

Reinders, Dr. W., Lehrer der höheren Bürgerschule, Breda,  
Holland (durch C. A. Lobry de Bruyn und W. Bak-  
huis-Roozeboom);  
Zaubitzer, Cand. phil. R., Chem. Institut, Greifswald  
(durch W. Strecker und O. Anselmino);  
Zebach, Hans Heinr., Victoriast. 91, Elberfeld (durch  
M. Blix und O. Schauwecker).

Für die Bibliothek ist als Geschenk eingegangen:

1621. Kraut, K., Cum grano salis. Die Kali-Industrie im Leine- und Weser-  
Gebiete. Berlin 1902.

Der Vorsitzende:  
E. Fischer.

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

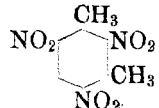
## Mittheilungen.

90. E. Noelting und G. Thesmar: Zur Kenntniss der Nitro-  
und Amido-Derivate der Xylole.

(Eingegangen am 20. Januar 1902.)

*I. Ueber Dinitroxylydine und Nitroxylylendiamine.*

Durch gemässigte Reduction des »Trinitropetrols«, das später

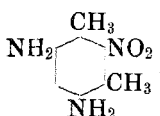
als Trinitrometaxylole erkannt wurde, , Schmp. 182°,

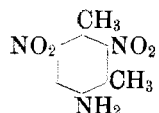
haben Bussenius und Eisenstuck<sup>1)</sup> ein Dinitroxylydin, Schmp. 191—192°, und ein Nitroxylylendiamin, Schmp. 212—213°, erhalten. Dieselben Verbindungen wurden später von Fittig und Velguth<sup>2)</sup> untersucht. Durch Elimination der beiden Amidogruppen aus dem Diamin erhielten Miolati und Lotti<sup>3)</sup> das *vic.*-Nitro-metaxylole, wo-

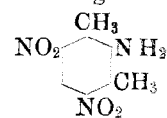
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 113, 159, 165.

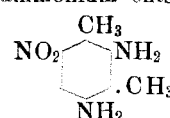
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 148, 6.

<sup>3)</sup> Gazz. chim. 27, I, 297.

durch die Constitution des Diamins als , und folglich die

des Dinitroxylidins als  festgestellt ist.

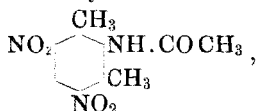
Ein isomeres Dinitro-metaxylinid wurde von Noelting und Stoecklin<sup>1)</sup> aus *v*-Metaxylinid erhalten und als  erkannt.

Bei der Reduction desselben mit Schwefelammonium entsteht ein isomeres Nitroxylendiamin von der Formel  . Zur

Darstellung desselben wurde folgendermaassen verfahren.

8 g *v*-Acetxylid werden in 80 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und bei 0° mit einem Gemisch von 10 g Salpetersäure (65-procentig) und 20 g concentrirter Schwefelsäure nitrirt. Nach beendeter Reaction giesst man auf Eis und erhält einen weissen Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol krystallisirt wird.

Das 4.6-Dinitro-2-acetyl-amino-1.3-xylol,



krystallisirt in weissen Nadeln, welche unter Zersetzung bei 228—236° schmelzen. In Alkohol in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich.

Behufs Verseifung werden 5 g dieses Productes mit 250 ccm concentrirter Salzsäure zum Sieden erhitzt und die klare Lösung in Wasser gegossen, wobei sich

4.6-Dinitro-2-amino-1.3-xylol<sup>2)</sup> in gelben Flocken abscheidet. Aus Alkohol krystallisirt, bildet dasselbe kleine, gelbe Blättchen vom Schmp. 174—175°.

0.2112 g Sbst.: 0.3548 g CO<sub>2</sub>, 0.0880 g H<sub>2</sub>O. — 0.1304 g Sbst.: 23.0 ccm N (16°, 743.5 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 45.50, H 4.26, N 19.91.

