

Diese Schmelzpunkte, wie auch jene der Benzoale, möchte ich übrigens so lange als nicht endgültige bezeichnen, bis ich den Körper, welcher, nebenbei bemerkt, mitunter aus dem syrupösen Zustande durchaus nicht zum Krystallisiren zu bringen war, in grösserer Menge dargestellt und eingehender werde untersucht haben.

Dass in diesem Körper, welcher einen rein süssen Geschmack besitzt, ein mehratomiger Alkohol vorliegt, ist wohl angesichts der Benzalbildung nicht zu bezweifeln; ob derselbe jedoch mit den bisher bekannten sechsatomigen Alkoholen isomer oder homolog oder auch anderwerthig ist, muss erst eine weitere Untersuchung zeigen, deren Verfolg ich mir vorbehalte.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXXXIX. Ueber absolute Ortsbestimmungen durch Ueberführung von p-Dinitroverbindungen in Chinone;

von

Ad. Claus.

Wie ich vor einiger Zeit in einer, gemeinschaftlich mit Runschke¹⁾ ausgeführten Untersuchung beschrieben habe, ist es uns gelungen, für das (4—6) Dichlorderivat des m-Xylols eine als absolut zu bezeichnende Ortsbestimmung dadurch zu erreichen, dass wir die beiden, im Dichlorxylol noch vorhandenen Benzol-Wasserstoffatome durch Nitrogruppen ersetzten und deren Paraständigkeit durch ihre Ueberführung (über die Diamidoverbindung) in Chinonbindung nachwiesen. Um die Brauchbarkeit dieser Methode als einer allgemeinen Methode zum Stellungsnachweis tetrasubstituierter Benzolabkömmlinge zu prüfen, hatte ich eine Reihe analoger Verbindungen in Untersuchung ziehen lassen, musste

¹⁾ Claus u. Runschke, dies. Journ. 42, 112.

aber damals noch auf die Abgabe eines definitiven Urtheils verzichteten, weil sich der glatten Ausführung der betreffenden Umsetzungsreactionen, namentlich der Reduction der Nitrogruppen, resp. der Isolirung der Diamine, in den einzelnen Fällen Schwierigkeiten entgegenstellten, zu deren Ueberwindung ein eingehenderes Studium der betreffenden Reactionen im Speciellen nöthig erschien. —

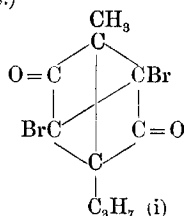
Meine damals ausgesprochene Erwartung hat sich denn inzwischen auch vollkommen bestätigt und, wie die folgenden experimentellen Mittheilungen belegen, ist in allen den damals aufgeführten Fällen die Ortsbestimmung auf dem geplanten Wege sicher und zweifelsohne durchgeführt, so dass man nun wohl mit Recht sagen kann, es werde sich für die allgemeine Anwendung dieser Methode höchstens noch im einzelnen Fall um die Feststellung der speciellen Versuchsbedingungen handeln können.

(Claus und Raps.)

I. p-Isocymol.

(2—5)Bibrom-(1—4)isocymo-
(3—6)chinon:

(Nach Untersuchungen von G. Raps.)



Für das schon wiederholt erwähnte Dinitrodibrom-Derivat¹⁾ des Camphercymols war von Hömberg²⁾ angegeben worden, dass die Reduction der Nitrogruppen mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln nicht zu erreichen sei.

Diese Angabe hat sich bei sorgfältiger Wiederholung der Reduktionsversuche als durchaus irrig erwiesen und die Beobachtung Hömbergs, dass er aus der Reaction den grössten, oder einen grossen Theil der Dinitroverbindung unverändert wieder erhielt, führt sich darauf zurück, dass er die Einwirkung des Reduktionsmittels nicht lange genug andauern liess, sondern zu früh unterbrach. Genau wie bei den entsprechenden Dinitrodibromderivaten der synthetischen Cymole muss auch bei diesem Derivat des Camphercymols

¹⁾ Dies. Journ. [2] **37**, 15.

²⁾ Das. **42**, 114.

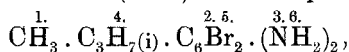
das Kochen mit der alkoholisch-salzsauren Zinnchlorürlösung wenigstens 12—14 Stunden andauern, um beendet zu sein: Und wenn man, namentlich unter Anwendung von zu wenig Alkohol, so dass das an und für sich schwer lösliche Dinitrodibrom-p-isocymol nicht gelöst ist, nach etwa einer Stunde mit dem Kochen aufhört, dann erhält man allerdings so ziemlich die ganze Menge der zur Reaction genommenen Dinitroverbindung unverändert wieder. Die Beendigung der Reaction erkennt man sicher nur daran, dass unter Anwendung der genau berechneten Menge Zinnchlorür eine herausgenommene Probe der Reactionsflüssigkeit auf Zusatz von Schwefelwasserstoff den rein gelben Niederschlag von Zinnsulfid zur Entstehung bringt.

Zur Gewinnung des Diamins dampft man nach beendeter Reduction die Reaktionsmasse zum Vertreiben des Alkohols ein, übersättigt den Rückstand nach Zugabe von Wasser mit Alkali und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung behandelt man nach dem vollkommnen Trocknen mit Chlorcalcium am besten mit Salzsäuregas, wodurch das Hydrochlorat des Diamins am schnellsten rein und in einer für die Oxydation geeigneten Form erhalten wird.

Auch mit Zinkstaub, sowie mit Eisenpulver gelingt die Reduction des Dinitrodibrom-p-isocymols ohne Schwierigkeit, wenn man die richtigen Verhältnisse trifft; und Hömberg hat offenbar bei seinen Versuchen theils nicht lange genug, theils auf zu hohe Temperatur erhitzt. — Die beste Vorschrift, die übrigens ebenso für die Derivate der andern, weiter unten besprochenen Cymole gilt, ist die: Zur Reduction von etwa 3 Grm. Dinitrodibromcymol werden 20 Grm. gutes Eisenpulver mit Wasser zu einem mässig dicken Brei in einem Bechergläschen angerieben und sodann etwa 5 Tropfen Salzsäure zugegeben: Unter gelindem Erwärmen und fortwährendem Rühren wird die Nitroverbindung eingetragen und die ganze Masse im Allgemeinen etwa 1—1½ Stunden unter diesen Verhältnissen erhalten. Die Reduction macht sich dabei durch ein schwammiges Aufblähen der Masse bemerkbar, welches mit dem Ende der Reaction wieder verschwindet. — Nach dem Erkalten extrahirt man wiederholt mit Aether und fällt aus dieser Lösung durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas das

566 Claus u. Raps: Absolute Ortsbestimmungen durch trockne salzsaure Salz, welches durch Zersetzung mit Ammoniak das Diamin leicht rein und in guter Ausbeute liefert.

