0,1656 g gaben 0,2224 CO₂ und 0,0253 H₂O.

0,1714 g „ 0,3726 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
C	36,48	36,63
H	1,53	1,71
Cl	53,88	53,75

Wie schon in der Einleitung und bei den anderen indifferenten Verbindungen erwähnt wurde, ist es bis jetzt nicht gelungen, eine Spaltung dieser Verbindungen zu erreichen, ihre chemische Natur ist bis jetzt noch nicht aufgeklärt.

III.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf
m-o-Amidooxy-m-xylol und o-Diamido-m-xylol:
1,3 - Dimethyl - 4,5 - diketotetrachlor - R - hexen und
Umwandlungsproducte;

von *Br. Francke.*

1,3 - Dimethyl - 4,5 - diketotetrachlor - R - hexenhydrat,

Von den drei möglichen Constitutionsformeln für diese Verbindungen kommt, wie in der Einleitung gezeigt worden ist, die symmetrische in Wegfall, es bleiben die Formeln

Von diesen wird man die zweite für die wahrscheinlichere halten müssen, weil hier CO neben Cl₂ steht, die Leitfähigkeit der Säure C₄Cl₃(CH₃)₂COOH spricht aber für die erste. (Vergl. Einleitung.)

Bei der Darstellung dieses Ketchlorids sind beide Methoden in Anwendung gebracht; die mit der o-Diamidoverbindung ist die vortheilhaftere.

I. Darstellung aus m-o-Amidooxy-m-xylol.

Das Ausgangsmaterial erhält man leicht aus dem asymmetrischen m-Xylidin durch Ueberführen in Nitroxilenol und Reduction dieses letzteren.

Je 100 g asymmetrisches m-Xylidin werden in 170 g concentrirter roher Schwefelsäure, die man mit 600 g Wasser verdünnt hat, gelöst und mit Eis gekühlt. Dann setzt man 60 g Natriumnitrit in wässriger Lösung unter fortwährendem Umrühren und guter Kühlung hinzu. Ist die Diazotirung vollendet, so wartet man noch eine $\frac{1}{2}$ Stunde, setzt 240 bis 250 g rohe Salpetersäure (spec. Gew. 1,35—1,36) hinzu, bringt die Lösung in einen Dreiliterkolben, erwärmt gelinde am Rückflusskühler, bis sich die anfangs klare Flüssigkeit mehr und mehr trübt und langsam Gasblasen entweichen, ein Zeichen der beginnenden Zersetzung. Man entfernt jetzt den Brenner, da sich durch die Reactionswärme die Flüssigkeit von selbst stark genug erwärmt. Nach fünf bis zehn Minuten ist die Stickstoffentwicklung im vollen Gange und nach ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde zum grössten Theile vorüber. Die Flüssigkeit wird noch kurze Zeit erwärmt und am nächsten Tage durch Abgiessen oder Colliren vom ausgeschiedenen *Nitroxilenol* getrennt.

Das Gelingen der Operation hängt wesentlich von dem richtigen Salpetersäuregehalt ab. Man erkennt diesen am besten so, dass man kleine Proben des Gemisches für sich und nach Zusatz von etwas Salpetersäure erhitzt.

Die Einwirkung der Salpetersäure erfolgt auch schon in der Kälte, bedarf dann aber längerer Zeit, sie ist nach ungefähr acht Tagen vollendet, die Ausbeuten sind nicht besser.

Das durch harzige Nebenproducte verunreinigte, braun gefärbte Nitroxilenol wird durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf (Temperatur 200°) gereinigt und dann aus Alkohol

umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag bei 72° , Lako²⁶⁾ giebt 69° an. Die Ausbeute beträgt im günstigsten Falle 60 pC. der theoretischen Menge.