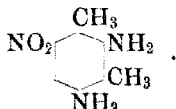
Gef. » 45.81, » 4.36, » 20.11.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 568 [1891].

<sup>2)</sup> Vgl. Noelting und Stoecklin, diese Berichte 24, 568 [1891].

Das entsprechende Nitroxylylendiamin wird in üblicher Weise durch Reduction mittels Ammoniumsulfhydrat bis zur Ausscheidung der theoretischen Menge Schwefel erhalten. Man extrahirt nach Verdampfen des Alkohols mit mässig concentrirter Salzsäure und fällt mit Ammoniak. Das ausgeschiedene

6-Nitro-2.4-diamino-1.3-xylol krystallisirt aus siedendem Wasser in langen, feinen, orangegelben Nadeln, welche bei 151—152° schmelzen.



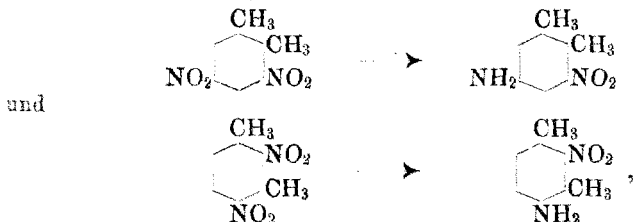
In Alkohol leicht, in Wasser wenig löslich.

0.1758 g Sbst.: 0.3436 g CO<sub>2</sub>, 0.0960 g H<sub>2</sub>O. — 0.1000 g Sbst.: 20.6 ccn N (17°, 741.5 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 53.04, H 6.08, N 23.20.

Gef. » 53.30, » 6.06, » 23.32.

Es folgt aus obiger Redactionsreaction und aus der von Bussenius und Eisenstuck beobachteten, dass das Ammoniumsulfhydrat bei seiner Einwirkung auf Polynitrokörper stets diejenige Nitrogruppe zuerst angreift, welche am wenigsten orthoständige Nebengruppen besitzt, d. h. welche im Benzolkern die freieste Stellung einnimmt. Der vorliegende Fall ist übrigens nicht der einzige — er wird durch eine Reihe anderer Beobachtungen bestätigt. So liefern, wie wir festzustellen die Gelegenheit hatten:



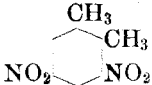
so dass die erwähnte Gesetzmässigkeit wohl als eine allgemein gültige angesehen werden darf.

## II. Ueber Dinitro- und Trinitro-*o*-Xylole.

Die einzige Litteraturangabe, welche wir bisher über die Polynitroderivate des *o*-Xylols besaßen, besteht in einer kurzen Notiz von Drossbach<sup>1)</sup>, in welcher dieser Forscher auf die schwierigere Nitrirbarkeit des *o*-Xylols im Vergleich zu seinen Isomeren hinweist und zugleich ein Dinitroderivat vom Schmp. 71° und ein Trinitroderivat vom Schmp. 178°, beide von unbekannter Constitution, erwähnt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2519 [1886].

Zur Darstellung von Dinitro-*o*-xylolen hatten wir die Wahl zwischen der Weaternitrierung entweder des flüssigen vicinalen Nitro-*o*-xylols oder seines bei 30° schmelzenden asymmetrischen Isomeren, und zwar war infolge der nach der Metastellung orientirenden Wirkung der Nitrogruppe in beiden Fällen die Bildung desselben *m*-Di-

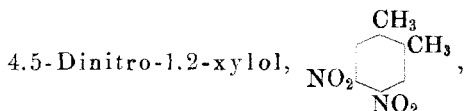
nitro-*o*-xylols, , vorauszusehen. Diese Vermuthung erwies sich jedoch, wie aus dem Folgenden hervorgeht, nur in beschränktem Maasse als richtig.

#### Dinitro-*o*-xylene.

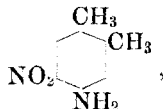
##### Nitrierung des 4-Nitro-1.2-xylols.

