

Silber stark lichtempfindliche Silbersalz der Hydraziessigsäure gefällt. Dasselbe zerfiel beim Schütteln mit Salzsäure glatt in Hydrazinsalz und Glyoxylsäure, welche Letztere durch das charakteristische Phenylhydrazon vom Schmp. 142—144° nachgewiesen wurde; Oxalsäure war dabei nicht entstanden.

Heidelberg, 20. August 1906.

545. F. Kehrmann und H. Prager:
Oxydation der Diamino-phenole.

(Eingegang. am 1. October 1906; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

Es ist seit langer Zeit bekannt, dass sich eine wässrige Salzlösung des gewöhnlichen Diaminophenols, [= OH:NH₂:NH₂ = 1:2:4] auf Zusatz von Eisenchlorid blutroth färbt; jedoch scheint der dabei stattfindende Vorgang noch nicht näher untersucht worden zu sein.

Wegen der Analogie war es wahrscheinlich, dass hier Amino-chinonimid entsteht, nachdem durch die Versuche von Martius und Griess¹⁾, von Graebe und Ludwig²⁾, sowie von Liebermann³⁾ das Oxydationsproduct des 2.4 Diamino-1-naphtols als Amino-naphtochinonimid erkannt war.

Der Eine von uns hatte früher wiederholt vergeblich versucht, das rothe Oxydationsproduct des Diaminophenols zu fassen, bis kürzlich ein erneuter Anlauf zum Ziele führte.

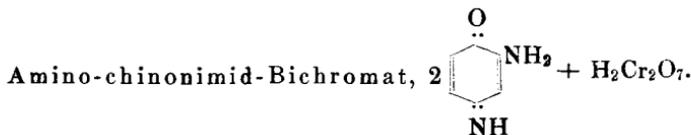
Schüttelt man eine concentrirte, wässrige, mit überschüssigem Eisenchlorid versetzte Lösung des Chlorhydrats längere Zeit mit viel festem, gepulvertem Chlornatrium, so beginnt schliesslich eine Ausscheidung kleiner, dunkelrother Kryställchen. Es gelang jedoch nicht, dieselben vom Kochsalz zu trennen. Auch Versuche, das Nitrat mittels festem Natronsalpeter auszusalzen, führten nicht zum Ziel. Als man aber die rothe Lösung mit Natriumbichromat versetzte, krystallisirte alsbald das Bichromat in fast schwarzen Krystallkörnern, welche sich absaugen und durch Waschen mit kaltem Wasser von der Mutterlauge befreien liessen. Noch besser liess sich ein Pikrat darstellen.

Das Studium der Eigenschaften und die Analyse dieser Producte hat gezeigt, dass es sich in der That um Salze des einfachen Amino-chinonimids handelt.

Wir haben daher gemeinsam diese Versuche aufgenommen und auf die homologen Diaminophenole der Benzolreihe ausgedehnt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 134, 377. ²⁾ Ann. d. Chem. 154, 307.

³⁾ Diese Berichte 17, 714 [1884].

Experimenteller Theil¹⁾.

1.5 g Diaminophenol-chlorhydrat wurden in 60 ccm Wasser von Zimmertemperatur gelöst, mit einer concentrirten, klar filtrirten Eisenchloridlösung in geringem Ueberschuss und dann sogleich mit Natriumbichromatlösung versetzt.

Nach 10 Minuten wurde der Niederschlag abgesaugt und mit kaltem, destillirtem Wasser gewaschen. Das Salz bildet grünlich-schwarze, glänzende Körner, welche sich in kaltem Wasser merklich mit rother Farbe lösen und durch wärmeres völlig zersetzt werden. An ein Umkrystallisiren ist nicht zu denken. Zur Analyse musste bei höchstens 40^o getrocknet werden, da schon bei 60^o die Zersetzung sehr merklich wird.

(C₆H₇N₂O)₂Cr₂O₇. Ber. N 12.12, Cr 22.51.

Gef. » 11.90, » 21.98.

Amino-chinonimid-Pikrat, (C₆H₇N₂O).O.C₆H₂(NO₂)₃.

Die, wie oben angegeben, hergestellte, mit Eisenchlorid oxydirte Lösung wurde mit überschüssiger, wässriger Pikrinsäurelösung versetzt. Nach 10 Minuten wurde der chokoladenbraune, krystallinische Niederschlag des Pikrats abgesaugt, mit Wasser gewaschen, zunächst an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur und schliesslich bei 80^o getrocknet. Das Salz löst sich in kaltem Wasser sehr merklich mit blutrother Farbe, ebenso in Alkohol.

C₁₂H₉N₅O₈. Ber. C 41.02, H 2.56, N 19.94.

