

55. A. Klages: Ueber einige Derivate des *m*-Xylols.

(Eingegangen am 20. Januar.)

Vor einiger Zeit habe ich an dieser Stelle¹⁾ in Gemeinschaft mit E. Knoevenagel über das *s*-Chlorxylol berichtet, welches wir durch Abbau des Dimethyl-1.3-cyclohexanon-5 erhielten.

Es erschien mir nun von Interesse, das *s*-Chlorxylol auf anderem Wege darzustellen, um es mit dem erhaltenen Producte zu vergleichen. Ich habe dasselbe aus dem 1,3,5-Xylidin mittelst der Sandmeyer'schen Reaction leicht gewinnen können.

1,3,5-Chlorxylol.

10 g 1,3,5-Xylidin werden in 100 ccm verdünnter Salzsäure (50 ccm conc. Salzsäure und 100 ccm Wasser) gelöst und in der üblichen Weise diazotirt. Die Lösung wird in eine kalte Kupferchlorürlösung eingegossen, wobei sich ein Kupferchlorürdoppelsalz in grossen gelbbraunen Blättchen abscheidet und alsbald bei Zimmertemperatur eine lebhafte Stickstoffentwicklung eintritt. Nach einigen Stunden wird das gebildete Chlorxylol mit Wasserdampf abgeblasen, mit etwas Kalilauge gewaschen und destillirt. Es siedet genau, wie das aus dem Dimethyl-1.3-cyclohexanon-5 erhaltene Product, bei 755 mm von 190—191°.

Das 1,3,4-Chlorxylol,

welches durch directe Chlorirung des *m*-Xylols erhalten wurde²⁾, habe ich aus dem 1,3,4-Xylidin in derselben Weise dargestellt. Die Kupferchlorürdoppelverbindung bildet prächtige granatrothe Blättchen, welche im Exsiccator auch bei —5° nur kurze Zeit haltbar sind. Das so erhaltene Chlorxylol siedete am gleichen Thermometer und unter gleichem Druck bei 187—188°, also einige Grade niedriger als die symmetrische Verbindung.

5-Chlor-1,3-xylol-2-sulfonsäure

entsteht leicht beim Schütteln von *s*-Chlorxylol mit der 10fachen Menge 15 pCt. anhydridhaltiger Schwefelsäure bei 30—40°. Sie bildet auf Thon abgepresst farblose, nicht hygroskopische Krystalle vom Schmp. 52°. Sie scheidet sich aus dem Sulfurirungsgemisch beim Abkühlen oder auf Zusatz von etwas Eis direct in feinen Nadeln ab. Mit Natriumamalgam reducirt liefert sie die

1,3-Xylol-2-sulfonsäure,

deren Amid bei 95—96° schmilzt³⁾.

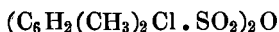
¹⁾ Diese Berichte 27, 3019.

²⁾ Diese Berichte 18, 1761.

³⁾ Diese Berichte 11, 20.

Bei der Kalischmelze geht sie in Hydro-*m*-xylochinon¹⁾ vom Schmp. 149—150° über.

In geringer Menge entsteht bei der Sulfurirung ein Körper, welcher sich durch grosse Schwerlöslichkeit auszeichnet und seinen Eigenschaften nach ohne Zweifel ein Sulfonsäureanhydrid der Formel



ist.

Das Chlorid der Säure

schmilzt bei 56—58° und krystallisirt aus Ligroin in grossen rhombischen Krystallen; das

Amid der Säure

schmilzt bei 191—192°. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln. Beim Kochen mit einem Gemisch aus gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure geht das *s*-Chlorxylol in

5-Chlor-2,4,6-trinitro-1,3-xylol

vom Schmp. 218° über.

