

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{14}H_8Cl_2$	für $C_{14}H_9Cl$
Cl	23.18	22.76	28.75	16.70 pCt.
C	72.63	—	68.02	79.06 „
H	3.80	—	3.23	4.24 „
	99.61		100.00	100.00 pCt.

woraus sich ein Verhältniss von ca. 80 pCt. Dichloranthracen zu ca. 20 pCt. Monochloranthracen berechnet.

Das Gemisch der Chloranthracene ging durch Oxydation mit Chromsäure glatt in Anthrachinon über, enthielt also das gesammte Chlor in der Mesogruppe.

Der Stickstoff fand sich zum Theil als Ammoniak in der Chlor- und Bromwasserstoffsäure vor. Auch hier zeigen also Chlor- und Bromwasserstoffsäure die reducirenden Eigenschaften, welche bereits mehrfach für dieselben nachgewiesen worden sind.

Schliesslich wurde noch die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf Nitrosoanthron in der Hoffnung studirt, dass sich eine Carbonsäure des Nitrosoanthrons bilden würde. Es entstand jedoch nur eine Spur einer in Alkali löslichen Substanz; dagegen ging beim Erhitzen mit 20procentiger Chlorkohlenoxydlösung in Benzol auf 160° das Nitrosoanthron in Dichloranthracen über.

Diese Versuche sprechen nicht gegen die bisher angenommene Constitution des Nitrosoanthrons, lassen sich aber auch noch mit anderen Constitutionsauffassungen vereinigen.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

208. J. Sutkowski: Ueber die Oxime des *p*-Xylochinons.

(Eingegangen am 29. März.)

Um zu einem Analogon des kürzlich von mir¹⁾ aus *p*-Amidothymol und Chloranil dargestellten Farbstoffs zu gelangen, habe ich die entsprechende Verbindung des *p*-Xylochinons darzustellen versucht.

Für die Gewinnung des als Ausgangsmaterial erforderlichen *p*-Xylochinons benutzte ich die von Nölting und Baumann²⁾ angegebene vorzügliche Methode der Darstellung aus Pseudocumidin

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2314.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1150.

$C_6H_2(\overset{1,3,4}{CH_3})\overset{5}{NH_2}$ und Chromsäure. Die Ausbeute betrug ca. 48 pCt. des angewendeten Pseudocumidins.

Zur Darstellung von Xylochinonmonoxim wurden je 10 g Xylochinons in 300 cem 80procentigen Alkohols gelöst und mit 5 g salzsauren Hydroxylamins am Rückflusskühler 2 Stunden gekocht. Lässt man dann noch einige Stunden stehen, so scheidet sich etwas gleichzeitig gebildetes schwerlösliches Dioxim aus. Die davon abfiltrirte Lösung wird auf $\frac{1}{4}$ ihres Volumens eingedampft und erstarrt dann beim Erkalten zu einer gelben, krystallinischen Masse, welche aus fast reinem *p*-Xylochinonmonoxim besteht. Aus der Mutterlauge dieser Krystallisation kann durch Zusatz von Wasser noch etwas Monoxim gefällt werden. Die Ausbeute betrug ca. 75 pCt. Monoxim und 5 pCt. Dioxim.

p-Xylochinonmonoxim, $C_6H_2(\overset{1,4}{CH_3})_2\overset{2}{O}.\overset{5}{NOH}$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 168°, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol sind. In Alkali löst sich die Verbindung mit tieforangerother Farbe, Essigsäure fällt aus dieser Lösung die ursprüngliche Substanz in farblosen Flocken, die sich aber alsbald freiwillig in hübsche gelbe Nadeln verwandeln.

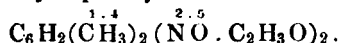
	Gefunden	Ber. für $C_8H_9NO_2$
N	9.42	9.27 pCt.

Für die Darstellung des *p*-Xylochinondioxims wurde ebenso unter Anwendung der doppelten Menge salzsauren Hydroxylamins verfahren. Das Dioxim scheidet sich nach einiger Zeit freiwillig aus. Die Ausbeute betrug 45 pCt. Dioxim und 45 pCt. Monoxim.