Gef. » 41.14, » 2.72, » 19.98.

Versuche, aus den beschriebenen Salzen die Base zu gewinnen, haben bisher nicht zum Ziel geführt, da stets Zersetzung eintrat.

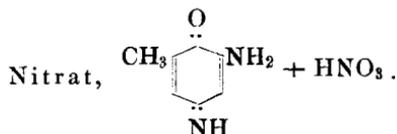
Oxydation der 2.4-Diamino-1-kresole.

Die verschiedenen 2.4-Diamino-1-kresole haben wir aus den entsprechenden Dinitrokörpern durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, Entzinnen mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen in Form ihrer Chlorhydrate ohne Schwierigkeit erhalten. Von den Nitrokörpern war das 2.4-Dinitro-*m*-kresol bisher unbekannt. Wir haben es durch Nitriren von *p*-Nitro-*m*-kresol in Eisessiglösung dargestellt. Es scheint in zwei Formen zu existiren, welche den Gegenstand einer besonderen

¹⁾ H. Prager, Etude des produits d'oxydation des 2.4-Diaminophenols. Thèse de docteur, Genf 1906; Buchdruckerei Hinderberger Frères.

Untersuchung bilden werden. Die aus den Diaminokresolen leicht erhältlichen Chinonimidsalze sind beständiger als das niedere Homologe. Ausser den Bichromaten und Pikraten lassen sich hier die Nitrate leicht in gut krystallisirter Form erhalten. Das Verfahren zur Darstellung dieser Salze war im wesentlichen das bereits beschriebene.

Chinonimidsalze aus Diamino-*o*-kresol.



2 g Diaminokresolchlorhydrat wurden in 20 ccm Wasser gelöst, mit concentrirter Eisenchloridlösung oxydirt und die dunkelrothe Flüssigkeit so lange mit festem, reinem, gepulvertem Natriumnitrat versetzt, bis die nach kurzer Zeit beginnende Ausscheidung kleiner, dunkelrother Nadeln des Nitrats nicht weiter zunahm, indem darauf geachtet wurde, dass kein Natriumnitrat ungelöst zurückblieb. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit kalt gesättigter Natronsalpeterlösung, mit Alkohol, mit Aether-Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen. Zur Analyse wurde ein Theil gepulvert und bei 100° getrocknet.

C₇H₉N₃O₄¹⁾. Ber. C 42.21, H 4.52, N 21.10.

Gef. » 42.33, » 4.56, » 21.16.

In Wasser und Alkohol löst sich das Salz leicht mit etwas bläulich rother Farbe, in Aether ist es unlöslich. In der Hitze tritt ziemlich schnell Zersetzung ein unter Braunfärbung der Lösungen.

Das feste Salz verträgt dagegen 100° ohne merkliche Veränderung.

Die Darstellung der dem Salze entsprechenden Base ist bisher nicht gelungen, dagegen erhält man ohne Schwierigkeit daraus durch doppelte Umsetzung andere Salze, wie beispielsweise das Bichromat, Pikrat und Mercuridoppelsalz.

Das Bichromat bildet ein braunrothes, krystallinisches Pulver. Es ist in Wasser nur wenig mit rother Farbe löslich und wurde zur Analyse bei 80° getrocknet.

C₁₄H₁₃N₄O₉Cr₂. Ber. C 34.28, H 3.67, N 11.43, Cr 21.22.

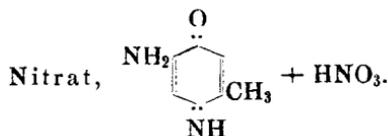
Gef. » 34.17, » 3.67, » 11.52, » 21.17.

Das Pikrat scheidet sich im ersten Augenblick in Gestalt feiner, dunkelbrauner Nadeln auf Zusatz wässriger Pikrinsäure zur oxydirten Lösung des Diamino-*o* kresols aus. Dieselben verwandeln sich schnell in der Flüssigkeit in metallisch glänzende, braunrothe Blätter. In Wasser ist dieses Salz nur wenig löslich. Es wurde zur Analyse gepulvert und bei 90° getrocknet.

C₁₃H₁₁N₅O₈. Ber. C 42.74, H 3.01, N 19.17.

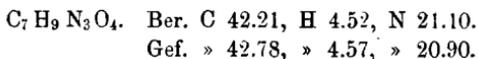
Gef. » 42.59, » 3.04, » 19.08.

¹⁾ Die mitgetheilten Analysen sind von Hrn. Prager ausgeführt.

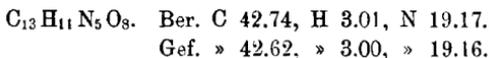
Chinonimidsalze aus Diamino-*m*-kresol.