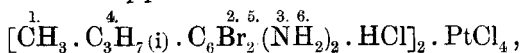
Das (3—6) Diamido(2—5) dibrom-p-isocymol:



krystallisirt in kleinen, farblosen Nadelchen, die in Aether und in Alkohol leicht löslich sind. Sie schmelzen bei 105° (uncorr.).

Das salzsaure Salz fällt aus der trocknen ätherischen Lösung durch Chlorwasserstoffgas als in der Regel schnell eine schwachröthliche Farbe annehmendes Pulver, das ungemein begierig Wasser anzieht und beim Vorhandensein von Feuchtigkeit zu einer dicken, öartigen Masse zergeht. Das getrocknete Salz verliert jedoch nach einigem Aufbewahren die Hygroskopicität und die Leichtlöslichkeit in Wasser.

Das Platindoppelsalz:

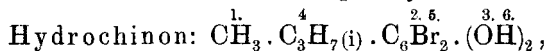


scheidet sich beim Versetzen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid aus; bildet goldgelbe, metallglänzende Schüppchen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	18,4	18,6 %.

Das Bibrom-p-isocymochinon: $\overset{1.}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4.}{\text{C}_3\text{H}_7} \cdot \overset{2.5.}{\text{C}_6\text{Br}_2} \cdot \overset{3.6.}{\text{O}_2}$, wird am besten aus der wässrigen Lösung des salzsauren Diamins durch Oxydation mit Chromsäure erhalten. Im Gegensatz zu den analogen Derivaten des synthetischen o-Cymols und m-Cymols scheidet sich dieses Chinon direct aus der Oxydationsflüssigkeit im festen compacten Zustand aus und zwar in Form von hellgelben Blättchen, deren Schmelzpunkt 74° (uncorr.) ist. Das Chinon sublimirt zu hellgelben, federartigen Krystallcombinationen und krystallisirt aus alkoholischer Lösung in derben, gelben Prismen; beide ebenfalls bei 74° schmelzend.

Die Reduction dieses Dibrom-p-isocymochinons zu dem



geht verhältnissmässig nicht leicht, wenigstens bedeutend schwieriger als die der anderen, unten erwähnten Cymochinone,

vor sich. Am besten erhält man das Hydrochinon durch Erhitzen des Chinons mit einer wässrigen Lösung von Schwefligsäure im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 100°. — Man erhält dann das Hydrochinon in Form von weissen Blättchen, die bei 64° (uncorr.) schmelzen. — Auch durch Reduction der ätherischen Lösung des Chinons mit Zinnchlorür und Salzsäure und nachheriges Uebertreiben des Reactionsproduktes mit Wasserdampf erhält man, wenn auch nur mit sehr geringer Ausbeute, das Hydrochinon in kleinen, weissen Krystallflocken, die gleichfalls bei 64° (uncorr.) schmelzen. — (Die eingehende Untersuchung aller dieser Verbindungen wird von Herrn Noetzel fortgesetzt.)

(Claus und Herfeldt.)

II. m-Cymol.

(Nach Untersuchungen von E. Herfeldt.)¹⁾

Für die Darstellung des im Ganzen noch wenig eingehend studirten m-Cymols²⁾ sei die folgende, im Detail durchgearbeitete Darstellungsmethode vorausgeschickt, die auch vielleicht durch die genaue Vorschrift zur Gewinnung des m-Bromtoluols von Interesse sein dürfte.

500 Grm. p-Toluidin werden in 1500 Grm. Eisessig 18 Stunden lang gekocht. Dem völlig erkalteten Gesamtprodukt werden 800 Grm. Brom, in 1000 Grm. Eisessig gelöst, nach und nach zugegeben.

Das gebildete Acet-m-brom-p-toluid wird durch Giessen in Eiswasser und rasches Absaugen isoliert.

400 Grm. des erhaltenen Acetbromtoluids werden sodann mit 200 Grm. Aetznatron (das Dreifache der berechneten Menge) mit 1 Lit. Alkohol und $\frac{1}{2}$ Lit. Wasser übergossen und eine Stunde lang auf dem Wasserbad gekocht.

Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird das m-Brom-p-toluidin mit Wasserdämpfen übergetrieben.

300 Grm. desselben werden nun in der sechsfachen Menge Alkohol gelöst und mit 240 Grm. concentrirter Schwefelsäure versetzt.

Der in Kältemischung oder auch in Eiswasser gestellten Lösung werden 120 Grm. Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, zugegeben. Nach zwölfstündiger Einwirkung (die Kältemischung ist nicht zu erneuern)

¹⁾ Eberhard Herfeldt, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1890.

²⁾ Claus u. Stüsser, Ber. **13**, 899.

wird auf dem Wasserbad zu gelindem Sieden erhitzt, bis eine nennenswerthe Stickstoffentwicklung nicht mehr sichtbar ist.

Nach dem Erkalten giesst man in die sechsfache Menge Wasser und reinigt das abgeschiedene Oel durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen (wenn nöthig, mehrmals).

In dieser Weise erzielt man aus 1 Kilo Paratoluidin 600 Grm. reines m-Bromtoluol.

Aus letzterem und Normalpropylbromid wird nach der Fittig'schen Methode durch Einwirkung von metallischem Natrium in ätherischer Lösung das m-Cymol dargestellt.

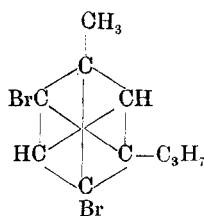
Hauptbedingung hierbei ist, — die absolute Trockenheit der Gefässe und Reagentien vorausgesetzt, — die Regulirung des Processes derart, dass möglichst viel m-Bromtoluol in die Reaction gezogen wird, d. h. dass nicht das Propylbromid allein mit Natrium sich umsetzt.

Man erreicht dies sowohl dadurch, dass die Temperatur durch fortwährend zu erneuernde Kältemischung möglichst niedrig gehalten und die Reaction durch Zusatz von mehr wasserfreiem Aether in ihrem Verlauf gemässigt wird, als auch dadurch, dass man das Propylbromid und das metallische Natrium portionsweise in grösseren Zeitintervallen zugiebt.

