmitteln partielle Zersetzung erfolgt. Nach einer Analyse, die ich Hrn. N. Sokolowski verdanke, besitzt die Verbindung die Zusammensetzung des noch nicht beschriebenen Nitrochinons, $C_8H_3NO_2O_2$.

Analyse: Ber. Procente: C 47.05, H 1.96, N 9.15.

Gef. » » 47.00, » 2.46, » 9.62.

Dasselbe löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht, sehr wenig mit gelber Farbe in heissem, schwer in Aether, Ligroin und Benzol, leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig und Chloroform¹⁾. Die Lösungen zersetzen sich in der Hitze unter Braunfärbung. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig; es färbt die Haut schwarz. Alkalien lösen mit braunvioletter Farbe.

Um die Substanz als Chinon zu charakterisiren, wurde sie mit etwas überschüssigem Anilin und Alkohol erwärmt. Aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten stahlblaue, büschelförmig gruppirte Nädelchen ab, die aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt werden können und bei 260° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse (S) ergab die Zusammensetzung eines Dianilidonitrochinons.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}N_3O_4$.

Procente: C 64.48, H 3.88, N 12.54.

Gef. » » 63.95, » 4.25, » 12.37.

Ich bemerke, dass es mir ebensowenig wie v. Richter gelang, nach den Angaben Étard's Nitrobenzol durch Einwirkung von Chromylchlorid in Nitrochinon überzuführen. Die Versuche wurden nach verschiedener Richtung variirt, Chromylchlorid zu heissem Nitrobenzol bei 150—170° zugegeben, beide Substanzen kalt gemischt und allmählich erhitzt etc. Der äussere Verlauf der Reaction entspricht der Étard'schen Beschreibung, es bildet sich ein brauner chromhaltiger Körper unter Entwicklung von Salzsäure. Nach dem Zersetzen mit Wasser konnten der Nitrobenzollösung durch Natronlauge jedoch nur minimale Mengen einer bräunlichen Verbindung entzogen

¹⁾ Aus Alkohol erhält man es durch schnelles Abkühlen der warmen Lösung in goldgelben Kryställchen, die sich bei ca. 206° zersetzen.

werden, deren Quantität selbst bei Verarbeitung mehrerer Portionen von je 200 g Nitrobenzol und 50 g CrO_2Cl_2 nicht einmal zur Schmelzpunktbestimmung ausreichte.

Das Étard'sche Nitrochinon dürfte aus der Literatur zu streichen sein.

282. Eduard Braun: Ueber β -*m*-Tolyl- $\alpha\gamma$ -diketohydrinden.

[Aus dem I. Berliner chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 11. Juni.)

Unter Benutzung der von S. Gabriel und A. Neumann ¹⁾ vorgeschlagenen Methode zur Umlagerung von Phtalidderivaten

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{array} \begin{array}{l} \text{=CHX} \\ \text{O} \end{array}$ in Abkömmlinge des $\alpha\gamma$ -Diketohydrindens

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{CHX}$ habe ich *m*-Xylalphtalid ²⁾ mittels Natriummethylates in das isomere Tolyldiketohydrinden verwandelt.

Zu diesem Zweck werden 23 g *m*-Xylalphtalid in Holzgeist suspendirt, mit einer methylalkoholischen Lösung von 3 g Natrium versetzt und etwa 1 Stunde lang am Rückflusskühler erwärmt. Beim Abdampfen der tiefrothen Lösung hinterbleibt das Natriumsalz der Diketo-Verbindung; es krystallisirt aus äusserst wenig Wasser in rothen Nadeln und ist in allen üblichen Lösungsmitteln überaus leicht löslich. Beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung mit Säuren verschwindet die rothe Farbe der Flüssigkeit, und es fällt das

m-Tolyldiketohydrinden, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{CHC}_7\text{H}_7$,

aus, welches aus verdünntem Alkohol in weissen Blättern vom Schmelzpunkt 134—135° krystallisirt, sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in den sonstigen Lösungsmitteln löst und denselben eine gelbe bis rothe Färbung ertheilt. In Alkalien löst es sich mit rother Farbe und wird durch Säuren wieder gefällt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

Procente: C 81.36, H 5.08.

Gef. » » 81.24, » 5.20.

Tolyldiketohydrindenmonohydrizon, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{array} \begin{array}{l} \text{=N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \\ \text{CHC}_7\text{H}_7 \end{array}$,

scheidet sich beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Diketons mit salzsaurem Phenylhydrazin als gelbe Krystallmasse ab, die

¹⁾ Diese Berichte 26, 951; s. auch F. Nathanson, ebend. 26, 2576.

²⁾ Heilmann, ebend. 23, 3157.