

der Rest bei 99.5° (Cuminoïn). Auf die Reindarstellung der beiden Componenten musste wegen Mangels an Material und wegen ihrer gleichen Löslichkeitsverhältnisse verzichtet werden.

Versuche, Acetophenon, Benzophenon, Desoxybenzoïn, Dibenzylketon, Benzylacetophenon und Benzalacetophenon mit Zinnsalz und alkoholischer Salzsäure zu reduciren, schlugen fehl. Selbst das letztgenannte Keton wurde trotz seines ungesättigten Charakters nicht verändert.

30 g Aceton wurden mit 77.6 g Zinnchlorür und 90 g Salzsäure in methylalkoholischer Lösung 3 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Neutralisation der dunkelgefärbten Reaktionsflüssigkeit mit festem Kaliumcarbonat wurde mit Wasserdampf destillirt, wobei Methyl- und Isopropyl-Alkohol übergingen, die, dem Geruch nach zu urtheilen, mit Mesityloxyd verunreinigt waren. Auf eine Reindarstellung des Isopropylalkohols wurde verzichtet.

Chinon und Phenanthrenchinon wurden von Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure leicht in die Hydrochinone übergeführt, während Anthrachinon nicht angegriffen wurde. Das Phenanthrenchinon wurde wegen seiner grossen Zersetzlichkeit nicht rein dargestellt.

2.5 g Chinon in 20 ccm Alkohol wurden mit einer Lösung von 6 g Zinnsalz in 10 ccm alkoholischer Salzsäure versetzt, wobei innerhalb weniger Minuten Entfärbung eintrat. Das mit Aether extrahirte Hydrochinon wurde auf Zusatz von etwas Thierkohle aus Wasser umkrystallisirt rein erhalten. Ausbeute an reinem Hydrochinon 2.48 g = 97.3 pCt. der Theorie. Schmp. 169°.

259. Julius Schmidt und A. Saager:

Ueber ein Oxydationsproduct des *p*-Toluyldiamins.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. April 1904.)

Die in dem soeben ausgegebenen Hefte dieser »Berichte« auf Seite 1494 erschienene Mittheilung von R. Willstätter und E. Mayer »über Chinondiimid« veranlasst uns, schon jetzt über eine noch keineswegs abgeschlossene Untersuchung zu berichten. Der Zweck derselben ist, Chinondiimide und Chinonmonimide, die als Muttersubstanzen wichtiger Farbstoffe besonderes Interesse verdienen, durch Oxydation von einfachen Paradiaminen darzustellen¹⁾. Die diesbezüglichen Versuche wurden von A. Saager im Sommersemester

¹⁾ Ueber die Oxydation von 2.6-Dibrom-*p*-phenyldiamin mit Brom berichteten in neuester Zeit Loring Jackson und Calhane. Man vergl. Amer. chem. Journ. 31, 209; Centralbl. 1904 [I], 1073.

1903 begonnen und, nachdem derselbe an deren Weiterführung verhindert war, von J. Schmidt fortgesetzt; sie haben zunächst beim *p*-Toluyldiamin ein bemerkenswerthes Resultat ergeben.

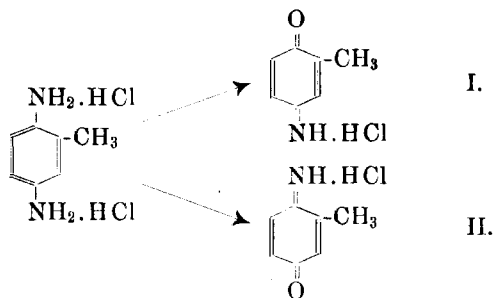
Die einprocentige wässrige Lösung von *p*-Toluyldiaminchlorhydrat (Stellung der Substituenten 1.2.5) wird bei Zimmertemperatur mit concentrirter Eisenchloridlösung versetzt, bis sie violett gefärbt ist. Aus der mit Kochsalz gesättigten Flüssigkeit scheidet sich bei längerem Stehen das Oxydationsproduct in schwarzblauen Flocken ab, und die Lösung wird allmählich blutroth. Durch Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Salzsäure erhält man es in kleinen, schwarz violetten Nadelchen. Die Analysensubstanz wurde im Vacuum-exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.1560 g Sbst.: 0.3060 g CO₂, 0.0741 g H₂O. — 0.1224 g Sbst.: 9.6 ccm N (21°, 749 mm). — 0.3100 g Sbst.: 0.2811 g AgCl.

C₇H₈NOCl. Ber. C 53.32, H 5.12, N 8.91, Cl 22.50.

Gef. » 53.50, » 5.28, » 8.72, » 22.43.

In der Verbindung liegt höchstwahrscheinlich das Chlorhydrat vom Toluchinonmonimid vor, für das die beiden Formeln I und II in Betracht zu ziehen sind.



Das Chlorhydrat löst sich leicht in Alkohol und in Wasser. Aus der blauen wässrigen Lösung scheidet Silbernitrat Chlorsilber ab. Durch Alkalihydroxyde oder Alkalicarbonate wird die blaue wässrige Lösung augenblicklich entfärbt. Beim Erwärmen mit Eisenchlorid färbt sich die wässrige Lösung rothgelb, und es tritt starker Chinongeruch auf. Die trockne Substanz wird von conc. Schwefelsäure unter Entwicklung von Chlorwasserstoff mit brauner Farbe gelöst. Die braune Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser blau.

Es ist bisher nicht gelungen, aus dem Chlorhydrat das freie Toluchinonmonimid, das sehr leicht zersetzlich ist, zu gewinnen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und auf andere *p*-Diamine ausgedehnt.

Stuttgart, Technische Hochschule.