

bleibendes Flüssigwerden ein; zur Prüfung schmilzt man das Thioharnstoffderivat vorsichtig in einem Schwefelsäurebad, das 5 bis 8° über die mit dem Capillarröhrchen beobachtete Schmelztemperatur erhitzt ist; die Schmelze erstarrt in der Regel nach dem Entfernen des Bades glasig und läßt sich nach einmaligem Umkrystallisiren wieder als unverändertes Product erkennen.

c) Lag ein Paradiamin vor, so tritt ebenfalls vollständiges Schmelzen, aber auch gänzliche Zersetzung ein, die sich bei der Untersuchung des Schmelzproducts unschwer constatiren läßt; die Zersetzung verläuft verschieden von der des Orthoderivats und hat bis jetzt keine krystallisirbaren Producte geliefert.

Von den beschriebenen Reactionen wurden Ausnahmen bis jetzt nicht beobachtet, so daß die allgemeine Gültigkeit dieser Umsetzungen wahrscheinlich ist. Es soll nach diesen Methoden die Constitution einiger Diamine, z. B. die der Diamidoxylöle festgestellt werden.

---

## Die Constitution der drei Dinitroparaxylole;

von *Demselben*.

---

Um die in der vorstehenden Abhandlung gegebenen Methoden anzuwenden schien mir die Feststellung der Constitution der bis jetzt bekannten Dinitroparaxylole vom Schmelzpunkt 93 und 124° eine passende Aufgabe zu sein. Bei der Darstellung dieser Verbindungen gelang es, des von bisherigen Beobachtern übersehenen dritten Dinitroparaxylols habhaft zu werden. Die Nitrirung geschah so, daß man je 25 g reines

Paraxylo! in 150 g rauchende Salpetersäure (spec. Gew. 1,51), ohne eine Erwärmung zu vermeiden, langsam eintrug; verarbeitet wurden 100 g Paraxylo!. Nach einigen Tagen hatte sich eine reichliche Menge von Krystallen abgeschieden, die von der Flüssigkeit getrennt und getrocknet wurden; nach längerem Stehen der Salpetersäurelösung konnte eine zweite Menge derselben Krystalle eingesammelt werden. Die darauf folgende langwierige Arbeit der Trennung der Isomeren soll nicht ausführlich geschildert werden; bemerkt sei nur, dafs, je nachdem es zweckmäfsig schien, als Lösungsmittel Alkohol oder Aether verwendet wurden, man löste bald die umzu-krystallisirende Menge ganz, bald fractionirt; von grossem Vortheil war häufig das mechanische Trennen der Krystalle. Die Angaben von Jannasch und Stümkel \*) über das Zusammenkrystallisiren von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dinitroparaxylo! kann ich bestätigen.

$\gamma$ -Dinitroparaxylo!,  $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)_2$ , wird aus der alkoholischen Lösung in langen, gelben, glasglänzenden Nadeln erhalten, die bei 147 bis 148° schmelzen und sich in kaltem Alkohol schwer, leichter in heifsem lösen; dem Aether gegenüber verhält sich die Verbindung ebenso. Die von Herrn Stud. Schleich ausgeführte Analyse ergab :

	Berechnet	Gefunden
C	48,95	48,53
H	4,09	4,68
N	14,29	14,69.

Aus 100 g Paraxylo! wurden nur circa 2 g dieser Verbindung erhalten.

