Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXV. Ueber die Ortsbestimmung des durch directe Chlorirung entstehenden (4—6) Dichlor-m-Xylols und über einige Derivate desselben;

von

Ad. Claus und G. Runschke.¹⁾

Für das in einer früheren Abhandlung²⁾ von Claus und Borstert beschriebene Dichlorxylo! vom Schmelzp. 68° (Siedep. 222°) ist die Stellung der beiden Chloratome bisher noch nicht nachgewiesen. Allerdings findet sich für das entsprechende, auf analogem Wege dargestellte Dibromderivat des m-Xylols (Schmelzp. 72°) angegeben, dass für dieses die (4—6) Stellung der beiden Bromatome [die 2 Methyl = (1—3)] von Jannasch³⁾ durch Ueberführung desselben in Durol nachgewiesen sei: Aber dieser Stellungsnachweis ist gewiss nicht einwandfrei. Denn einmal ist die Menge des durch die Fittig'sche Reaction aus dem Dibrom-m-Xylol entstehenden Durols den andern dabei sich bildenden Produkten gegenüber eine so geringe — (nach den Angaben Gissmann's⁴⁾, der sich speciell mit dieser Reaction beschäftigt hat, aus 500 Grm. Dibromxylo! 20—25 Grm. Durol) — dass man schon allein aus diesem Grunde der Stellungsableitung einen entscheidenden Werth nicht wohl beilegen kann; andererseits aber ist in neuerer Zeit verschiedentlich gerade für die dreifach und vierfach methy!irten Benzole unter mehrfachen Umständen eine solche Neigung zur Umlagerung, d. h. zum Stellungswechsel der einzelnen Methyle beobachtet und mit Sicherheit constatirt worden, dass wohl überhaupt an

¹⁾ Georg Runschke: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1889.

²⁾ Dies. Journ. 41, 552.

³⁾ Ber. 7, 692.

⁴⁾ Ann. Chem. 216, 203.

und für sich die Bildung eines Durols — etwa abgesehen von einer eventuell ganz glatt und mit quantitativer Ausbeute verlaufenden Umsetzung — nicht mehr als eine beweisende Stellenbestimmung angesehen werden kann.

Wir haben trotz dieser Betrachtung zunächst das Dichlorxylol der Fittig'schen Reaction mit Jodmethyl und Natrium ausgesetzt, aber, obgleich wir in ätherischer Lösung wochenlang auf dem Wasserbad das Gemisch zum Sieden erhitzt und auch in Benzollösung den gleichen Versuch 6 Wochen hindurch in Gang gehalten haben, war eine Umsetzung des Dichlorxylols nicht erfolgt, vielmehr wurde, wenn man von den geringen mechanischen Verlusten absieht, so zu sagen quantitativ die ganze dem Versuch zugeführte Menge unverändert wiedergewonnen. — Hier tritt die geringere Umsetzungsfähigkeit, welche, im Vergleich zu den entsprechenden Bromverbindungen, für die Fittig'sche Reaction allgemein die Chlorverbindungen zu zeigen pflegen, in besonders ausgesprochener Weise hervor. Dass freilich in diesem Fall die Reaction mit dem Chlorderivat sogar gänzlich versagt, dafür ist jedenfalls auch die Metabeziehung der beiden Chloratome mit in Rechnung zu ziehen, insofern diese ja bekanntlich für sich allein schon, ganz abgesehen von der Natur des Halogenes, eine geringere Reactionsfähigkeit zu bedingen scheint, als sie *ceteris paribus* für diese Umsetzung den Ortho-, resp. den Para-Verbindungen eigen ist.

Einen andern Weg, welcher, wie mir scheint, mit absoluter Sicherheit zu der Ortsbestimmung der beiden Chloratome führt, haben wir bei dem Studium der Nitroderivate des Dichlor-m-Xylols gefunden: Er beruht kurz gesagt darauf, dass das Dinitrodichlor-m-Xylol über die entsprechende Diamidoverbindung durch gelinde Oxydation der letzteren zu einem

Dichlorxylochinon führt, welches allen seinen Eigenschaften nach unzweifelhaft ein p-Chinon ist, und dessen Entstehung, da es ebenso gewiss durch Oxydation der beiden Amidogruppen gebildet ist, zunächst die Parastellung der beiden Nitrogruppen in dem erwähnten Dinitrochlor-m-Xylol sicher stellt. Nun ist aber am Benzolkern des m-Xylols:

nur eine einzige Parabeziehung für zwei neu eintretende Substituenten möglich, nämlich die in vorstehendem Schema durch die als 2 und 5 markirten Stellen repräsentirte Beziehung. Diese beiden Stellen müssen also den beiden Nitrogruppen zugewiesen werden, und dann bleiben mit mathematischer Sicherheit für die zwei Chloratome die Stellen 4—6 übrig!