Bezüglich Darstellung und Eigenschaften des Dinitro-*m*-kresols sei hier auf die Dissertation des Einen von uns¹⁾ verwiesen. Das Nitrat wurde aus dem Diamino-*m*-kresolchlorhydrat genau so dargestellt, wie das vorstehend beschriebene Isomere.

Es bildet schwarzerthe Nadeln, welche in Wasser und Alkohol noch löslicher sind als dieses. Auch hier gelang die Darstellung der Base nicht, dagegen leicht diejenige von anderen Salzen. Zur Analyse wurde das gepulverte Nitrat bei 80–100° getrocknet.



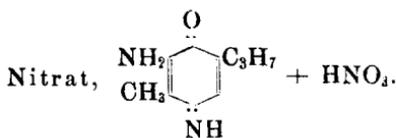
Das Pikrat gleicht sehr dem isomeren *o*-Derivat, ist in Wasser jedoch ziemlich löslich. Zur Analyse wurde es gepulvert und bei 100° getrocknet.



Das Bichromat ist leicht löslich, dagegen krystallisirt das Mercurichloriddoppelsalz gut in hübschen, schwarzerthen Nadeln.

Chinonimidsalze aus Diamino-thymol.

Das Chlorhydrat des 2,4-Diaminothymols wurde durch Reduction des gewöhnlichen Dinitrothymols mit Zinn und Salzsäure in bekannter Weise erhalten. Die daraus durch Oxydation entstehenden Chinonimidsalze sind rothviolett gefärbt und grossentheils in Wasser sehr leicht löslich. Die Base ist ziemlich beständig, konnte aber nicht in festem Zustande erhalten werden.



Wurde, wie die anderen Nitrate, durch Aussalzen der oxydirten Lösung mit Natriumnitrat dargestellt. Es bildete in Wasser und Alkohol zerfliessliche, schwarzviolette Nadeln und wurde nicht völlig frei von Natriumnitrat erhalten.



¹⁾ l. c.

Pikrat. Fällt selbst aus sehr verdünnten Lösungen auf Zusatz wässriger Pikrinsäurelösung in Gestalt hübscher, violettbrauner Nadelchen aus, welche zur Analyse bei 100° getrocknet wurden.

$C_{16}H_{17}N_5O_8$. Ber. C 47.17, H 4.18, N 17.19.

Gef. » 47.00, » 4.13, » 17.19.

Chlorid, Bichromat, Mercurichloridsalz, Oxalat konnten durch Aussalzen der oxydirten Lösung erhalten werden und sind in Wasser äusserst löslich.

Die Base fällt aus der Lösung des Nitrats durch Ammoniak als nicht erstarrendes, schwarzrothes Oel aus.

Genf, Juli 1906. Universitätslaboratorium.

546. E. Knoevenagel und Rudolf Schwartz:
Synthese eines Ketons von der Zusammensetzung des Xylitons,
 $C_{12}H_{18}O$.

(Eingegangen am 18. Juni 1906).

Bei der Condensation mehrerer Moleküle Aceton unter sich werden sowohl durch Alkalien als auch durch Salzsäure höhermolekulare Ketone von verschiedener Zusammensetzung erhalten, von denen bis jetzt das Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$, und die als Phorone bezeichneten Ketone $C_9H_{14}O$ näher untersucht wurden. Von fast allen Forschern, die über die Aceton-Condensation Untersuchungen anstellten, werden aber auch über 230° siedende Oele beschrieben, die sie als Xylitöle oder Xylitharze bezeichneten.

Ein einheitliches Keton von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O$ erhielt zuerst Pinner¹⁾ aus solchen »Rückständen von der Phorondarstellung« der Kahlbaum'schen Fabrik, das mithin durch Einwirkung von Salzsäure auf Aceton entstanden war. Dieses Keton siedet nach Pinner's Angaben bei 251—252°. Ein ähnliches als Xylitöl beschriebenes Keton $C_{12}H_{18}O$ ist auch bei der alkalischen Condensation des Acetons im unreinen Zustande schon früher von Löwig²⁾, von Weidmann und Schweizer³⁾ beobachtet worden. Pinner nannte es Xyliton. Ein Keton gleicher Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O$ haben Kerp und Müller⁴⁾ bei der Condensation des Acetons mittels Natriumäthylat neben Mesityloxyd und Isoacetophoron erhalten. Diese Forscher hielten beide Körper für identisch, wobei freilich zu bedenken bleibt, dass zu einer sicheren Entscheidung hierüber die Eigenschaf-

¹⁾ Diese Berichte 15, 586 [1882]. ²⁾ Pogg. Ann. 42, 404 [1838].

³⁾ Pogg. Ann. 49, 301; 50, 275 [1840].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 299, 203 [1898].