Auch die Anwendung eines grossen Ueberschusses an Propylbromid und metallischem Natrium ist zur Erzielung einer günstigen Ausbeute wesentliches Erforderniss und so empfiehlt es sich, auf 100 Grm. m-Bromtoluol etwa die gleiche Menge Propylbromid und 50 Grm. metallisches Natrium zu verwenden.

Man erzielt auf diese Weise 67% der theoretischen Ausbeute an reinem m-Cymol.

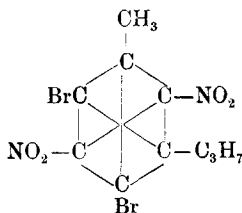
(4—6) Dibrom-m-cymol:



Man erhält diese Verbindung in guter Ausbeute durch directe Einwirkung von 2 Mol. Brom auf m-Cymol bei Gegenwart von Eisenfeile als Halogenüberträger bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch unter Ausschluss des directen Sonnenlichtes. — Die durch Destillation über Kali gereinigte Verbindung ist eine schwere, ölige, farblose, lichtbrechende Flüssigkeit. Sie siedet bei 281°—283° (uncorr.) und wird bei —20° noch nicht fest. — Ausbeute: 60% der theoretischen.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}Br_2$:	Gefunden:
C	41,1	41,15 %
H	4,1	4,27 „
Br	54,8	54,63 „

(2—5) Dinitro(4—6) dibrom-
m-cymol:



Zur Nitrirung des Dibrom-m-cymols wendet man eine Mischung von zwei Theilen Schwefelsäurehydrat und einem Theil rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) an, indem man in 15 Theile dieses gut gekühlten Gemisches einen Theil Dibromcymol auf einmal einträgt und, während man noch einige Zeit umschüttelt, für gute Kühlung sorgt. — Wenn die nach kurzer Zeit eingetretene Ausscheidung eines klumpigen, weichen Niederschlages sich nicht mehr fortsetzt, giesst man die Reaktionsmasse in Eiswasser und reinigt das Produkt durch wiederholtes Umkrystallisiren anfangs aus Alkohol, später zweckmässig aus Petroläther. Neben einer geringen Menge anderer, zum Theil verharzter Substanzen erhält man als Hauptprodukt die

Dinitroverbindung: $\overset{1.}{CH_3} \cdot \overset{3.}{C_3H_7} \cdot \overset{4.6.}{C_6Br_2} \cdot (\overset{2.}{NO_2})_2$, in langen, farblosen, feinen Nadeln, die bei 140° — 141° (uncorr.) schmelzen. Dieselben sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich und sublimiren zu farblosen, glasglänzenden, durchsichtigen Nadeln.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}Br_2N_2O_4$:	Gefunden:
C	31,4	31,8 %
H	2,6	2,6 „
N	7,4	8,0 „

Es sei hierbei sogleich hervorgehoben, dass die Nitrirung des Dibrom-m-cymols unter den verschiedensten Umständen, namentlich unter denjenigen Bedingungen vielfach wiederholt wurde, unter denen aus dem Dibromderivat des p-Isocymols¹⁾ (aus Campher), wie früher beschrieben, der

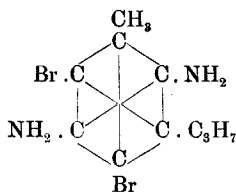
¹⁾ Claus, dies. Journ. [2] 37, 14.

Isopropylrest wegoxydirt, durch die Nitrogruppe ersetzt wird und nitrirte Dibromtoluole entstehen. Allein unter keinen Umständen gelang es, hier eine ähnliche Oxydationsreaction zu erzielen. Weder die Bildung von rothen Dämpfen, noch die Entwicklung von Kohlensäure konnte beobachtet werden und ebenso wenig wurden dabei jemals Produkte erhalten, welche, wie das die aus dem Camphercymol erhaltenen Nitrobromtoluole charakterisirt, ein gegen den Anilinrest austauschbares Bromatom enthielten.

Das beschriebene (2—5)Dinitro(4—6)dibrom-m-cymol enthält nicht ein bewegliches Bromatom, und auf diesen Punkt werden wir weiter unten noch einmal im Allgemeinen zurückkommen.

Auch ein Mononitroderivat des (4—6)Bibrom-m-cymols darzustellen, ist uns bis jetzt nicht gelungen, und überhaupt lässt sich das Resultat aller Abänderungen, welche gegenüber der oben gegebenen Vorschrift für das Nitriren versucht wurden, dahin zusammenfassen, dass — soweit nicht die Dibromverbindung unangegriffen blieb, oder in das Dinitroderivat übergeführt wurde — nichts anderes als Verharzung erzielt wurde.

(2—5) Diamido(4—6) dibrom-m-cymol:



Für die Gewinnung dieses Diamines ist dem oben Gesagten, welches zum Theil den bei der Darstellung dieser Verbindung gemachten Erfahrungen abstrahirt ist, vielleicht noch hinzuzufügen, dass auf 4 Grm. der Dinitroverbindung 300 Grm. Alkohol für die Reductionslösung zu verwenden sind und dass zur Beendigung der Reduction etwa 15 Stunden im Ganzen gekocht werden muss. Nachher lässt man die alkoholische Lösung auch besser bei niedrigerer Temperatur langsam verdunsten und dampft nicht ein, da das Zinnchloriddoppelsalz leicht verharzt: Im Uebrigen verfährt man wie oben angegeben.

Das Diamin: $\overset{1.}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3.}{\text{C}_3\text{H}_7} \cdot \overset{4.6.}{\text{C}_6\text{Br}_2} \cdot (\overset{2.5.}{\text{NH}_2})_2$, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform etc. dagegen leicht löslich und krystallisirt in kleinen, farblosen Nadelchen, die bei 95° (uncorr.) schmelzen. Es sublimirt unzersetzt zu silberglänzenden Blättchen oder blattförmigen Krystallaggregaten, während die Fällung durch Ammoniak aus den wässrigen Salzlösungen aus mikroskopischen Nadelchen zu bestehen scheint.

	Gefunden:	Berechnet:
N	8,7	8,8 %.

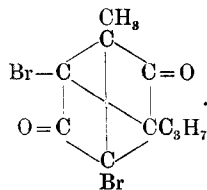
Das salzsaure Salz wird auf die beschriebene Weise, aus der ätherischen Lösung des Diamins durch Chlorwasserstoffgas, als ein krystallinischer, meist röthlich bis rosaroth gefärbter Niederschlag erhalten. Im reinen Zustand ist das Salz schneeweiss, so erhält man es aus der vorsichtigen Reduction durch Eisenpulver. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich; einen nachweisbaren Schmelzpunkt hat es nicht und beginnt beim Erhitzen gegen 200° sich zu schwärzen.