Wie weiter unten bei der näheren Beschreibung der hier nur angedeuteten Reactionen sich ergeben wird, verlaufen dieselben sämmtlich unter solchen Umständen und Bedingungen, dass eigentlich bei keiner einzigen derselben auch nur der Gedanke einer Umlagerung auftauchen kann; dennoch haben wir es nicht für überflüssig gehalten, zunächst für das Diamidodichlorxylole durch einen besondern Versuch festzustellen, dass in ihm die Chloratome noch dieselbe Stellung, wie im ursprünglichen Dichlorxylole einnehmen. In der That entsteht aus der Diamidoverbindung durch geeignetes Behandeln mit Aethylnitrit wieder Dichlorxylole, welches nach dem Reinigen genau bei 68° schmilzt und bei 222° siedet und auch wieder dasselbe Dinitroprodukt liefert.

Die Oxydation des Diamidodichlorxylole zu dem Dichlorxylochinon gelingt in verdünnter Essigsäurelösung in der Kälte durch Chromsäure so glatt, dass für sie wohl jeder Verdacht einer Umlagerung, auch ohne besonderen Beweis, ausgeschlossen ist; man müsste denn überhaupt alle Stellungsableitungen durch Ueberführung einer Verbindung in eine andere von bekannter Constitution als mindestens ebenso unsicher ansehen. Uebrigens wird die Diamidoverbindung in gleich leichter Weise durch salpetrige Säure, ohne dass es gelingt, eine Diazoverbindung zu erhalten, in das Dichlorxylochinon übergeführt: eine Reaction, die bis heute in ähnlicher Weise nur für paraständige Diamine hat nachgewiesen werden können. —

Glaube ich hiernach auch nicht befürchten zu müssen, dass gegen diese Ortsbestimmung als eine absolute ein Widerspruch erhoben werden kann, so soll doch noch durch eine besondere Untersuchung versucht werden, das Dichlorxylochinon wieder in das Dichlor-m-Xylol überzuführen auf einem Wege, der keinen Zweifel an der unveränderten Stellung der Chloratome in beiden Verbindungen gestattet.

Bevor ich hiernach zur Beschreibung des, die vorstehenden theoretischen Ableitungen begründenden, experimentellen Materials übergehe, möchte ich kurz noch einige Versuchsreihen vorläufig erwähnen, die ich in neuerer Zeit veranlasst habe, um festzustellen, ob, resp. wie weit diese neue Methode der Ortsbestimmung einer allgemeineren Anwendung fähig ist. — Dabei hat sich denn sofort der von mir von vornherein gehegte Zweifel, es möchte wohl nicht immer so einfach und glatt gelingen, durch Einführung zweier zu einander paraständiger Nitrogruppen auf die angegebene Weise zu den entsprechenden Chinonen zu gelangen — als vollkommen gerechtfertigt gezeigt. Offenbar bietet gerade das Dinitrodichlor-m-Xylol ein ausnahmsweise günstiges Beispiel für das erfolgreiche Durchführen dieser Reactionsfolge dar. Bei der ersten Verbindung dagegen, die ich der gleichen Umsetzungsreihe zuzuführen versuchte, liess gleich die erste Reaction im Stich. Es war dieses das Dinitrodibrom-p-Cymol, das ich früher in Gemeinschaft mit Th. Meyer¹⁾ beschrieben habe. Da auf verschiedene Weisen für das dieser Verbindung zu Grunde liegende Bibromcymol²⁾ die Structur:

festgestellt ist, so bleibt für die beiden eingetretenen Nitrogruppen nur die gegenseitige Parabeziehung übrig, wenn

¹⁾ Dies. Journ. [2] 37, 15.

²⁾ Das. S. 20 ff.

nicht eine in diesem Fall bei dem nichts weniger als einfachen Verlauf der Nitrirung allerdings nicht ausgeschlossene Umlagerung erfolgt ist. Man sieht, jedenfalls bot gerade diese Dinitroverbindung mit Bezug auf die aufgeworfene Frage ein besonderes Interesse.