15 g krystallisirtes Nitro-*o*-xylol werden in 80 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach mit einem Gemisch von 10 g 65-procentiger Salpetersäure und 20 g concentrirter Schwefelsäure versetzt. Die Reaction vollzieht sich unter schwacher Erwärmung. Man erwärmt 10 Minuten auf dem Wasserbade und giesst das erkaltete Gemisch in 1 L Wasser. Das Reactionsproduct scheidet sich als weisses, bald erstarrendes Oel aus. Man filtrirt und trocknet. Die Ausbeute beträgt 20 g, ist demnach theoretisch.

Der unregelmässige Schmelzpunkt des Productes deutet auf eine complexe Zusammensetzung des Reaktionsgemisches hin. Nach einer Reihe von fractionirten Krystallisationen aus Alkohol gelingt es in der That, zwei verschiedene Dinitro-*o*-xylene zu isoliren. Das schwieriger lösliche Product stellt das



dar, welches in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 115—116° krystallisirt. In siedendem Wasser schwer, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Durch vollständige Reduction liefert es eine Substanz, welche alle Eigenschaften der *o*-Diamine aufweist. Mit alkoholischem Ammoniak auf 150° erhitzt, wandelt es sich quantitativ in 5-Nitro-4-amino-1.2-xylol<sup>1)</sup>,



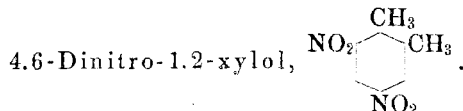
um, wodurch seine Constitution vollständig bestimmt ist.

<sup>1)</sup> Vergl. Noetting, Braun und Thesmar, diese Berichte 34, 2248 [1901].

0.1814 g Sbst.: 23.0 ccm N (17°, 745 mm).

$C_8H_8N_2O_4$ . Ber. N 14.28. Gef. N 14.42.

Das zweite, löslichere Product ist das



Dasselbe krystallisirt in weissen Nadeln, welche kürzer und dicker sind als die des eben besprochenen Isomeren und bei 75–76° schmelzen. Durch partielle Reduction mittels Ammoniumsulfhydrat liefert es das 6-Nitro-4-amino-1.2-xylol vom Schmp. 74–75° und durch totale Reduction mit Zinn das bei 66–67° schmelzende *o*-Xylylen-*m*-diamin<sup>1)</sup>.

Seine Constitution als *m*-Dinitroverbindung ist demnach festgelegt.

0.3260 g Sbst.: 0.5825 g CO<sub>2</sub>, 0.1205 g H<sub>2</sub>O. — 0.1768 g Sbst.: 22.4 ccm N (18°, 748.5 mm).

$C_8H_8N_2O_4$ . Ber. C 48.98, H 4.08, N 14.28.

Gef. » 48.73, » 4.11, » 14.42.

Es ist höchst wahrscheinlich, dass dieser Körper identisch mit dem von Drossbach<sup>2)</sup> erwähnten Dinitro-*o*-xylol vom Schmp. 71° ist.

Die Reinigung des *m*-Dinitro-*o*-xylols gelingt besser, wenn man das *o*-Dinitroderivat in folgender Weise eliminirt:

19 g rohes Dinitro-*o*-xylol werden im zugeschmolzenen Rohr mit 75 ccm concentrirtem alkoholischem Ammoniak (12 pCt. Ammoniak) während 6 Stunden auf 150–160° erhitzt. Man verjagt den Alkohol und nimmt in der Siedehitze mit mässig concentrirter Salzsäure (2:1) auf. Das gebildete *o*-Nitro-*o*-xylidin löst sich auf, während das unveränderte *m*-Dinitro-*o*-xylol (7 g) ungelöst bleibt. Man filtrirt nach dem Erkalten ab und erhält nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol das reine, bei 75–76° schmelzende Product. Dieser Körper ist indessen nicht farblos und entfärbt sich auch nicht durch beliebig oft wiederholte Krystallisationen. Er scheint mit äusserster Hartnäckigkeit kleine Mengen von Nitroxylidin zurückzuhalten, welche ihm eine citronengelbe Färbung verleihen. Sogar concentrirte Salzsäure in der Siedehitze ist nicht im Stande, eine vollständige Entfärbung herbeizuführen; hingegen wird dies mit Leichtigkeit durch Acetylirung der darin enthaltenen Spuren von Base mittels Eisessig und Acetanhydrid erreicht.