Das Platindoppelsalz:

$[\overset{1.}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3.}{\text{C}_3\text{H}_7} \cdot \overset{4.6.}{\text{C}_6\text{Br}_2} \cdot (\overset{2.5.}{\text{NH}_2})_2 \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$,
ist in Wasser sehr leicht löslich und bildet kleine, undeutliche Krystalle, nach Farbe und Glanz der Goldbronce ähnlich.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	18,65	19,40 %.

(4—6) Dibrom (1—3) cymo (2—5)-
chinon:

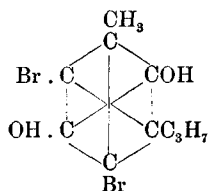


Dieses Chinon wird in nahezu quantitativer Ausbeute gebildet, wenn man das Diamido-dibrom-m-cymol in saurerer Lösung, — und zwar mit Chromsäure am besten in essigsaurer, oder mit salpetrigsaurem Natron in salzsaurer Lösung — oxydirt. Das sich als weiche, halbflüssige, gelbe

Masse ausscheidende Oxydationsprodukt isolirt man durch Aufnehmen in Aether und reducirt es in dieser ätherischen Lösung durch Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure zu dem entsprechenden Hydrochinon. — Durch Destillation mit Wasserdampf wird dieses Hydrochinon leicht rein in Form von schneeweissen Flocken erhalten, und aus ihm regenerirt man nun durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure¹⁾ das Chinon. Dieses hinterbleibt beim Verdunsten seiner ätherischen Auflösung in vollkommen reinem Zustand zunächst als eine wachsweiße Masse von butterartiger Consistenz und sattgelber Farbe, die sich nach vollständiger Austrocknung im Exsiccator beim Stehen in niedriger Temperatur in goldgelbe Krystallnadeln umwandelt. Dieselben sind in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser sehr wenig, in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig etc. recht leicht löslich und schmelzen bei 32° (uncorr.). — Durch Sublimation kann man das Chinon nicht reinigen, denn auch beim vorsichtigsten Erhitzen fliesst dasselbe als ölige Flüssigkeit an den Wandungen des Sublimationsgefäßes herab und verwandelt sich bald in eine braune, verharzte, halbölige Masse, aus der günstigsten Falles nur noch ein kleiner Theil der reinen Verbindung krystallisirt wieder gewonnen werden kann. Ueberhaupt charakterisirt sich dieses Dibrom-m-cymochinon als eine ausserordentlich empfindliche Substanz, so dass die reinen Krystalle z. B. schon durch Destillation mit Wasserdampf wesentlich leiden und dabei als weiche, unverkennbar veränderte Masse auftreten, die nur zum kleinen Theil wieder reine Krystalle regeneriren lässt. — Nur über das Hydroderivat lässt sich aus einem einmal angeharzten Präparat das reine Chinon krystallisirt in befriedigender Ausbeute gewinnen, und man wird nach dem Gesagten verstehen, welche Schwierigkeiten sich anfangs, ehe diese Isolirungsmethode aufgefunden war, dem Nachweis entgegenstellten, dass die Bildung dieses Chinones aus dem Dinitrodibrom-m-cymol auf einfachen und glatten Umsetzungen beruht, welche einwandfrei zur Ortsbestimmung berechtigen.

¹⁾ Diese Oxydation erfordert Erhitzen mit wässriger Chromsäurelösung zum Kochen.

Das (4—6) Dibrom(1—3)cymo-
(2—5)hydrochinon:



ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, auch in heissem Wasser nur wenig, dagegen in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Mit Wasserdämpfen übergetrieben, bildet das Hydrochinon schneeweiße Flocken, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen; es sublimirt in derselben Form und krystallisirt am besten aus heissem Weingeist in feinen, farblosen Nadeln. Sein Schmelzpunkt ist 153° — 154° (uncorr.).

Berechnet für $C_{10}H_{12}Br_2O_2$:
Br 49,3

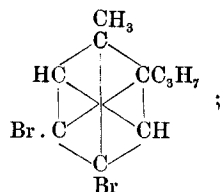
Gefunden:
49,0 %.

(Claus und Raps.)

III. o-Cymol.

(4—5) Dibrom-o-cymol:

(Nach Untersuchungen von G. Raps.¹⁾)



Man erhält diese Verbindung, indem man reines, bei 182° (uncorr.) siedendes o-Cymol²⁾ nach Zugabe von Eisen als Halogenüberträger in der Kälte mit 2 Mol. Brom zur Umsetzung bringt. Nach beendiger Substitution wird das ziemlich dunkel gefärbte Reaktionsprodukt zunächst mit Wasserdampf übergetrieben und dann der fractionirten Destillation unterworfen.

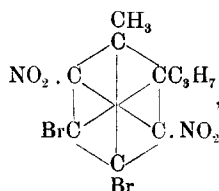
Das Dibromderivat, welches das Hauptprodukt bildet, siedet bei 285° (uncorr.) und ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von angenehmen, aromatischem Geruch. — Die Nitrirung des Dibrom-o-cymols erfolgt leicht und glatt in der Kälte,

¹⁾ Georg Raps, Inaug.-Dissertat. Freiburg i. B. 1890.

²⁾ Claus u. Hansen, Ber. **13**, 897.

wenn man dasselbe in das 4—5 fache Gewicht eines Gemisches aus 1 Theil Schwefelsäurehydrat und 3 Theilen rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) einträgt und einige Zeit schüttelt; dabei scheidet sich eine weiche, gelbe, plastische Masse ab, aus welcher nach dem Auswaschen mit Wasser durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol in sehr tüchtiger Ausbeute das

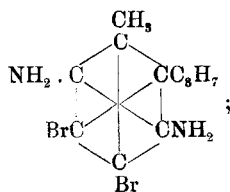
(3—6) Dinitro (4—5) dibrom-
(1—2) cymol:



rein erhalten wird. In kaltem Alkohol ist dasselbe nur wenig löslich, in Wasser unlöslich; aus heissem Alkohol krystallisirt es in farblosen, kleinen Nadeln, welche bei 148° (uncorr.) schmelzen. — Versuche, durch Abänderung der Reaktionsbedingungen ein anderes Nitroderivat des Dibrom-o-cymols zu erhalten, führten bisher nur zu negativen Resultaten; vor Allem die Darstellung eines Mononitroderivates, dessen Untersuchung in Beziehung auf die Frage nach der Beweglichkeit eines seiner Bromatome ein besonderes Interesse geboten haben würde, ist uns mit Sicherheit bislang nicht gelungen; und zweifellos scheint eine Einwirkung der Salpetersäure in der Art, wie beim Bibrom-p-isocymol, dass der Propylrest unter Bildung eines Nitroderivates des Dibromtoluols wegoxydirt wird, unter keinen Umständen zu erfolgen. — Gegen Alkalien ist das Dinitrodibrom-o-cymol beständig und in gleicher Weise kann es mit Anilin erhitzt werden, ohne eins seiner Bromatome mit demselben in Reaction treten zu lassen.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}Br_2N_2O_4$:	Gefunden:
C	31,41	31,54 %
H	2,61	2,62 „
N	7,33	7,50 „.