Die von R. Hömberg¹⁾ auf meine Veranlassung ausgeführten Untersuchungen haben nun das merkwürdige Resultat ergeben, dass diese, wie schon früher hervorgehoben²⁾, durch ihre grosse Beständigkeit ausgezeichnete Verbindung auf keinerlei Weise der Reduction zu einer Amidoverbindung zugänglich gemacht werden kann. Nachdem die gewöhnlichen Methoden der Reduction mit Metallen und Säuren unter den verschiedensten Umständen sich wirkungslos gezeigt hatten, haben wir zuletzt mit molekularem Eisen und mit Zinkstaub, die sonst beim vorsichtigen Erwärmen von den durch etwas Essigsäure angefeuchteten Nitroverbindungen in vielen Fällen günstige Reductionseffecte erzielen lassen, direct auf höhere Temperatur bis zur anfangenden Verkohlung erhitzt, ohne eine Reduction in dem gewünschten Sinne zu erreichen. Aus den ersten Versuchen wurde die unveränderte Verbindung mit dem Schmelzp. 149° in ganzer Menge, wie sie der Reaction zugeführt war, wiedererhalten. Aber auch aus den letzteren Versuchen, selbst wenn die Verkohlung ziemlich weit getrieben war, konnte die Verbindung von dem Schmelzp. 149° in geringen Mengen wieder gewonnen werden. Von der aus derartigen vergeblichen Reductionsversuchen wiedergewonnenen Substanz, die übrigens, ebenso wie den Schmelzpunkt, alle die früher angegebenen Eigenschaften unverändert zeigte, wurde, um jeden Zweifel auszuschliessen, noch eine vollständige Elementarbestimmung ausgeführt:

	Berechnet für $C_{10}H_{10}Br_2N_2O_4$:	Gefunden:	
		Meyer:	Hömberg:
C	31,42	31,30	31,43 %
H	2,62	3,35	2,81 „
Br	41,87	42,24	42,22 „
N	7,33	7,72	7,12 „

An der Zusammensetzung der Verbindung wird also ein Zweifel wohl nicht aufkommen können und ich wüsste in der

¹⁾ Rudolph Hömberg: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1889. S. 47 ff.

²⁾ Dies. Journ. [2] 37, 16.

That augenblicklich keine andere, mit den Eigenschaften in Einklang zu bringende Auffassung als die einer Nitroverbindung abzuleiten; gegenwärtig lasse ich noch die Einwirkung von Jodwasserstoff untersuchen. Auf dem Wege der Oxydation ist, wie es scheint, auch keine Aufklärung zu erhalten.

Eine andere Verbindung, die sich zur Prüfung dieser Ortsbestimmungsmethode eignet, ist das von Claus und Kautz¹⁾ durch directe Chlorirung des o-Xylols erhaltene Dichlor-o-Xylol. Dass dasselbe die beiden Chloratome zu einander in Orthostellung enthält, habe ich kürzlich mit Groneweg²⁾ durch Ueberführung der durch Oxydation aus ihm entstehenden Dichlorphtalsäure in o-Dichlorbenzol nachgewiesen. Es bleibt für dasselbe also noch zwischen den beiden folgenden Constitutionsformeln zu entscheiden:

Wie man sieht, wird nur aus der Formel I, die an und für sich aus hier nicht weiter zu erörternden Gründen die wahrscheinlichere ist, ein Dinitroderivat abgeleitet werden können, welches die Nitrogruppen paraständig zu einander enthält, und nur dieses wird — natürlich immer glatten Verlauf der Reactionen vorausgesetzt — durch Oxydation der aus ihm bei der Reduction entstehenden Diamidoverbindung zu einem Dichlorxylochinon führen können.

Nun liefert das Dichlor-o-Xylol (Siedep. 227°) nach den Untersuchungen, die ich neuerdings mit Hrn. Berkefeld unternommen habe, glatt und leicht ein einheitliches Dinitroderivat, dessen eingehendere Untersuchung an anderem Orte beschrieben werden soll. Dieses aber bietet für die Reduction zur Diamidoverbindung, wenigstens was die

¹⁾ Ber. 18, 1367.

²⁾ Carl Groneweg: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1888. Ueber diese Untersuchung werde ich in einem folgenden Aufsatz berichten.