Die Reduction der Nitroverbindung wurde mit Zinn und Salzsäure vorgenommen (auf 50 g Substanz 85 g Zinn und $\frac{1}{3}$ Liter rohe Salzsäure). Man trägt zunächst nur die halbe Menge der Substanz und des Zinns in die Salzsäure ein und erhitzt am Kühlrohre unter fortwährendem Umschütteln über offener Flamme bis fast zum Sieden. Ist die Lösung nahezu entfärbt, so giebt man den Rest der Substanz und des Zinns in zwei bis drei Portionen hinzu. Beim Schlusse der Operation — sie dauert bei guter Leitung für die angegebene Menge 25 bis 30 Minuten — muss die Lösung ungefähr das Aussehen roher Salzsäure haben und beim Umschütteln klar von den Seiten herabfließen. Noch heiss, ehe Ausscheidung erfolgt, giesst man die Flüssigkeit in circa drei Liter Wasser, fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus und dampft das Filtrat unter langsamem Durchleiten von Schwefelwasserstoff bis zur beginnenden Krystallisation ein. Nach dem Erkalten werden die Krystalle des salzsauren Salzes abgesaugt und die Mutterlauge eingedampft. Die erste Krystallisation ist sehr rein, sie besteht aus weissen oder schwach röthlichen, permutterglänzenden Blättchen; die nächsten Krystallisationen sind dunkel gefärbt, können aber ohne weiteres auf das Chlorirungsproduct verarbeitet werden. Die Ausbeute an salzsaurem Salz beträgt bis 90 pC. der berechneten.

Das Salz ist in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich, schwerer in Salzsäure. Durch Lösen in heissem Alkohol oder durch Einleiten von Salzsäuregas in die gesättigte wässrige Lösung lässt es sich, wenn nöthig, reinigen.

Das *m-o-Amidooxy-m-xylo*l, $C_6H_2(OH)(NH_2)(CH_3)_2$, aus dem salzsauren Salz durch Fällen mit Ammoniak abgeschieden und aus Benzol oder Alkohol umkrystallisirt, bildet schwach braun

²⁶⁾ Diese Annalen **182**, 32.

	Berechnet für $C_5H_2Br_4O_3$	Gefunden
C	13,95	13,69
H	0,46	0,47
Br	74,42	74,64

Sie löst sich leicht in Aether, etwas weniger leicht in kaltem Chloroform, Benzol und Wasser. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in Prismen oder Nadeln, welche bei 158° sintern und bei 160° schmelzen. Durch kalte Sodalösung wird sie leicht in Lösung gebracht und zugleich unter Bildung von Bromoform zersetzt.

V. Oxydation des 2,4-Dibromdiketo-R-pentens mit Salpetersäure.

Ein Theil der Verbindung wurde mit 40 Theilen 16 procentiger Salpetersäure zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es schied sich ein Oel aus, das mit Brompikrin identificirt werden konnte. Beim Ausschütteln der von Brompikrin befreiten salpetersauren Lösung mit Aether und Verdunsten des letzteren im luftverdünnten Raume hinterblieb eine weisse Krystallmasse, in der Bromfumarsäure, Oxalsäure und eine bromhaltige Nitroverbindung aufgefunden wurden. Letztere liess sich dank ihrer Löslichkeit in Chloroform von den beiden schwer löslichen Säuren trennen.

Brompikrin. Das Oel wurde mit Natronlauge (1 NaOH auf 3 H_2O) gewaschen, sodann mit Wasserdämpfen übergetrieben und mit Chlorcalcium getrocknet.

0,2039 g gaben 0,3882 AgBr.

0,4294 g „ 18,3 ccm Stickgas bei 20° und 753 mm Druck.

	Berechnet für CBr_3NO_3	Gefunden
Br	80,53	81,01
N	4,69	4,83

Das Oel erstarrte bei niedriger Temperatur; auffallender Weise¹³⁾ ging es beim Schütteln mit sehr concentrirter Kali-

¹³⁾ Vergl. Tscherniak, diese Annalen **180**, 133.

lauge in Lösung, während ein gelbes, explosives Kaliumsalz sich abschied.