Das für die Darstellung des *s*-Chlorxylols verwandte *s*-Xylidin wurde nach der Vorschrift von Töhl²⁾ dargestellt. Schwierigkeiten bietet nur die Darstellung des als Ausgangsmaterial dienenden *o*-Nitro-*m*-acetxylids vom Schmp. 172°. Die Verseifung dieses Körpers habe ich mit concentrirter Kalilauge (2:3) unter Zusatz von etwas Alkohol durchgeführt. Die entstandene Base scheidet sich aus der heissen Lösung als bald erstarrendes Oel ab.

Wird das 5-Nitro-1,3,4-xylidin in stark saurer Lösung diazotirt und mit Kupferchlorür und Salzsäure behandelt, so liefert es das

4-Chlor-5-nitro-1,3-xylol,

welches unzersetzt bei 278° siedet und bei 52° schmilzt. Im Vacuum siedet es unter 20 mm Druck bei 161°. Es krystallisirt aus Ligroin in langen, fast farblosen Nadeln. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig.

Analyse: Ber. Procente: Cl 19.13.

Gef. » » 19.12.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert es die entsprechende Base, das

4-Chlor-1,3,5-xylidin

vom Sdp. 251°. Die Base ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und erstarrt beim Abkühlen. Aus der Luft zieht sie Kohlensäure an.

Analyse: Ber. Procente: Cl 22.83.

Gef. » » 22.60.

¹⁾ Diese Berichte 18, 1151.

²⁾ Diese Berichte 18, 2679.

Das Benzoylderivat der Base schmilzt bei 128° und krystallisiert aus verdünntem Alkohol. Bei der Reduction entsteht neben dem Chlorxyloidin in geringer Menge ein

Dichlor-1,3,5-xyloidin,

welches bei 72° schmilzt und aus Ligroin in farblosen Nadeln krystallisiert. Es siedet bei 265—266°.

Das Benzoylderivat dieser Base schmilzt bei 158°.

Analyse: Ber. Procente: Cl 24.1.

Gef. » » 23.8.

Das

4,5-Dichlor-1,3-xyloid

kann leicht aus dem 4-Chlor-1,3,5-xyloidin mit Kupferchlorür und Salzsäure erhalten werden. Es siedet bei 231—232° und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Analyse: Ber. Procente: Cl 40.6.

Gef. » » 40.5.

Gelegentlich einiger Versuche zur vortheilhafteren Darstellung des *o*-Nitroacetxyloidids habe ich auch ein Dinitroacetxyloidid erhalten. Man kann dasselbe leicht auf folgende Weise gewinnen:

2,5-Dinitro-1,3,4-Acetxyloidid.

50 g 1,3,4-Acetxyloidid werden in 100 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und in ein abgekühltes Gemisch von 50 g concentrirter Salpetersäure und 50 g concentrirter Schwefelsäure eingetragen. Nach 6—8 Stunden wird die Lösung in Eiswasser gegossen, das sich abscheidende Nitroproduct mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert.

Das Dinitroacetxyloidid bildet gelbliche, fast farblose Nadeln vom Schmp. 226°. Es ist schwer löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, leicht löslich in Eisessig.

Analyse: Ber. Procente: N 16.6.

Gef. » » 16.7.

In Kalilauge ist der Nitrokörper beim Erwärmen leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure oder verdünnte Säuren gefällt. Er bildet ein hellgelb gefärbtes Alkalisalz, welches nur in alkalischer Lösung beständig ist und an der Luft zersetzt wird. Man erhält dasselbe durch Aussalzen der concentrirten alkalischen Lösung mittels Potasche, wobei es sich als gelbes, bald erstarrendes Oel abscheidet. Beim Kochen mit überschüssigem Alkali tritt Ammoniakabspaltung ein; das etwa entstandene Nitroxylenol konnte ich nicht isoliren.

Die Verseifung des Dinitroacetxyloidids habe ich durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure (aus gleichen Theilen Alkohol und 20 pCt. Schwefelsäure) unter Rückfluss bewirkt.

Das

2,5-Dinitro-1,3,4-xylidin

bildet gelbe, in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 115°, welche überhitzt unter Feuererscheinung verpuffen. Die Lösung der Base in concentrirter Schwefelsäure ist farblos, das entstandene Sulfat wird jedoch durch Zusatz von Wasser sofort unter Abscheidung der Base zersetzt.