<sup>1)</sup> Vergl. Noelting, Braun und Thesmar, diese Berichte 34, 2250 und 2252 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 2519 [1886].

Die vom *m*-Dinitro-*o*-xylol abfiltrirte salzsaure Lösung liefert beim Uebersättigen mit Ammoniak 9 g *o*-Nitro-*o*-xylidin vom Schmp. 139—140°.

Es geht daraus hervor, dass das rohe Nitrationsproduct des asymmetrischen Nitroxylols auf 7 g *m*-Dinitroverbindung die abnorme Menge von 12 g, d. h. 63 pCt. *o*-binitrirten Derivates enthält. Es erscheint demnach in diesem Falle, als ob die orientirende Wirkung der beiden Methylgruppen über diejenige der Nitrogruppe die Oberhand gewänne, da ja Letztere, wie schon oben erwähnt, für sich alle in dieselbe Verbindung neu eintretenden Substituenten stets in die Metastellung orientirt.

#### Nitrirung des 3-Nitro-1.2-xylols.

Die Nitrirung des flüssigen Nitro-*o*-xylols wurde unter denselben Bedingungen wie diejenige seines festen Isomeren ausgeführt. Das Reactionsproduct scheint indessen complexerer Natur zu sein, da sein Schmelzpunkt 0° kaum übersteigt und durch Behandeln mit Wasserdampf — welcher etwa unverändert gebliebenes Mononitroproduct mitgerissen hätte — keineswegs erhöht wird. Eine genaue Untersuchung des Gemisches ist noch nicht ausgeführt worden; indessen scheint dasselbe, dem Reductionsproduct nach zu urtheilen, beträchtliche Mengen von *m*-Dinitroderivat zu enthalten.

#### Trinitro-*o*-xylol.

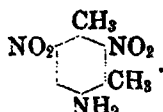
In der Absicht, die Constitution des von Drossbach<sup>1)</sup> erwähnten Trinitro-*o*-xylols zu bestimmen, stellten wir diesen Körper in folgender Weise dar:

20 g *o*-Xylol werden bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in ein erkaltetes Gemisch von 200 g 25 pCt. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure und 100 g rauchender Salpetersäure eingetragen. Die Reaction ist sehr energisch. Man lässt einige Zeit stehen, erwärmt hierauf unter häufigem Umschütteln während 4 Tagen auf dem Wasserbade und giesst dann in kaltes Wasser, wobei sich ein farbloses, bald erstarrendes Oel ausscheidet. Nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol erhält man daraus ca. 2 g eines bei 179—180° schmelzenden, in Alkohol schwer löslichen und in feinen, weissen Nadeln krystallisirenden Productes. Die genauere Untersuchung der Substanz ergiebt in der That, dass dieselbe ein Trinitroderivat darstellt, welches sich indessen nicht vom *o*-Xylol, sondern vom *m*-Xylol ableitet, dessen Trinitroverbindung bei 182° schmilzt<sup>2)</sup>. Zu gleichen Theilen mit dieser Letzteren gemischt, erfährt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2519 [1886].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 113, 165 und 159.

unser Körper keine Schmelzpunkterniedrigung. Ausserdem liefert er durch Reduction mittels Ammoniumsulfhydrat ein bei 191—192° schmelzendes Amin, welches sich sowohl durch seine physikalischen wie chemischen Eigenschaften als identisch erweist mit dem Dinitro-*m*-xylidin gleichen Schmelzpunktes:



Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass unser Trinitrokörper von im *o*-Xylol als Verunreinigung enthaltenem *m*-Xylol herstammt. Die erhaltene Menge würde einem Gehalt von ca. 5 pCt. *m*-Xylol entsprechen, eine Zahl, welche in Anbetracht der Schwierigkeiten, mit welchen die vollständige Trennung der isomeren Xylole verbunden ist, nicht zu hoch erscheint.