Isolirung dieses Diamines in reinem Zustand betrifft, vor der Hand noch gewisse Schwierigkeiten. Durch Oxydation liefert das so erhaltene Diamin ohne Zweifel ein Chinon, welches aber auch wieder leicht Zersetzungen anheimzufallen scheint, so dass sich zunächst noch nicht sichere Schlüsse aus seinem Verhalten und aus seinen Umsetzungen ableiten lassen. — Ganz ähnlich verhält es sich mit analogen Derivaten des o-Cymols und des m-Cymols, mit deren Studium ich einerseits in Gemeinschaft mit Hrn. Raps, andererseits gemeinschaftlich mit Hrn. Herfeld seit einiger Zeit beschäftigt bin. Aus beiden synthetisch gewonnenen Kohlenwasserstoffen haben wir Dibromderivate dargestellt, und aus diesen durch Nitriren einheitliche Dinitrodibromcymole erhalten, die sich, im Gegensatz zu dem oben besprochenen, ihnen isomeren Derivat des p-Cymols, zu den entsprechenden Diaminen reduciren lassen und dann weiter unzweifelhaft durch Oxydation dieser Diamidoverbindungen zu Chinonen führen. Aber die letzteren Reactionen haben sich bisher nicht mit dem gewünschten glatten Verlauf durchführen lassen, so dass es immerhin noch fraglich erscheint, ob sie geeignet sind, in der gehofften Weise die Grundlage für eine einwandfreie Ortsbestimmung bilden zu können. — Ich behalte mir vor, auf diese, sowie auf einige analoge Untersuchungen, deren Abschluss in Betreff dieser Frage übrigens bald bevorsteht, demnächst ausführlicher zurückzukommen.

Mononitro(4.6)Dichlor(1.3)Xylol:

Ein Mononitroderivat des Dichlorxylols erhält man am besten, wenn man die Nitrirung mit rauchender Salpetersäure in Eisessiglösung bei Zimmertemperatur ausführt. Nach einigen Stunden Stehens hat sich ein festes, schwach gelbgefärbtes Produkt ausgeschieden, dessen Menge beim Eingiessen der Reactionsflüssigkeit in kaltes Wasser sich erheblich vermehrt. Neben geringen Mengen des Dinitroderivates einerseits und etwas unverändertem Dichlorxylol andererseits besteht dasselbe der Hauptsache nach aus Mononitrodichlorxylol, welches leicht durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, in welchem die Dinitro-

verbindung beträchtlich schwerer löslich ist, — rein erhalten wird. Die Ausbeute ist unter den oben gegebenen Bedingungen eine sehr günstige, und es sei gleich erwähnt, dass wir ein zweites¹⁾ isomeres Mononitroderivat, das nach der Theorie eigentlich zu erwarten wäre, bis jetzt nicht sicher beobachten konnten. Bringt man die Reaction zu einem andern Verlauf, so entsteht in grösserer Menge, resp. ausschliesslich, das Dinitroprodukt.

Das so erhaltene Mononitrodichlorxylol ist in kaltem Alkohol mässig löslich, in warmen Alkohol löst es sich leichter und leicht löslich ist es in Aether und Ligroin. Die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten, bis 5 Mm. langen, wasserhellen Krystalle zeigen den Schmelzp. 118° — 119° (uncorr.).

Krystallographisch wurde folgendes ermittelt:

Die Nitroverbindung krystallisirt im rhombischen System:

$$a : b : c = 0,5884 : 1 : ?$$

Beobachtete Formen waren:

$$b' = (010) \infty P \infty$$

$$m = (110) \infty P$$

$$c = (001) 0 P.$$

Die Krystalle sind nach der Axe prismatisch gestreckt. Die Flächenbeschaffenheit ist gut, doch ermöglicht keine der vorhandenen Flächen die Berechnung der c-Axe.

Gemessen:	Berechnet:
$m : m = (100) : (110) = 60^{\circ} 58'$	—
$m : b = (100) : (010) = 59^{\circ} 31'$	—

Die Krystalle sind vollkommen spaltbar nach c (001). Auf der Basis treten die optischen Axen mit kleinen Axenwinkeln aus. Axenebene ist das vordere Pinakoid (100).

	Berechnet für $C_5H_7Cl_2NO_2$:	Gefunden:
C	43,63	43,49 %
H	3,18	3,39 „
Cl	32,27	31,98 „
N	6,36	6,81 „

¹⁾ Während des, allerdings ziemlich verzögerten, Druckes dieses Aufsatzes ist es Hrn. Scheid in meinem Laboratorium gelungen, auch das zweite Mononitroderivat durch directe Nitrirung zu erhalten: Es entsteht dieses isomere Nitrodichlorxylol unter etwas veränderten Nitrirungsbedingungen und krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 106° (uncorr.) schmelzen.