Analyse: Ber. Procente: N 19.9.

Gef. » » 20.1.

Die Eliminirung der Amidogruppe aus dem Dinitroxylidin mittels salpetriger Säure bietet Schwierigkeiten, wie dieses ja wiederholt bei Dinitroamidokörpern beobachtet wurde. Durch Anwendung von Nitrosylschwefelsäure und Alkohol erhielt ich jedoch in ganz geringer Menge einen mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen, fast farblosen Körper vom Schmp. 132°, welcher aus absolutem Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt. Derselbe ist wahrscheinlich das erwartete

2,5-Dinitro-1,3-xylol.

Mit Zinn und Salzsäure reducirt, liefert er eine Base, deren Benzoylderivat bei 234° schmilzt.

Da die Ueberführung des Dinitroxylidins in Dinitroxylol keine glatte war, so zog ich vor, die Amidogruppe durch Chlor zu ersetzen. Das entstandene Dinitrochlorxylol habe ich reducirt und die erhaltene Base als *p*-Diamin durch ihre leichte Ueberführbarkeit in ein Chinon charakterisirt.

4-Chlor-2,5-dinitro-1,3-xylol.

Dinitroxylidin wird mit concentrirter Salzsäure verrieben, diazotirt, von etwa entstandener Diazoamidoverbindung abfiltrirt und in kalte concentrirte Kupferchlorürlösung eingegossen. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung scheidet sich alsbald der Chlornitrokörper als hellgelber Krystallbrei ab. Aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt das Chlordinitroxylol bei 61°, siedet unzersetzt bei 290—291° und im Vacuum unter einem Druck von 27 mm bei 178°. Mit Wasserdämpfen kann es langsam übergetrieben werden.

Analyse: Ber. Procente: Cl 11.06.

Gef. » » 11.0.

In Alkohol gelöst und Zinn und Salzsäure gelöst, entsteht das

4-Chlor-2,5-diamido-1,3-xylol.

Die Base bildet ein farbloses, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel vom Sdp. 280—281°. Das Benzoylderivat schmilzt bei 164°.

Als *p*-Diamin ist die Base charakterisirt durch ihre Ueberführbarkeit in das

4-Chlor-*m*-xylochinon.

Dasselbe entsteht leicht beim Behandeln der Base mit Eisenchlorid und Salzsäure. Es krystallisirt aus Wasser in derben Nadeln, die bei 218° schmelzen, sublimiren und mit Wasserdämpfen flüchtig sind.

Analyse: Ber. Procente: Cl 20.82.

Gef. » » 20.8.

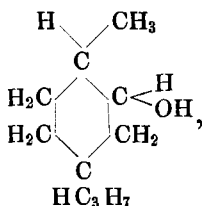
Da das oben beschriebene *p*-Dinitro-*m*-xylol in mancher Hinsicht Interesse bietet, so werde ich versuchen, dasselbe in grösserer Menge darzustellen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

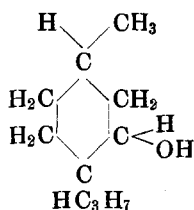
56. E. Jünger und A. Klages: Ueber den Abbau des Menthols.

(Eingegangen am 20. Januar.)

Vom Hexahydrocymol leiten sich zwei secundäre Alkohole ab. Der eine dieser beiden Alkohole, das Tetrahydrocarveol, wurde von A. v. Baeyer¹⁾ dargestellt und besitzt die Constitution

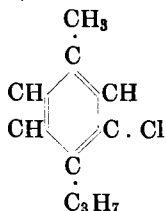


für den zweiten dieser Alkohole, das Menthol, bleibt demnach nur die Constitution



übrig. Ein directer Beweis für dieselbe ist bisher unseres Wissens nicht erbracht worden.

Es ist uns nun gelungen, das Menthol in das 3-Chlorcymol,



¹⁾ Diese Berichte 26, 823.