Die Dinitroxyle vom Schmelzpunkt 93 und 124° wurden in bekannter Weise mit Zinn und Salzsäure amidirt und wohl krystallisirte salzsaure Diamidoxyle erhalten. Von beiden

---

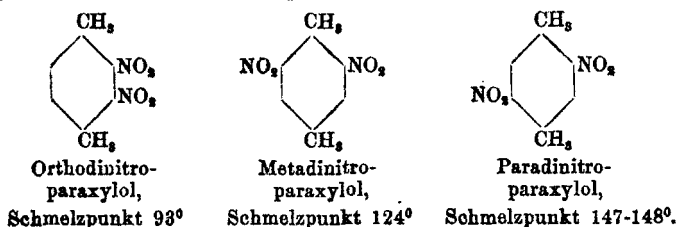
\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1146.

löste ich eine kleine Menge (circa 0,1 g) in wenig Wasser, gab einen Ueberschufs von Rhodanammonium hinzu, dampfte zur Trockne und erhitzte den Rückstand eine Stunde lang auf  $120^{\circ}$ ; hierauf wurden die krystallinischen Producte mit Wasser verrieben und anhaltend ausgewaschen. Als man sodann die Substanzen in Natronlauge löste, Bleiacetat zugab und erhitzte, bildete sich aus dem Derivat des Dinitroxylols vom Schmelzpunkt  $124^{\circ}$  gleich ein starker Niederschlag von Schwefelblei, während die alkalische Bleilösung durch das Derivat des bei  $93^{\circ}$  schmelzenden Dinitroxylols nicht im Geringsten getrübt wurde. *Daraus ergibt sich, das in dem Dinitroparaxylol vom Schmelzpunkt  $93^{\circ}$  die Nitrogruppen in der Orthobeziehung zu einander stehen.*

Es war nun noch zu entscheiden, ob das Dinitroparaxylol vom Schmelzpunkt  $124^{\circ}$  der Meta- oder Parareihe angehört. Zu dem Zweck löste ich das Chlorhydrat des entsprechenden Diamidoxylols in Wasser, gab einen Ueberschufs von Soda hinzu und schüttelte die freie Base mit Aether aus; beim Verdunsten des letzteren bleibt das Diamidoxylol als röthliche, krystallinische Masse zurück. Die Base addirte sich in heifser alkoholischer Lösung leicht mit 2 Mol. Allylsenfö; es resultirte eine Abscheidung in kleinen Warzen. Nach sorgfältigem Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt man die Verbindung in farblosen Nadelchen, die einen Schwefelgehalt von 18,81 pC. aufwiesen, während die Formel  $C_6H_2(CH_3)_2(NHCSNHC_3H_5)_2$  19,16 pC. verlangt. Das Schmelzen der reinen Substanz tritt bei  $112,5^{\circ}$  ein und zwar geht hierbei keine Zersetzung vor sich, denn eine im Schwefelsäurebad vorsichtig geschmolzene Probe ergab nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt  $112^{\circ}$ . *Mithin stehen in dem bei  $124^{\circ}$  schmelzenden Dinitroparaxylol die Nitrogruppen in der Metastellung zu einander.*

Von dem dritten Dinitroparaxylole war eine zu geringe Menge vorhanden, um die Prüfung auf die relative Stellung der Nitrogruppen vorzunehmen; es bleibt indessen für dasselbe nur noch eine Formel übrig.

Die Constitution der drei Dinitroparaxylole ist mithin aufgedeckt und läßt sich folgendermaßen darstellen :



Es lag nun der Gedanke nahe, die neuen salzsauren Diamine der Ladenburg'schen Probe zu unterwerfen, und da zeigte es sich, daß dieselbe in diesem Falle versagt; das salzsaure Orthodiamidoparaxylole giebt mit Benzaldehyd erwärmt erst gegen 140° deutliche Salzsäureentwicklung, die isomere Metaverbindung verhält sich gegen 145 bis 150° ganz ebenso, vielleicht mit dem Unterschiede, daß etwas weniger Salzsäure frei wird; das in der vorstehenden Abhandlung gegen diese Reaction geäußerte Bedenken findet sich also hier bestätigt.

Das nähere Studium der Diamidoparaxylole bleibt vorbehalten; heute ist nur gezeigt worden, zu welcher ausnehmend leicht und schnell durchzuführender Operation sich die Constitutionsbestimmung aromatischer Diamine nach dem angegebenen Verfahren gestaltet.