Es ist uns vor der Hand noch nicht gelungen, für diese Verbindung zwischen den beiden folgenden theoretisch möglichen Structurformeln:

auf experimentellem Wege eine definitive Entscheidung zu erreichen; a priori¹⁾ wird sich kaum zu Gunsten der einen oder andern der beiden Formeln ein Entscheid voraussagen lassen. Zunächst ward der Versuch unternommen, die beiden Chloratome durch Wasserstoff zu ersetzen und festzustellen, welches Mononitro-m-Xylol eventuell restiren würde. Allein die Einwirkung von Natriumamalgam, die in alkoholischer Lösung unter zeitweiligem Zusatz einiger Tropfen Wasser und Neutralisiren mit verdünnter Salpetersäure ausgeführt werden sollte, liess trotz tagelangem Schütteln und ununterbrochen im Gang erhaltener langsamer Wasserstoffentwicklung keinen Effect erreichen. Die Nitrodichlorverbindung wurde unverändert, so zu sagen quantitativ, wieder erhalten, und in den bedeutenden Mengen salpetersauren Natrons konnte Chlor kaum nachgewiesen werden. — Dieser vollkommen negative Verlauf der Reaction ist aber doch nicht ganz ohne Bedeutung, denn er spricht entschieden nicht für die Formel II, da man von der in ihr ausgedrückten Stellung der Nitrogruppe, als orthoständig zwischen den beiden Chloratomen, eher einen lockernden, ihre Reactionszugänglichkeit erhöhenden Einfluss auf die letzteren hätte erwarten müssen, während die der Formel I entsprechende Metabeziehung der Nitrogruppe zu den Chloratomen nach allen in analogen Fällen gemachten Erfahrungen mit der offenbar sehr geringen Zugänglichkeit dieser Chloratome im besten Einklang steht: Immerhin aber wird man dieser ganzen Betrachtung an und für sich nicht

¹⁾ Nachdem nunmehr für die isomere Verbindung der Schmelzpunkt zu 106° festgestellt ist, wird für diese eben des niedrigeren Schmelzpunktes wegen die Formel II als die wahrscheinlichere zu folgern sein.

mehr Werth, als den einer recht eigentlichen Wahrscheinlichkeitsspeculation beilegen dürfen.

Amido-(4-6)dichlor(1.3)Xylol: $(\overset{1,3}{\text{CH}_3})_2\text{C}_6\text{H}_2\overset{4,6}{\text{Cl}_2}\text{NH}_2$.

Wenn man das Mononitro-Dichlor-Metaxylol in die Auflösung der zur Ueberführung der Nitrogruppe in die Amidogruppe sich berechnenden Menge von Zinnchlorür in starker Salzsäure einträgt, so wird dasselbe durch das Reductionsmittel nicht verändert. Wird dagegen das Nitroderivat in Alkohol gelöst, und diese Lösung nach und nach in die Reduktionsflüssigkeit eingetragen, so geht die Einwirkung glatt vor sich.

Nach 3—4 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade und nach Erkalten des Productes scheidet sich ein Salz von gelblicher Farbe ab, welches wahrscheinlich das Zinnchloriddoppelsalz der Amidoverbindung ist. Die letztere wird nach Zerlegung des Doppelsalzes mit concentrirter Kalilauge durch Destillation mit Wasserdampf und durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein gewonnen.

Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform etc. und krystallisirt aus allen diesen Lösungsmitteln in zunächst farblosen, sich aber bald färbenden Nadeln, die meist büschelförmig aneinander gelagert sind und bei 85° (uncorr.) schmelzen.¹⁾

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_2$:		Gefunden:
N	7,36	7,73 %.

Das Amin ist eine verhältnissmässig schwache Base; es löst sich erst beim Erwärmen in nicht zu verdünnter Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Verdünnen mit Wasser im freien Zustand wieder ausgeschieden. Doch erhält man aus heisser concentrirter Salzsäure auch

das chlorwasserstoffsäure Salz: $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ in Form von farblosen Nadeln.

Das Platindoppelsalz: $[\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$, aus einer Auflösung des salzsauren Salzes mittelst Platinchlorid gefällt, bildet getrocknet ein braunes, metallisch glänzendes Pulver, welches kein Krystallwasser enthält. Bei etwa 200°

¹⁾ Das isomere, aus dem bei 106° schmelzenden Nitroproduct durch Reduction dargestellte, Xylidin schmilzt nach den Untersuchungen des Hrn. Scheid bei 72° (uncorr.)

bis 250° fängt es an sich zu bräunen, ohne jedoch vorher zu schmelzen. Die Platinbestimmung gab folgendes Resultat:

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	24,87	25,0 %.