Um uns nun über unsere Annahme vollständige Gewissheit zu verschaffen, haben wir 5 g bei 30° schmelzendes 1.2.4-Nitro-*o*-xylol, dessen vollkommene Reinheit unzweifelhaft ist, in gleicher Weise nitriert; die Temperatur wurde sogar zeitweise bis auf 150° getrieben. Das Reactionsproduct enthielt indessen keine Spur von Trinitroverbindung, welche vermittels ihrer Schwerlöslichkeit in Alkohol sehr leicht erkannt worden wäre, bestand dagegen ausschliesslich aus einem Gemisch der beiden beschriebenen Dinitro-*o*-xylole.

Aus diesen Versuchen muss, im Gegensatz zu den Angaben von Drossbach, der Schluss gezogen werden, dass das *o*-Xylol sogar unter der Einwirkung unserer energischsten Nitrirungsmittel fähig ist, ein Trinitroderivat zu liefern.

### III. Ueber die isomeren Xylylendiamine.

Von den 11 theoretisch möglichen Xylylendiaminen waren 6, nämlich die 3 Diamine des Paraxylols (ein Ortho, ein Meta, ein Para), und 3 des Metaxylols (ein Ortho, zwei Meta), schon länger bekannt. Die 4 Derivate des Orthoxylols sind kürzlich von uns in Gemeinschaft mit Braun<sup>1)</sup> erhalten und kurz beschrieben worden, das Letzte, das Paradiamin des Metaxylols, haben wir jetzt auch noch dargestellt und diese sämmtlichen Verbindungen einer vergleichenden Untersuchung unterworfen.

In der Tabelle auf Seite 636 und 637 sind die Schmelzpunkte und Reactionen der 11 Diamine zusammengestellt.

<sup>1)</sup> Noetting, Braun u. Thesmer, diese Berichte 34, 2251 [1901].

### Darstellung der Xylylendiamine.

Die elf isomeren Xylylendiamine werden dargestellt durch Reduction der Dinitroxylol-, Nitroxylidin- oder der entsprechenden Amidoazoverbindungen mittels Zinn und Salzsäure. Wir haben später gefunden, dass sich die Reduction im Falle der Nitroxylidine durch die Anwendung von Zinkstaub in neutraler Lösung sehr vereinfachen lässt. Diese bereits von Bamberger<sup>1)</sup> für *o*- und *p*-Nitranilin angegebene Reduktionsmethode ist auf sämtliche Nitroxylidine anwendbar und liefert bei Gegenwart von genügenden Mengen Zinkstaub sehr gute Resultate. Es empfiehlt sich hierbei, den Zinkstaub zuvor mit sehr verdünnter Essigsäure zu behandeln, wodurch Oxyd gelöst wird, zu filtriren, auszuwaschen und so vorbereitet in Gebrauch zu nehmen.

Im Gegensatz zu den Angaben, welche man öfters in der Literatur findet, sind die Xylylendiamine ausnahmslos sehr beständige Körper. In reinem Zustande sind sie vollkommen weiss und können beliebige Zeit unverändert aufbewahrt werden.

1. Das 3,4-Diamino-1,2-xylol<sup>2)</sup> (Formel I auf S. 636) erhält man durch Reduction des bei 118–119° schmelzenden 4-Nitro-3-amino-1,2-xylols mittels Zinn und Salzsäure oder mittels Zinkstaub in neutraler Lösung.