Zum Vergleich haben wir uns Brompikrin nach dem bekannten Verfahren aus Pikrinsäure dargestellt und sein Verhalten gegen sehr concentrirte Kalilauge untersucht. Zur Reinigung wurde es zunächst mit 30 procentiger Kalilösung öfters durchgeschüttelt, mit Wasserdämpfen überdestillirt, mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck destillirt. Es ging bei 71—72° unter 10 mm Druck über und zeigte den richtigen Schmelzpt. 10—10,5°. Durch eine Stickstoffbestimmung überzeugten wir uns von der Reinheit des Materials. (Gef. N = 4,61.)

Brompikrin wird, entgegen der bisherigen Annahme, beim Schütteln mit Kalilösung (1 Theil Kali auf 1,5 Theile Wasser) langsam gelöst und zersetzt. Eine Kalilösung, aus gleichen Theilen Kali und Wasser bereitet, wirkt leicht, und wenn nicht rechtzeitig für Abkühlung gesorgt wird, sehr heftig ein unter Bildung eines gelben Salzes, das gemischt mit Bromkalium ausfällt. Das Salz löst sich leicht in warmem Wasser und krystallisirt daraus in gelben Prismen, welche beim Erhitzen explodiren. Vermuthlich liegt Bromnitromethankalium vor. Aus Jodkaliumlösung oder Jodwasserstoffsäure setzt Brompikrin, analog dem Dibromdinitromethan¹⁴⁾, Jod in Freiheit; benutzt man eine alkoholische Jodkaliumlösung, so scheidet sich ein gelbes, in Nadeln krystallisirendes Kaliumsalz ab, das sich in warmem Wasser leicht löst und beim Erhitzen unter starkem Knall zersetzt. Wir haben diese Salze nicht näher untersucht.

A. In Chloroform nicht löslicher Theil. Bromfumarsäure.

Zur Trennung der Bromfumarsäure von Oxalsäure, welche beim Ausziehen der oben erwähnten Krystallmasse mit Chloroform ungelöst bleiben, wurde ihre wässrige Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat mit Chlorcalcium versetzt; das Filtrat

¹⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2219.

des Niederschlags¹⁵⁾ gab, nach dem Ansäuern an Aether, weisse, in Wasser leicht lösliche Krystalle ab, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether und Chloroform bei 177—178° schmolzen¹⁶⁾ und folgende für Bromfumarsäure passende Werthe gaben.

0,2698 g gaben 0,2428 CO₂ und 0,0473 H₂O.

0,2577 g „ 0,2475 AgBr.

	Berechnet für C ₄ H ₃ BrO ₄	Gefunden
C	24,61	24,53
H	1,53	1,92
Br	41,02	40,86

Aus der Mutterlauge kamen Krystalle heraus, welche nach weiterem Umkrystallisiren bei 120—130° schmolzen und wahrscheinlich Brommaleinsäure waren.

B. In Chloroform löslicher Theil.

Die Chloroformlösung hinterliess beim Eindunsten im Vacuum eine krystallinische Verbindung, deren Zusammensetzung wir leider nicht zu ermitteln vermochten. In Lösung ist sie recht beständig, die Krystalle dagegen sind auch bei niedriger Temperatur in anhaltender Zersetzung begriffen, welche sich bis zur Explosion steigern kann. Der Körper löst sich leicht in Wasser, Aether, Chloroform und warmem Ligoïn und krystallisirt bei rascher Abkühlung der Ligoïnlösung in gelben Nadelchen, welche sich bei etwa 70° rapid zersetzen. Natronlauge wirkt äusserst heftig ein, kochendes Wasser veranlasst die Bildung eines Oeles, welches den Geruch des Bropikrins hat.

Bei der Analyse wurden Werthe erhalten, aus denen sich eine Formel nicht berechnen lässt.