Versuche, dem Amin durch Behandeln mit Natriumamalgam die Chloratome zu entziehen und so zu einem einfachen Xylidin zu gelangen, welches Auskunft über die Stellung der Amidogruppe gestattet hätte, ergaben durchaus negatives Resultat. Auch in dieser Base gelang es nicht, die Chloratome durch Wasserstoff auf diese Weise zu ersetzen, vielmehr wurde trotz energischer und andauernder Behandlung mit reichlichen Mengen Natriumamalgams wesentlich die unveränderte Amidodichlorverbindung durch Uebertreiben mit Wasserdampf nach der Reaction wieder erhalten. — Uebrigens sind diese Versuche, wie überhaupt die Untersuchungen über dieses Dichlorxylidin, welches jedenfalls von dem unsymmetrischen m-Xylidin nicht derivirt, neuerdings von Hrn. Scheid und von Hrn. Osthof wieder aufgenommen, und es sei einstweilen nur noch erwähnt, dass die Diazotirung leicht und, wie es nach vorläufigen Versuchen scheint, glatt verläuft, so dass auf diesem Wege günstigere Resultate zu erwarten sind.

(2.5)Dinitro(4.6)dichlor(1.3)Xylol:

Zur Darstellung wird 1 Thl. Dichlorxylol in kleinen Portionen in 5 Thle. eines Gemisches aus 1 Thl. rauchender Salpetersäure (1,52) und 2 Thln. Schwefelsäure eingetragen: Die hierbei entwickelte Wärme genügt, das Dichlormetaxylol zu lösen. Nachdem die ganze Substanz eingetragen ist, lässt man das Gemisch einen Tag rubig stehen. Hierauf wird der Kolben mit aufgesetztem Kühler noch während einiger Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, und dann nach dem Erkalten die Reactionsflüssigkeit in Wasser gegossen. Es scheiden sich sofort schwach gelblich gefärbte Flocken ab, welche abfiltrirt und mit Wasser solange ausgewaschen werden, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt.

Das auf dem Filter zurückbleibende Pulver besitzt dann eine fast weisse Farbe und besteht aus Dinitrodichlormetaxylo, durch etwas Mononitrodichlormetaxylo verunreinigt. Dieses letztere entfernt man durch wiederholtes Auswaschen mit heissem Alkohol, in welchem das Dinitroprodukt fast unlöslich ist. Aus Chloroform umkrystallisirt, stellt das

Dinitrodichlormetaxylo

grosse, schwach gelb gefärbte, würfelförmige Krystalle dar. Es ist in kaltem Alkohol und Aether sehr schwer löslich, in Chloroform und Eisessig dagegen leicht löslich. Es schmilzt bei 223° (uncorr.)

Die Resultate der Analysen sind folgende:

	Berechnet:	Gefunden:	
C	36,24	36,50	36,11 %
H	2,26	2,48	2,51 „
Cl	26,75	—	26,47 „
N	10,59	—	11,02 „ .

Durch Reduction nur eine Nitrogruppe in Amin zu verwandeln, wie wir anfangs beabsichtigten, — wir hofften auf diese Weise zu den beiden theoretisch ableitbaren Mononitroverbindungen zu gelangen — gelingt unter keinen Umständen. Wendet man auf 1 Mol. der Dinitroverbindung nur 3 Mol. Zinnchlorür, also nur die für die Reduction einer Nitrogruppe nöthige Menge an, so bleibt die Hälfte der Verbindung unangegriffen und die andere Hälfte wird vollständig zum Diamin reducirt. Wendet man dagegen Schwefelwasserstoff in der gebräuchlichen Weise als Reduktionsmittel an, so geht die Reduction überhaupt nur in sehr träger und untergeordneter Weise vor sich; soweit aber einmal die Dinitroverbindung dabei angegriffen wird, erleidet sie auch vollständige Reduction ihrer beiden Nitrogruppen unter Bildung des Diamins: Ein intermediäres Nitroamidoprodukt dagegen konnte, trotzdem die Reduction, wie gesagt, immer nur für einen untergeordneten Theil der Dinitroverbindung eingetreten war und der grösste Theil derselben unverändert wieder erhalten wurde, auf diesem Wege niemals aufgefunden werden.

Am besten erhält man das Diamin, indem man 6 Mol. Zinnchlorür mit der nöthigen Menge Salzsäure zu 1 Mol. der in Alkohol suspendirten Dinitroverbindung unter Erwärmen auf dem Wasserbade zugiebt. Das Arbeiten in alkoholischer Flüssigkeit ist auch hier zum Gelingen der Reaction unerlässlich. Das Ende der Umsetzung markirt sich deutlich mit dem Verschwinden der schwerlöslichen Kryställchen der Nitroverbindung, also mit dem Entstehen einer klaren, freilich in der Regel braungefärbten Lösung. Nach dem Verjagen des Alkohols wird der bleibende Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen, aus welcher Lösung nach kurzer Zeit das salzsaure Salz der Base in der Regel ziemlich reichlich in schönen, meist gelblich gefärbten Nadeln auskrystallisirt. Aus der Mutterlauge gewinnt man den Rest des gebildeten Diamines einfach durch Uebersättigen mit Alkali und Ausschütteln mit Chloroform. — Zum Reinigen krystallisirt man am besten das salzsaure Salz aus Wasser, die daraus durch Kali oder Ammoniak abgeschiedene Base selbst aus Alkohol um.