Xylochinondioxim, $C_6H_2(\overset{1,4}{CH_2})_2(\overset{2}{N}\overset{5}{OH})_2$. Das aus der alkoholischen Lösung ausgeschiedene Rohproduct wurde aus Eisessig umkrystallisirt. Die Substanz schmilzt bei circa 272°, ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich selbst in heissem Alkohol, Eisessig und Benzol. In Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure unverändert wieder ausgefällt.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}N_2O_2$
N	16.08	16.86 pCt.

Diacetyl-*p*-Xylochinondioxim,



Das Dioxim lässt sich durch Kochen mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid leicht acetyliren. Die beim Erkalten der Lösung auskrystallisirte Acetylverbindung wurde aus Eisessig umkrystallisirt, aus welchem sie in kleinen gelben Prismen ausschiesst. Leichter krystallisirt sie aus Aceton. Sie schmilzt bei 170°. In

heissem Alkohol und Benzol ist sie leicht löslich, unlöslich in verdünnten Alkalien. Beim Kochen löst sie sich in letzteren unter Abspaltung der Acetylgruppe, da nach Zusatz von Salzsäure Xylochinondioxim ausfällt.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{14}N_2O_4$
C	57.91	57.60 pCt.
H	5.88	5.60 •
N	11.66	11.20 »

Salzsaures-*p*-Amidoxylenol, $C_6H_2(\overset{1,4}{CH_3})_2\overset{2}{O}\overset{5}{H} \cdot NH_2HCl$.

Trägt man Xylochinonmonoxim in kleinen Portionen in ein Gemisch von Zinn und rauchender Salzsäure, so wird es leicht reducirt. Die durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Lösung wurde schnell auf ein kleines Volumen eingedampft. Die erkaltete Lösung erstarrte dann zu einem Brei von Krystallen des salzsauren Amidoxylenols. Dasselbe wurde zur Analyse aus wenig Wasser umkrystallisirt und bei 110° getrocknet.

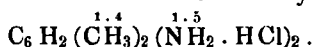
	Gefunden	Ber. für $C_8H_{11}NO \cdot HCl$
Cl	20.84	20.46 pCt.

Dieses Salz krystallisirt aus wässriger Lösung in kleinen Nadeln. Mit Chloranil in eisessigsaurer Lösung gekocht, giebt es eine prachtvoll blauviolette Färbung.

Die Base selbst fällt nach Zusatz von Ammoniak aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes. Aus Alkohol umkrystallisirt, erscheint das Amidoxylenol in silberglänzenden Blättchen, die bei 242° unter Zersetzung schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{11}NO$
N	10.54	10.21 pCt.

Salzsaures Diamidoxylol,



Das Dioxim reducirt sich mit Zinn und Salzsäure ziemlich schwierig. Die Reaction wurde wie beim Monoxim ausgeführt. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte, stark eingedampfte Lösung des erhaltenen salzsauren Diamidoxylol erstarrte beim Erkalten zu, aus Wasser umkrystallisirbaren, weissen, glänzenden Blättchen.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{14}N_2Cl_2$
Cl	33.73	33.97 pCt.

Das salzsaure Salz ist in Wasser und in heissem Alkohol löslich. Versetzt man die wässrige concentrirte Lösung mit Ammoniak, so färbt sich dieselbe erst grün, dann fällt die Base, das Diamidoxylol, aus. Sie krystallisirt in Blättchen, die bei 142° unter Zersetzung schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{12}N_2$
N	21.25	20.59 pCt.

Wie oben erwähnt, bildet *p*-Amidoxylenol mit Chloranil einen ganz ähnlichen Farbstoff wie das *p*-Amidothymol. Zu seiner Darstellung verfährt man folgendermaassen:

Man löst 4 Theile *p*-Amidoxylenol in etwa 50 Theilen gelinde erwärmten Eisessigs und fügt eine concentrirte siedende Lösung von einem Theile Choranil in Eisessig hinzu. Nach 24stündigem Stehen hat sich Tetrachlorhydrochinon ausgeschieden. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Ausfällung des Farbstoffs mit viel Wasser versetzt. Zusatz von etwas Ammoniak beschleunigt die Fällung.