(3—6) Diamido (4—5) dibrom-
(1—2) cymol:



Aus der Dinitroverbindung entsteht dieses Diamin sowohl durch Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung, wie durch Zinkstaub oder durch molekulares Eisen nach den oben¹⁾ ausgeführten Vorschriften. Aus dem durch Fällen der ätherischen Lösung mit Salzsäuregas erhaltenen chlorwasserstoffsaurem Salz wird die Base im reinen Zustand durch Fällen mit Ammoniak erhalten. Der so dargestellte Niederschlag muss schnell filtrirt und getrocknet werden, und bildet dann eine schneeweiße, verfilzte, aus kleinen, glasglänzenden Nadelchen gebildete Krystallmasse. Durch Sublimation erhält man es bei vorsichtigem Erhitzen in einem schneeartigen Anflug kleiner Nadelchen. Beide Präparate schmelzen übereinstimmend bei 126° (uncorr.). — Im feuchten, und noch mehr im unreinen Zustand ist das Diamin gegen Licht und Luft ausserordentlich empfindlich und verwandelt sich unter diesen Umständen rasch in eine violett-braune bis schwarze Masse.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₄ Br ₂ N ₂ :	Gefunden:
N	8,7	9,07 %.

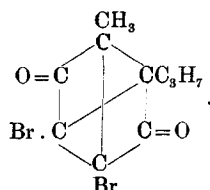
Das salzsaure Salz bildet kleine, farblose Nadeln, die sich gern gelblich oder röthlich färben. Frisch dargestellt ist das Salz leicht löslich in Wasser, sogar hygroskopisch; nach scharfem Trocknen verliert es diese Eigenschaften und löst sich nur noch in heissem Wasser und unter Zusatz von Säure. Einen Schmelzpunkt hat das Salz nicht, sondern fängt beim Erhitzen gegen 200° an sich unter Schwärzung zu zersetzen.

Das Platindoppelsalz erhält man am besten aus der heissen alkoholischen Lösung des Diamins durch Zusatz von saurer Platinchloridlösung. Beim Erkalten scheidet es sich in Form kleiner, gelber, metallglänzender Schüppchen aus.

¹⁾ S. 565.

Ein Zinnchloriddoppelsalz des Diamins scheidet sich unter Umständen bei der Darstellung des letzteren aus der Reactionsflüssigkeit in schönen, langen, farblosen, seideglänzenden Krystallnadeln aus. Auch sie zeigen keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich beim Erhitzen unter Bräunung.

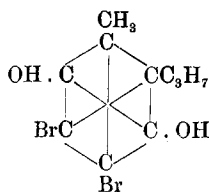
(4-5) Dibrom (1-2) cymo(3-6) chinon:



Sowohl aus dem Diamin, wie aus dem salzsauren Salz oder dem Zinndoppelsalz wird durch Chromsäure ebenso wie durch Salpetrigsäure unter den geeigneten Umständen leicht das Chinon gebildet, so zwar, dass man bei den Versuchen mit sehr bescheidenen Mengen schon den charakteristischen Geruch des Chinons deutlich und unverkennbar wahrnimmt, allein in ganz gleicher Weise, wie bei dem analogen Derivat des m-Cymols, ist auch für dieses Chinon seine Isolirung aus der Reactionsflüssigkeit mit gewissen Schwierigkeiten verbunden. — Auch hier hat erst das sofortige Ueberführen des Rohchinons in die Hydroverbindung und das Reinigen des Präparates in dieser Form zum Ziel geführt und es gestattet, die zum Nachweis der glatten Chinonbildung nöthigen Mengen der Verbindung in Substanz zu fixiren.

Das reine Dibrom-o-cymochinon, wie man es aus dem gereinigten Hydrochinon durch Oxydation mit Chromsäure und Aufnehmen in Aether erhält, hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als ein sattgelbes Oel, das erst in der Kälte zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Die Krystalle schmelzen nach dem Abpressen zwischen Papier bei 40° (uncorr.) und dieser Schmelzpunkt wird auch nach dem Umkrystallisiren kein anderer. Beim Versuch, die Krystalle zu sublimiren, fließt die Substanz als Oel an den Wandungen des Sublimationsaufsatzes herab und erleidet dabei unter Braunfärbung bald Verharzung.

(4—5) Dibrom(1—2)cymo(3—6)-
Hydrochinon:



Diese Verbindung entsteht aus dem zugehörigen Chinon leicht durch Reduction sowohl mit wässriger Schwefligsäure, wie mit Zinnchlorür und Salzsäure. Beim Destilliren mit Wasserdampf geht das Hydrochinon leicht über und sammelt sich in der Vorlage in Form kleiner, leichter, flockiger Aggregate, die aus schneeweissen, kleinen Krystallnadelchen gebildet sind. Beim Sublimiren bildet es kleine, federfahnenähnliche, ebenfalls aus glasglänzenden Nadelchen bestehende, lockere Aggregate. — Das Hydrochinon schmilzt bei 131° (uncorr.). Es ist in kaltem Wasser unlöslich, merklich löslich in heissem Wasser und leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Die Oxydation mit Chromsäure zu dem Chinon erfolgt nicht in der Kälte; und diese Eigenschaft theilt dieses Hydrochinon mit dem von Herfeldt untersuchten und im Vorhergehenden beschriebenen¹⁾ Dibrom-m-cymohydrochinon, ebenso wie mit dem von dem gleichen Forscher dargestellten und im Folgenden beschriebenen isomeren Derivat des p-Cymols. Zur Oxydation aller dreier Hydrochinone behufs Ueberführung in die Chinone ist einige Zeit anhaltendes Kochen mit Chromsäurelösung nöthig. — Uebrigens werden auch andere, am aromatischen Kern halogenisirte Hydrochinone nach unserer Erfahrung²⁾ schwerer — wenn auch nicht in dem Grade schwerer, wie diese 3 Cymochinone — durch Chromsäure zu den Chinonen oxydirt, als wie dies für das einfache Hydrochinon statthat.