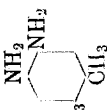


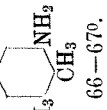
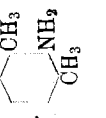
#### a) Reduction mittels Zinn und Salzsäure.

15 g dieses Nitroxylidins werden fein gepulvert und portionsweise unter starkem Umrühren in ein Gemisch von 45 g Zinn und 100 g concentrirter Salzsäure eingetragen. Die Reaction ist sehr energisch, man mässigt sie durch Abkühlen. Nach beendeter Reaction dampft man den grössten Theil der überschüssigen Salzsäure auf dem Wasserbade ab, verdünnt mit 1½ L Wasser, filtrirt vom ungelösten Zinn ab und leitet unter Druck Schwefelwasserstoff ein. Es empfiehlt sich, die Fällung bei ca. 45° vorzunehmen und hierbei kräftig zu schütteln. Auf diese Weise erreicht man in einer halben Stunde eine vollständige Fällung des Zinns. Man filtrirt und dampft die farblose Lösung ein, zunächst auf freiem Feuer, dann auf dem Wasserbade. Das erhaltene Chlorhydrat wird mit überschüssiger, trockner Soda und wenig Wasser versetzt und in der Hitze mit Benzol extrahirt. Die Benzollösung wird mit Aetzkali getrocknet und durch Abdestilliren von Lösungsmittel concentrirt. Beim Erkalten scheidet die Flüssigkeit einen Theil des Diamins ab, die Ausscheidung wird durch Zusatz von Ligroin vervollständigt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 250 [1895].

<sup>2)</sup> Noelting, Braun und Thesmar, diese Berichte 34, 2251 [1901].



	Ferri- chlorid	Kalium- bichromat	Natriumnitrit (in essigs. Lösung)	Chlorkalk (in essigs. Lösung)
I.  Schmp. 89°.	Starke Rothfärbung, beim Ansäuern nach violett umschlagend	Rothfärbung und braunrother Niederschlag, in verd. Schwefelsäure völet lösl. Beim Erhitzen Chinongeruch.	Im ersten Augenblicke braune Lösung, welche sich sogleich trübt und einen weissen krystall. Nied. des Azimids ausscheidet.	Gelber, flockiger Niederschlag, in Aether sehr leicht löslich, daraus jedoch nicht krystallisirbar.
II.  Schmp. 125–126°.	Blau-grüne Färbung, beim Ansäuern nach grün umschlagend.	Gelbfärbung, beim Ansäuern brunn werdend. Beim Erhitzen Chinongeruch.	Zuerst gelbe Lösung, sodann weisser Niederschl.	Gelber Niederschlag, welcher aus Aether in schönen, gelben Nadeln krystallisirt.
III.  Schmp. 77–78°.	Kirschrothe Färbung.	In der Kälte brauner Niederschlag, in der Wärme rothe Lösung und Chinongeruch.	Zuerst gelbe Lösung, sodann weisser Niederschl.	Gelber, flockiger Niederschlag, in Aether sehr leicht löslich, aber nicht krystallisirbar.
IV.  Schmp. 75°.	Kirschrothe Färbung.	Kirschrothe Färbung, in der Wärme Chinongeruch.	Gelbe Lösung, sodann weisser Niederschlag.	Gelber, flockiger Niederschlag, in Aether sehr leicht löslich, aber nicht krystallisirbar.
V.  Schmp. 66–67°.	In neutraler Lösung keine Färbung. In schwefels. Lösung in der Kälte keine Färbung, in der Wärme kirschrothe Färbung	In schwefels. Lösung in der Wärme kirschrothe Färbung und Chinongeruch.	Dunkelbrauner Niederschlag, tannirte Baumwolle anfärbend.	Schmieriger brauner Niederschlag, in Aether sehr leicht löslich.
VI. 	idem	idem	idem	idem