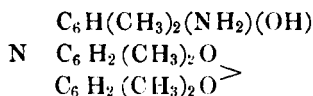
Der in Flocken ausgefallene und gut ausgewaschene Farbstoff wird im Vacuum getrocknet, dann mit absolutem Alkohol aufgenommen, die filtrirte Lösung mit ganz verdünnter Ammoniaklösung wieder gefällt und im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet.

Der so erhaltene Farbstoff ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton löslich. In Alkalien löst er sich mit rein blauer Farbe. Die schön grünblaue Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt nur eine allgemeine Verduunklung des rothen Theils des Spectrums.

Zur Bildung des Farbstoffs ist auffallend wenig Chloranil, etwa $\frac{1}{4}$ vom Gewichte des angewendeten Amidoxylenols erforderlich. Mehr Chloranil schädigt die Reaction. Bei der Analyse des im Vacuum getrockneten Farbstoffs wurden folgende Zahlen erhalten, die zur Formel $C_{24}H_{26}N_2O_3$, welche der des Amidothymolfarbstoffs analog ist, führen.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{26}N_2O_3$
C	73.40	73.84 pCt.
H	6.66	6.66 »
N	7.02	7.18 »

Dem Farbstoff kann man daher wohl, analog dem Amidothymolfarbstoff, folgende Constitution beilegen:



Entsprechend dieser Formel entwickelt der Farbstoff beim Kochen mit Chromsäurelösung grosse Mengen Xylochinon. Am besten löst man hierfür den Farbstoff in concentrirter Schwefelsäure, fällt ihn durch Wasser feinvertheilt aus, setzt der Mischung überschüssige Bichromatlösung zu und destillirt.

Die geringe Menge des zur Bildung des Farbstoffs erforderlichen Oxydationsmittels erklärt sich wohl zum Theil daraus, dass zuerst

nur das Leukoprodukt des Farbstoffs entsteht, welches sich erst mit Hülfe des Luftsauerstoffs zum Farbstoff oxydirt, sowie ferner auch daraus, dass immer nur ein Theil des Amidoxylens (circa 30 pCt.) in den Farbstoff verwandelt wird.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

209. S. Weinreich: Ueber Mono- und Dioxytoluylsäuren.

(Eingegangen am 29. März.)

Für die Gewinnung der in der Ueberschrift genannten Verbindungen war der Wunsch maassgebend, neue Ausgangsmaterialien für die Synthese methylierter Oxyanthrachinone darzustellen.

Die Monooxytoluylsäure ist bereits von Flesch¹⁾ aus Thiocumol erhalten worden. Ich ging vom *p*-Toluidin aus, das ich nach Sandmeyer²⁾ in *p*-Toluylsäurenitril überführte. Aus 50 g Toluidin wurden 35–40 g Nitril gewonnen, welches durch dreiviertelstündiges Erhitzen mit Schwefelsäure zu *p*-Toluylsäure verseift wurde. Die Ausbeute an Säure betrug ca. 60 pCt. des angewandten Toluidins. Zur Reinigung der Säure wird diese in kohlensaurem Natron gelöst, mit Salzsäure gefällt und aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Zum Zweck des Sulfurirens wird sie mit der vierfachen Menge concentrirter Schwefelsäure 10–12 Stunden auf 150–160° im Oelbade erhitzt. Bei höherer Temperatur geht der Process rascher, doch tritt leicht Verkohlung ein. Durch Uebersättigen mit Baryumcarbonat wurde die überschüssige Schwefelsäure abgestumpft und die Sulfosäure in ihr Baryumsalz übergeführt. Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich und kann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus dieser gereinigt werden. Das Kalisalz der Toluylsulfosäure wurde mit der vierfachen Menge Kalihydrat verschmolzen. Nach Beendigung des Schmelzprocesses und nach Ansäuern der wässerigen Lösung der Schmelze wird die gebildete Oxytoluylsäure mit Wasserdämpfen übergetrieben, wodurch sie auch von etwa entstandener Terephthalsäure getrennt wird. Die Säure sublimirt in schönen Nadeln, die schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether sind und sich wenig in Benzol und Petroläther lösen. Die Analyse der sublimirten bei 206–207° schmelzenden Säure:

¹⁾ Diese Berichte VI, 480.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2563.