Die Analyse des Dibrom-o-cymohydrochinons ergab folgende Zahlen:

¹⁾ S. 573.

²⁾ Diese Bemerkung gilt für Dichlortoluchinon, Trichlortoluchinon, Monobromcymochinon etc., kurz für eine Anzahl Halogenchinone, die zugleich Alkylreste am Benzolkern gebunden haben.

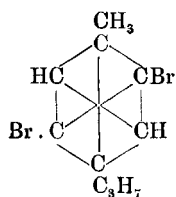
	Berechnet für $C_{10}H_{12}Br_2O_2$:	Gefunden:
C	37,03	37,2 %
H	3,7	3,9 „
Br	49,3	49,3 „

IV. p-Cymol.

(Nach Untersuchungen von Eb. Herfeldt.)

Die Synthese des p-Cymols aus p-Bromtoluol und Normalpropylbromid nach der Fittig'schen Methode ist kürzlich von Widmann wieder im einzelnen beschrieben. Wir beziehen uns auf die oben¹⁾ von uns für die Darstellung des m-Cymols gegebene Vorschrift mit der Bemerkung, dass auch bei der Synthese des p-Cymols 67% der theoretischen Ausbeute erhalten werden, wenn man nach den von uns a. a. O. betonten Gesichtspunkten verfährt. Die Synthese der p-Verbindung verläuft unter sonst gleichen Bedingungen nur etwas langsamer, als die des m-Cymols.

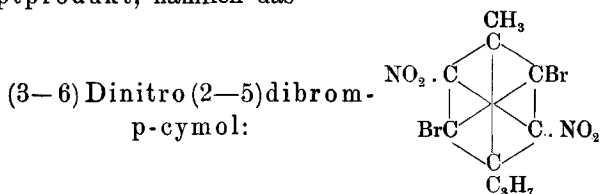
(2—5) Bibrom-p-cymol:



Die Darstellung dieses Dibromderivates erfolgt genau nach der früher für die Bibromirung des Camphercymols, oder im Vorstehenden für die des m-Cymols und des o-Cymols gegebenen Vorschrift. — Das erhaltene Produkt ist nach dem Reinigen durch Destillation über Kali und nach der Rectification ein schweres, farbloses, lichtbrechendes Oel, welches bei 283°—284° (uncorr.) siedet und sich also schon durch diesen um etwa 10° höher liegenden Siedepunkt wesentlich und charakteristisch von dem analogen Derivat des Camphercymols unterscheidet. — Noch prägnanter tritt dieser Unterschied der beiden isomeren Dibrom-p-cymole

¹⁾ S. 568.

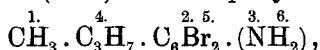
beim Nitriren hervor. Aus der, den Normalpropylrest enthaltenden Verbindung wird von den, aus dem Camphercymol bei der gleichen Reaction stets entstehenden Oxydationsprodukten¹⁾ keine Spur gebildet, sondern in vollkommener Analogie mit den Nitrirungsprocessen der Dibromderivate des o-Cymols und des m-Cymols entsteht, neben mehr oder weniger weitgehender Verharzung, nur ein wesentliches Hauptprodukt, nämlich das



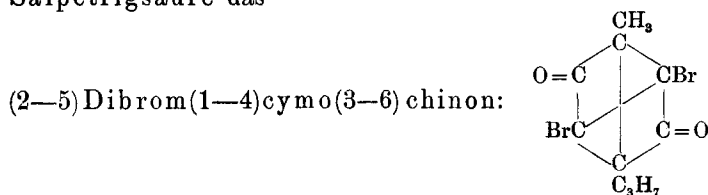
Diese Dinitroverbindung krystallisirt in farblosen, glasglänzenden Nadeln, welche bei 156°—157° (uncorr.) schmelzen, sich also auch wieder von dem entsprechenden Derivat des Camphercymols durch ihren um 7° höher liegenden Schmelzpunkt unterscheiden.

Durch Reduction erhält man, ganz analog den bei den Isomeren beschriebenen Processen, aus der Dinitroverbindung das

(3—6) Diamido(2—5)dibrom-p-cymol:



in Form kleiner, weisser Krystallnadelchen, deren Schmelzpunkt bei 120°—121° (uncorr.) liegt. Und aus diesem Diamin endlich entsteht durch Oxydation mit Chromsäure, wie mit Salpetrigsäure das



Dieses Chinon wird ebenfalls nach der wiederholt beschriebenen Methode über die Hydroverbindung gereinigt. Es

¹⁾ Nitrobromtoluol und Dinitrobromtoluol: vergl. dies. Journ. [2] 37, 15 ff.

krystallisirt in intensiv gelben Nadeln, die unverkennbar beständiger und weniger zerfließlich sind, als die Krystalle der isomeren Derivate des m-Cymols und des o-Cymols. — Der Schmelzpunkt des Dibrom-p-cymochinons ist 30° (uncorr.).

Das entsprechende Dibrom-p-cymohydrochinon entsteht leicht durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure aus dem Chinon. Es bildet kleine, farblose Krystallnadeln, die denen der entsprechenden o- und m-Verbindungen sich in Allem durchaus analog verhalten und bei 138° — 139° (uncorr.) schmelzen. — Auch die Oxydation dieses Hydrochinons zum Chinon erfordert, wie schon hervorgehoben ist, einige Zeit dauerndes Kochen mit wässriger Chromsäurelösung.

Zu der Darstellung der im letzten Abschnitt kurz beschriebenen Derivate des synthetischen p-Cymols wurden wir veranlasst durch die ganz auffallenden Unterschiede, welche wir einerseits für die Dibromderivate der synthetisch mit Normalpropylbromid dargestellten (o- und m-) Cymole in ihrem Verhalten bei der Nitrirung, und andererseits für die aus ihnen sich ableitenden Chinone in ihren Eigenschaften gegenüber den entsprechenden Derivaten des Camphercymols gefunden hatten. Unsere bei den Untersuchungen des synthetischen, den normalen Propylrest enthaltenden p-Cymols erhaltenen Resultate liefern wohl in der unverkennbarsten Weise den Beweis für die Zusammengehörigkeit der drei synthetischen (Normalpropyl-)Cymole und lassen andererseits ebenso wenig einen Zweifel an der zuerst von Widmann¹⁾ kürzlich aus anderen Reactionen abgeleiteten Verschiedenheit dieses synthetischen p-Cymols von dem aus dem Campher derivirenden, sogenannten Camphercymol!