	Ferri- chlorid	Kalium- bichromat	Natriumnitrit (in essigs. Lösung)	Chlorkalk (in essigs. Lösung)
VII. $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{CH}_3 \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ Schmp. 104—105°.	In neutraler Lösung keine Färbung, ebenso in schwefels. Lösung. Nach längerem Erhitzen orangegelbe Färbung.		Schwache orangegelbe Färbung, tannirte Baumwolle nur äusserst schwach anfärbend.	idem
VIII. $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Schmp. 102—103°.	In neutraler Lösung keine Färbung. In schwefels. Lösung in der Kälte keine Färbung, in der Wärme kirschrothe Färbung	und Chinongeruch	Braunrothe Färbung, tannirte Baumwolle anfärbend.	idem
IX. $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{CH}_3 \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ Schmp. 116°.	In neutraler oder essigs. Lösung: Grüne Färbung, welche bei Zusatz von mehr Ferrichlorid nach und nach blau, violett und roth wird.		Im ersten Augenblick dunkelgrüne Lösung, welche plötzlich in hellgelb umschlägt. Beim Erwärmen Chinongeruch. In saures. Lösung Bildung des Diazokörpers	Gelblicher, flockiger Niederschlag, aus Aether in schönen Nadeln krystallisirend.
X. $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{NH}_2 \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ Schmp. 103—104°.	Keine Färbung, selbst beim Erwärmen. Chinongeruch. In neutraler oder essigs. Lösung: Grüne Färbung, beim Erhitzen gelb werdend, ebenso bei Zusatz eines Ueberschusses von Ferrichlorid.	In neutraler oder essigs. Lösung: Grüne Färbung und grüner Niederschlag, beim Erhitzen unter Chinonentwicklung rothbraun werdend. In schwefels. Lösung: Keine Färbung, beim Erwärmen Chinonentwicklung.	idem	idem
XI. $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{NH}_2 \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ Schmp. 149—150°.	idem	idem	idem	idem

## b) Reduction mittels Zinkstaub.

1 g Nitroxylidin wird in der Hitze in wenig Alkohol gelöst und in ein erwärmtes Gemisch von 12 g Zinkstaub und 150 ccm Wasser eingetragen. Man erhitzt zum Sieden, bis die Lösung farblos geworden ist (ca. 5 Minuten), filtrirt, übersättigt schwach mit Salzsäure und dampft zur Trockne ein. Das Chlorhydrat wird wie sub a) verarbeitet.

Das 3.4-Diamino-1.2-xylol (Formel I, S. 636) krystallisirt in weissen, quadratischen Täfelchen vom Schmp.  $89^{\circ}$ . Es ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Wasser und Benzol, wenig löslich in Ligoïn.

Das Diacetylderivat entsteht bei der Einwirkung von Acetanhydrid auf die freie Base<sup>1)</sup>.

0.5 g Diamin werden in der Kälte mit 2 g Acetanhydrid versetzt. Die Reaction vollzieht sich sofort unter starker Wärmeentwicklung. Man nimmt die feste Masse in der Hitze mit Benzol auf und krystallisirt 2 Mal aus diesem Lösungsmittel.

Das 3.4-Diacetyl-diamino-1.2-xylol bildet kleine, weisse Nadeln vom Schmp.  $196-197^{\circ}$ . Leicht löslich in Alkohol und Wasser, wenig löslich in Benzol in Aether.

0.0994 g Sbst.: 11.0 ccm N ( $18^{\circ}$ , 748 mm).

$C_{12}H_{16}O_2N_2$ . Ber. N 12.79. Gef. N 12.57.

2. Das 4.5-Diamino-1.2-xylol<sup>2)</sup> (Formel II, S. 636) entsteht durch Reduction des entsprechenden Nitroxylidins mit Zinkstaub in der angegebenen Weise. In Folge seiner geringen Löslichkeit in Wasser krystallisirt das Diamin schon beim Erkalten der vom Zinkstaub abfiltrirten Lösung in prachtvollen, perlmutterglänzenden Blättern aus. Letztere enthalten Krystallwasser, verlieren dasselbe aber bereits gegen  $90^{\circ}$  unter gleichzeitiger Einbusse ihres Glanzes. Das wasserfreie Product schmilzt constant bei  $125-126^{\circ}$ , ist in Alkohol und Benzol sehr leicht, in siedendem Wasser leicht, in kaltem Wasser, Aether und Ligoïn schwer löslich.