¹⁵⁾ Die aus dem Salz in Freiheit gesetzte Säure hatte die Eigenschaften der Oxalsäure; Schmelzp. 100° bzw. 190°.

¹⁶⁾ Nach Fittig und Petri (diese *Annalen* **195**, 63) liegt der Schmelzpunkt der Bromfumarsäure bei 177—178°; Michael (*Journ. f. pract. Chem.* **52**, 301) findet ihn bei 185—186°.

0,2650 g gaben 0,0789 CO₂ und 0,0241 H₂O.

0,1762 g „ 0,1967 AgBr.

0,1500 g „ 13,1 ccm Stickgas bei 20° und 757 mm Druck.

	Gefunden
C	8,11
H	1,00
Br	47,50
N	9,95

βδ-Dibromlävulinsäureanhydrid,

bildet sich bei halbstündigem Erhitzen gleicher Theile Dibromlävulinsäure und Essigsäureanhydrid in kochendem Wasser. Man destillirt die Essigsäure bei 100° im luftverdünnten Raume ab, fügt dem Rückstande das dreifache Volumen Aether bei und saugt von der ausgeschiedenen Krystallmasse scharf ab. Dieselbe wird wiederholt mit Aether extrahirt und schliesslich aus heissem, wasserfreiem Benzol umkrystallisirt.

I. 0,2527 g gaben 0,2125 CO₂ und 0,0470 H₂O.

II. 0,2403 g „ 0,3416 AgBr.

III. 0,2233 g „ 0,3178 AgBr.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ Br ₄ O ₅	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	22,64	22,91	—	—
H	1,88	2,05	—	—
Br	60,37	—	60,47	60,54

Die Verbindung bildet feine, weisse Nadeln, welche nicht ganz scharf bei 138° schmelzen; kleine, durch die Analyse nicht erkennbare Verunreinigungen vermögen den Schmelzpunkt um 5—10° herabzudrücken. Sie löst sich sehr schwer in Aether, Alkohol und Wasser, etwas leichter in heissem Benzol oder Chloroform. Gegen kaltes Wasser ist sie auffallend beständig, wird aber durch kochendes Wasser in die Dibromlävulinsäure zurückverwandelt; gegen concentrirte und rauchende Schwefelsäure verhält sie sich wie Dibromlävulinsäure.

Das Dibromlävulinsäureanhydrid lässt sich durch längeres Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in ein öliges, neutrales Product überführen, das natürlich auch direct aus Dibromlävulin-

säure mittelst Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid erhalten werden kann. Wir haben diesen Körper, vermuthlich Acetyldibromlävulinsäure, nicht näher untersucht und können nur angeben, dass er sich leicht in Essigsäure und Dibromlävulinsäure spalten lässt und beim Erhitzen auf 160—170° neben schmierigen Producten eine kleine Menge einer krystallinischen, mit Wasserdämpfen flüchtigen, neutralen Verbindung liefert, welche wahrscheinlich ein Derivat des Pentamethylens ist. Sie löst sich leicht in Aether, Alkohol und Wasser und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus mit Wasser verdünntem Aceton bei 87°. Bei der Analyse wurden folgende, für ein Tribromdiketopentamethylen $C_5H_3Br_3O_2$ stimmende Werthe erhalten.

0,2792 g gaben 0,1864 CO_2 und 0,0232 H_2O .

0,2067 g „ 0,3503 AgBr.

	Berechnet für $C_5H_3Br_3O_2$	Gefunden
C	17,91	18,19
H	0,89	0,93
Br	71,64	72,11

Auch die Di- und Tribromlävulinsäure verwandeln sich beim Erhitzen auf 180° in neutrale, mit Wasserdämpfen leicht flüchtige, krystallinische Körper, welche mit den beschriebenen C_5 -Ringverbindungen grosse Aehnlichkeit haben. Leider ist die Ausbeute an diesen Producten so gering, dass von einer Untersuchung Abstand genommen werden musste.