Im reinen Zustand ist das Diamin blendend weiss, es bildet aber beim Krystallisiren meist gelblich oder rosa gefärbte Prismen oder Nadeln, welche sich an der Luft bald bräunen und schliesslich schwarz werden. Ihr Schmelzp. liegt bei 176° (uncorr.)

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,65	14,01 %.

Ohne der ausführlichen Untersuchung dieses interessanten Diamins vorzugreifen, sei von seinen Derivaten kurz das folgende hier angeführt:

Das schon erwähnte salzsaure Salz, welches in gelblichen, ziemlich leicht löslichen Krystallnadeln erhalten wird, enthält nur 1 Mol. Salzsäure, entspricht also der Formel:

	Berechnet:	Gefunden:
Cl ₃	44,2	44,90 %
HCl	15,15	15,45 „

Das schwefelsaure Salz wird gleichfalls schön krystallisiert in anscheinend würfelförmlichen Formen, die ziemlich leicht in Wasser löslich sind, meist mit röthlicher Färbung erhalten.

Das Platindoppelsalz: $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$, bildet gelbrothe, prächtig braunen Metallglanz besitzende Schüppchen, die in Alkohol unlöslich sind und, ohne bis 120° an Gewicht zu verlieren, über 200° (etwa gegen 230°) sich unter Schwärzung zersetzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	23,69	23,51 %

Durch Einwirkung von salpetriger Säure: eine Reaction, welche beim Eintropfen von Natriumnitritlösung in eine mit Eis gekühlte salzsaure Lösung des Diamins sofort eintritt — erhält man nicht eine Diazoverbindung, sondern aus der sehr bald trübe werdenden, sich gelb färbenden Lösung scheidet sich in gelben, flimmernden Krystallblättchen, auch bei der vorsichtigsten Leitung des Processes, ein Produkt aus, welches sich in allen seinen Eigenschaften unverkennbar als ein Chinon zu erkennen giebt. Wir haben zunächst der Untersuchung dieses Chinons, welches sich durch die Salpetrigsäure-Reaction übrigens nur beim vorsichtigen Arbeiten mit kleinen Mengen in guter Ausbeute und direct rein darstellen lässt, unsere ganze Aufmerksamkeit zugewendet. Da die Analyse ergeben hat, dass dasselbe noch die beiden Chloratome seiner Muttersubstanz, des Dichlor-m-Xylols, enthält, und da andererseits vom m-Xylol überhaupt nur ein p-Chinon deriviren kann, so ist seine Constitution in unzweideutiger Weise mit seiner Entstehung festgestellt, und wir bezeichnen es dem entsprechend als:

Dichlor-m-Xylochinon:

Die beste Darstellungsweise dieses Dichlorxylochinons ist folgende:

Das salzsaure Salz des Diamins wird in verdünntem Eisessig gelöst, und nun in der Kälte eine verdünnte, wässrige Chromsäurelösung langsam hinzugefügt. Zu dem guten Gelingen der Oxydation ist es nothwendig, dass man möglichst reines Salz anwendet, die Oxydation in der Kälte vornimmt und beide Lösungen ziemlich verdünnt anwendet. Befolgt man diese Regeln, so tritt die Chromsäure beim Einfließen des ersten Tropfen sofort in Thätigkeit, was man leicht an dem Grünwerden der Flüssigkeit erkennt, und das Chinon fällt auf weiteren Zusatz von Chromsäure in ganz feinen, schillernden Blättchen aus. Werden nicht ganz reine Substanzen verwendet, oder zu concentrirte Lösungen genommen, so erhält man das Chinon als dunkelgrün bis schwarz gefärbten Niederschlag. Hieraus kann man immerhin das Chinon noch sehr schön erhalten, wenn man denselben mit wenig Alkohol kocht und schnell filtrirt: Das Chinon fällt dann nach einigen Secunden in prachtvollen, hellgelben, schillernden Blättern aus. Die Mutterlauge kocht man mit etwas Knochenkohle, filtrirt und gewinnt ebenfalls noch einen Theil des Chinons.

Das Dichlor-m-Xylochinon löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Petroläther, Eisessig etc. und bildet aus allen diesen Lösungsmitteln bei langsamem Krystallisiren ausserordentlich schöne, grosse, rein schwefelgelbe, glänzende Blätter; auch beim Sublimiren liefert es eben solche Krystalle; es schmilzt bei 178° (uncorr.).