Ganz besonders prägnant und in besonders bemerkenswerther Weise tritt dieser Unterschied der beiden p-Cymole in ihren Dibromchinonen hervor.

Das betreffende Chinon des Camphercymols bildet solide, feste Krystalle in Form prismatischer Säulen, die bei 74° schmelzen, nur schwierig durch Schwefligsäure

¹⁾ Ber. 24, 439.

oder Zinnchlorür reducirt werden und dabei ein um 10° niedriger, bei 64° schmelzendes Hydrochinon bilden, während das entsprechende Dibromchinon des p-Cymols eine schon bei 30° schmelzende Substanz ist, deren Reduction verhältnissmässig leicht erfolgt, und die dabei ein um mehr als 100° höher, bei 139° schmelzendes Hydrochinon bildet.

Wir hoffen, mit der Zeit in der Lage zu sein, auch vom m-Isocymol und vom o-Isocymol die entsprechenden Derivate, wie sie für die andern 4 Cymole oben beschrieben sind, darstellen und untersuchen zu können. Vor Allem scheint uns die Frage von hervorragendem Interesse zu sein, ob auch für das o-Isocymol und das m-Isocymol bei der Einwirkung von Salpetersäure auf ihre Dibromderivate die Ausscheidung des Propylrestes und die Ersetzung desselben durch eine Nitrogruppe erfolgen wird, oder ob diese merkwürdige Reaction nur für den Isopropylrest in Parastellung zum Methyl gilt, wie ja unsere Untersuchungen mit aller Bestimmtheit gezeigt haben, dass dieselbe für keines der den Normalpropylrest enthaltenden Cymole eintritt, also sicher nur für den Isopropylrest zum Effect gelangen kann.

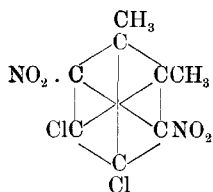
Uebrigens ist in den beschriebenen Untersuchungen noch eine Beobachtung wiederholt zur Bemerkung gebracht, deren weitere Verfolgung wir für eine neue Versuchsreihe in Aussicht genommen haben. Es bezieht sich diese Beobachtung auf die Dinitrodibromderivate der vier bearbeiteten Cymole, speciell auf die Unfähigkeit derselben, ihr Halogen unter der Einwirkung basischer Reagentien gegen Hydroxyl, Amid etc. auszutauschen. — Wie die Ortsbestimmungen ergeben haben, befindet sich in allen vier besprochenen Dinitrodibromcymolen jedes Bromatom jedesmal zu einem Nitrorest in Orthobeziehung; und man sollte hiernach erwarten, dass sich infolge dessen für die Halogenatome eine gewisse Beweglichkeit zur Umsetzung mit Alkalien, Anilin etc. geltend machen müsste. — Dies ist nun aber, wie unsere Versuche zweifellos gelehrt haben, nicht der Fall. Und wenn man sich nach der Ursache umsieht, aus welcher der lockernde Einfluss, den orthoständige Nitrogruppen sonst gemeiniglich auf die Umsetzungsfähigkeit der ihnen benachbarten Halogenatome ausüben, in diesen Fällen nicht zur Geltung kommt,

resp. wieder aufgehoben wird, so legt die genauere Betrachtung der gegebenen Constitutionsformeln auch hierfür sogleich eine recht plausibel erscheinende Vermuthung nahe. Wie man sieht, steht nämlich übereinstimmend in allen vier Dinitrobromverbindungen jedesmal die zweite Nitrogruppe zu den Bromatomen in Metastellung; und darin dürfte man eventuell die Erklärung für die Wirkungslosigkeit des ersten orthoständigen Nitrorestes suchen. Allerdings lassen sich für die einzelnen speciellen Fälle auch noch andere Verhältnisse als Ursachen für das Ausbleiben des Einflusses der orthoständigen Nitrogruppen auf die Reactionsbeweglichkeit der Bromatome anführen, — wie z. B. in dem Dinitrodibrom-m-cymol der Umstand, dass dieselbe Nitrogruppe orthoständig zwischen beiden Bromatomen steht; oder in andern Fällen die specielle Beziehung der Nitrogruppe, resp. des orthoständigen Bromatoms zu dem einen oder andern Alkylrest, oder der beiden Bromatome zu einander u. a. m. Daher erscheint es uns von Interesse, dieser Frage im Einzelnen und in einfacheren Fällen, in denen zunächst nur eine Nitrogruppe im Spiele ist, näherzutreten. Und diesen Zweck hatten wir auch vor Augen, als wir der Darstellung und Gewinnung von Mononitroderivaten der Bibromcymole unsere besondere Aufmerksamkeit widmeten.

V. o-Xylol.

(3—6) Dinitro(4—5) dichlor-o-xylol:

(Nach Untersuchungen von W. Berkefeld.)



Zur Nitrirung des bei 227° siedenden, beim directen Chloriren des o-Xylols sich bildenden Dichlorxylols¹⁾ wird dasselbe in der Kälte mit dem vierfachen Gewicht Schwefelsäure gemischt und unter Umschütteln mit fünf Gewichts-

¹⁾ Claus und Kautz: Ber. 18, 1368. — Vergl. dies. Journ. [2] 43, 252 ff.

theilen rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) nach und nach versetzt. Dabei scheidet sich noch in der Kälte ein gelblich-weisser, grobkörniger Niederschlag ab, der aber ein Gemenge von Mononitro- und Dinitro-Produkt repräsentirt. Um die letztere Verbindung rein zu erhalten, erhitzt man die Reaktionsmasse einige Zeit auf freier Flamme zum Sieden.

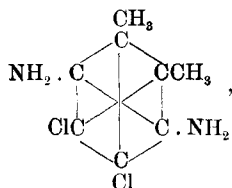
Aus Alkohol krystallisirt das Dinitrodibrom-o-xylol in kleinen, vollkommen farblosen, durchsichtigen Nadeln, die bei 155° (uncorr.) schmelzen. Bei vorsichtigem Erhitzen¹⁾ sublimirt es zu federfahnenähnlichen Aggregaten, die aus farblosen, glänzenden Nadelchen bestehen.