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_8H_6Cl_2O_2$:	Gefunden:
C	46,8	46,52 %
H	2,9	3,07 „
Cl	34,6	34,31 „

Das Dichlor-m-Xylohydrochinon: $(CH_3)_2 \cdot C_6Cl_2 \cdot (OH)_2$, wird durch Reduction mit Zinnchlorür leicht erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol oder Aether in farblosen, feinen Nadeln, die in den genannten Lösungsmitteln leicht löslich sind und bei 224° (uncorr.) schmelzen. Durch Oxydationsmittel wird es wieder in Chinon übergeführt.

Auch von wässriger Kalilauge wird das Chinon beim Kochen angegriffen. Es entsteht unter Abscheidung eines rothen klumpigen Harzes eine tiefdunkelrothe Lösung, in welcher Chlor in Form von Chlorkalium in reichlicher Menge enthalten ist; doch müssen noch genauere Untersuchungen darüber Aufschluss geben, ob diese Abscheidung von Chlor nur auf einer glatten Umsetzung beruht, oder ob sie, zum Theil wenigstens, durch tiefer gehende Zersetzung bewirkt ist.

Mit Anilin bildet das Chinon ein Anilid von braun-rother Farbe mit bläulichem Metallschimmer, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv dunkelrother Farbe löst und gegen Alkalien sehr widerstandsfähig zu sein scheint.

Beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung scheint das Dichlorxylochinon ein Oxim nicht zu bilden. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin unter anderen Umständen dagegen erfolgt Umsetzung und man erhält ein violett gefärbtes Produkt, mit dessen näherer Untersuchung G. N. Vis soeben beschäftigt ist.

(2.5)Dibrom-(4.6)Dichlor-
m-Xylol:

Diese Verbindung entsteht leicht, wenn man eine Lösung von Dichlor-m-Xylol in Eisessig mit etwas Eisen und 4 Atomen Brom unter Kühlung versetzt, und die Reactionsmasse einen Tag etwa sich selbst überlässt. Das durch Versetzen mit Wasser vollständig ausgeschiedene Produkt wird durch Auswaschen mit kaltem Alkohol, in dem es nur sehr wenig löslich ist, und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Die Verbindung ist auch in kaltem Aether schwer löslich, löst sich aber in heissem Aether, Benzol, Eisessig etc. leicht auf. Sie krystallisirt aus allen diesen Lösungsmitteln in prachtvollen, weissen, seideglänzenden, langen Nadeln und zu eben solchen Krystallen sublimirt sie auch. Ihr Schmelzpunkt ist 230° (uncorr.). — Interessant ist, dass, wenn man

in der oben beschriebenen Weise nur 2 Atome Brom auf 1 Mol. Dichlorxylol einwirken lässt, doch nur dasselbe dibromirte Produkt entsteht, und die Hälfte des Dichlorxylols unbromirt bleibt. Ein Monobromdichlorxylol, dem früher beschriebenen Trichlorxylol entsprechend, kann auf diesem Wege nicht erhalten werden. Die Frage nach der Darstellung dieser gemischten Chlorbrom-Derivate des m-Xylols wird übrigens in einer Reihe von Versuchen auch auf indirectem Wege, über die Nitroverbindungen etc., verfolgt.

	Berechnet für $C_6H_2 \cdot Cl_2 \cdot Br_2$:	Gefunden:
C	28,84	28,82 %
H	1,83	2,06 „
Cl + Br	69,23	69,0 „

Freiburg, April 1890.

LXVI. Ueber Derivate des o-p-Dinitrophenylphenylhydrazins;

von

C. Willgerodt und B. Hermann.

1. Ueber Darstellung und Eigenschaften von Nitro-nitroso- und Dinitrosoazobenzol haben wir erst vor kurzer Zeit berichtet¹⁾; heute haben wir jener Veröffentlichung nur noch hinzuzufügen, dass wir die Molekulargrößen jener Verbindungen mit Hülfe der Raoult'schen Methode bestimmt und damit bewiesen haben, dass beide Körper Abkömmlinge des einfachen Azobenzols sind.

a) Die empirische Formel des Nitronitrosoazobenzols liess sich, nachdem die analytischen Daten vorlagen, mittelst Eisessigs feststellen, dessen Constante 38,8 betrug. — Für $H_5C_6 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(NO)NO_2$ berechnet sich die Molekulargröße 256, gefunden wurde 245,5.

b) Die Molekulargröße des Dinitrosoazobenzols kann mit Hülfe von Eisessig nicht eruiert werden, da sich dasselbe während des Gefrierens des Lösungsmittels fast gänzlich aus-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 40, 252.