	Berechnet für $C_8H_6Br_2N_2O_4$:	Gefunden:
C	36,3	36,2 %
H	2,3	2,8 „
N	10,5	11,3 „

Um die glatte Reduction der Dinitroverbindung in das Diamin zu erzielen, muss eine bedeutende Menge Alkohol zur Herstellung einer reichlich verdünnten Lösung angewendet werden: Giebt man dann die berechnete Menge Zinnchlorür und concentrirte Salzsäure, ersteres nach und nach in kleinen Portionen zu, so beginnt die Reaction von selbst, indem sich die Flüssigkeit erwärmt und eine dunkel gelbbraune Farbe annimmt. Jedoch erfolgt unter diesen Umständen die Reduction zum Diamin nur unvollständig, und um dieses als alleiniges Produkt zu erhalten, muss man die ganze Reaktionsmasse noch 10—12 Stunden lang auf dem Dampfbad zum Sieden erhitzen.

Zur Isolirung des

(3—6) Diamido (4—5) dichlor-
(1—3) xylols:



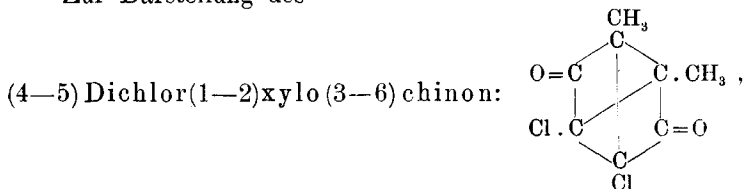
¹⁾ Auch dieses Dinitrodichlorxylol verbreitet beim Sublimiren, ebenso wie die sämtlichen beschriebenen Dinitrodibromverbindungen, einen intensiven Moschusgeruch.

wird die Reactionsflüssigkeit durch Eindampfen auf dem Wasserbad vom Alkohol befreit, sodann mit viel Wasser verdünnt und mit Alkali im Ueberschuss versetzt. Führt man diese Operation vorsichtig unter Vermeidung von Erhitzen aus, so gewinnt man das Diamin rein und in vollständig farblosen Krystallen dadurch, dass man den durch das Alkali erzeugten Niederschlag mit Aether ausschüttelt, die gereinigte ätherische Lösung eindunstet und den Rückstand aus derselben der Sublimation unterwirft. — Man erhält so die Base in schneeweissen, feinen, meist zu federartigen Formen zusammengelagerten Nadeln, die bei 176° (uncorr.) schmelzen. Im feuchten Zustand ist die Base, namentlich wenn noch nicht ganz rein, ziemlich empfindlich gegen Licht und Luft und färbt sich unter Umständen bald röthlich bis braun. Im reinen, trocknen Zustand dagegen hält sie sich lange weiss und unverändert.

	Berechnet für $C_8H_{10}Cl_2N_2$:	Gefunden:
C	46,8	46,2 %
H	4,8	5,0 „
N	13,6	13,1 „

Die eingehendere Beschreibung des Diamins, sowie seiner Salze wird Herr Berkefeld an anderem Orte geben; hier sei noch erwähnt, dass man durch Einwirkung von Schwefelammonium aus der Dinitroverbindung leicht das intermediäre (3) Nitro (6) amido (4—5) dichlor (1—2) xylol in Gestalt einer in schönen gelben Nadeln krystallisirenden Substanz erhält, welche, durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, bei 54° (uncorr.) schmilzt. Auch über diese Verbindung bleiben die näheren Angaben vorbehalten.

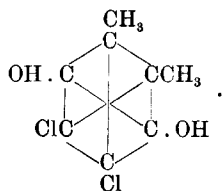
Zur Darstellung des



wird das Diamin mit einem möglichst geringen Ueberschuss von reiner krystallisirter Chromsäure, beide in Essigsäurelösung, in der Kälte behandelt. Den durch Verdünnen mit Wasser

ausgeschiedenen, gelbroth bis rothbraun gefärbten Niederschlag, der je nachdem bald mehr pulverförmig, bald mehr von harziger Consistenz ist, reinigt man am besten durch Sublimation. — Wird dieselbe vorsichtig und langsam ausgeführt, so bildet das Chinon charakteristische, ausserordentlich dünne, blassgelbe, glänzende Blättchen, die in dichter Masse intensiv gelbe Farbe zeigen. In Alkohol ist das Chinon sehr leicht löslich und wird aus dieser Lösung auch bei langsamem Eindunsten im Exsiccator nicht in deutlichen Krystallen, sondern mehr in Form von dickeren randartigen Ansätzen oder dendritenartigen Gebilden von gelbbrauner Farbe erhalten, die aber ebenfalls zu den hellgelben, dünnen Blättchen sublimiren. Der Schmelzpunkt des Chinons ist 159° (uncorr.). Schon Spuren desselben entwickeln beim Erhitzen unverkennbar den charakteristischen Chinogeruch.

(4—5) Dichlor(1—2) xylo (3—6) -
hydrochinon:



Die Reduction des Chinons zu der Hydroverbindung gelingt im Ganzen nur auffallend schwer. Durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure ist die Reaction nicht zu erhalten, und für die Einwirkung von Schwefligsäure ist es nöthig, eine concentrirte, wässrige Lösung dieser Säure im geschlossenen Rohr mit dem Dichloro-xylochinon einige Zeit im Dampfbad auf 100° zu erhitzen. Bei genügender Menge Flüssigkeit ist dann das entstandene Hydrochinon in der Hitze vollständig gelöst und scheidet sich beim Erkalten in prachtvollen, farblosen, durchsichtigen, glänzenden, langen Krystallnadeln ab. Dieselben schmelzen bei 163° — 164° (uncorr.) — also nur etwa 4° höher als das Chinon —, sind in Alkohol, Chloroform, Aether etc. leicht löslich und krystallisiren aus diesen Lösungen, ebenso wie auch bei der Sublimation, wieder in denselben Formen glänzender Nadeln und Säulchen.

	Berechnet für $C_8H_8Cl_2O_2$:	Gefunden:
C	46,3	46,6 %
H	3,8	4,3 „
Cl	34,3	34,0 „

Die Oxydation des Hydrochinons zu Chinon geht durch wässrige Chromsäurelösung in der Kälte nur sehr langsam und auch beim Kochen nur für das gepulverte Hydrochinon schneller vor sich. Kocht man die ganzen, säulenförmigen Krystalle desselben mit der Chromsäurelösung, so nehmen sie oberflächlich bald eine rothe Farbe an, behalten aber auffallend lange ihre Form und gehen erst dann vollständig in das Chinon über, wenn sie zum Zerfallen zu Pulver gebracht werden. — Löst man das Hydrochinon in Eisessig und behandelt dann mit wässriger Chromsäure, so tritt die Farbenänderung und der Geruch von Chinon sofort auf.

Freiburg i. Br., im Mai 1891.