Das 4.5-Diacetyldiamino-1.2-xylol bildet kleine, weisse, bei  $227-228^{\circ}$  schmelzende Nadeln; leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Benzol und Ligoïn.

0.1294 g Sbst.: 14.9 ccm N ( $18^{\circ}$ , 736.5 mm).

$C_{12}H_{16}O_2N_2$ . Ber. N 12.79. Gef. N 12.88.

3. Das 3.5-Diamino-1.2-xylol<sup>3)</sup> (Formel V, S. 636) entsteht durch Reduction des 5-Nitro-3-amino-1.2-xylols. Es krystallisirt aus Alkohol

<sup>1)</sup> Siehe Bistrzycki, Ulfers, diese Berichte 23, 1878 [1890].

<sup>2)</sup> Noelting, Braun und Thesmar, diese Berichte 34, 2251 [1901].

<sup>3)</sup> Noelting, Braun und Thesmar, diese Berichte 34, 2251 [1901].

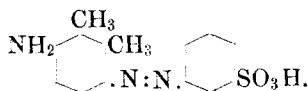
in kleinen, weissen Nadeln vom Schmp. 66—67°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, wenig löslich in Ligroin.

Das 3.5-Diacetyldiamino-1.2-xylol, dargestellt durch Erhitzen der Base mit Eisessig und Acetanhydrid, bildet kleine, weisse, bei 240—241° schmelzende Nadeln; in Alkohol leicht, in Wasser und Benzol wenig löslich.

0.0922 g Subst.: 10.5 ccm N (18°, 745.5 mm).

$C_{12}H_{16}O_2N_2$ . Ber. N 12.79. Gef. N 12.89.

4. Das 3.6-Diamino-1.2-xylol<sup>1)</sup> (Formel IX, S. 637) erhält man entweder durch Reduction des entsprechenden Nitroxylidins oder durch Kuppeln des *vic.-o*-Xylidins mit Diazobenzol-*m*-sulfosäure und Reduction der entstandenen Azoverbindung mit Zinn und Salzsäure.



In dem letzteren Falle verfährt man in folgender Weise:

40.4 g *m*-aminobenzolsulfosaures Calcium werden in einem Gemisch von 500 g Wasser und 60 g concentrirter Salzsäure gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit 100 ccm doppelt normalem Natriumnitrit versetzt. In diese mit Natriumacetat versetzte Lösung gießt man hierauf eine Auflösung von 24 g *vic.-o*-Xylidin in 20 g concentrirter Salzsäure und 400 ccm Wasser. Es bildet sich ein dicker, braunrother, krystallinischer Niederschlag, welcher nach einiger Zeit durch ein gespanntes Tuch filtrirt und an der Pumpe abgesaugt wird. Dieses Product wird hierauf in ein Gemisch von 48 g Zinn und 160 g concentrirter Salzsäure eingetragen. Die Reduction vollzieht sich langsam; man beendet sie durch Erhitzen auf dem Wasserbade, dampft den grössten Theil der Salzsäure ab, nimmt mit Wasser auf, filtrirt vom unangegriffenen Zinn ab und leitet Schwefelwasserstoff ein. Man filtrirt hierauf, verdampft zur Trockne, fügt trockne Soda und wenig Wasser hinzu und extrahirt mehrere Male in der Kälte mit Benzol. Die getrocknete und durch Abdestilliren von Benzol eingeengte Lösung scheidet beim Erkalten das *o*-Xylylen-*p*-diamin in kleinen Nadeln ab.

Das 3.6-Diamino-1.2-xylol krystallisirt aus Benzol in dicken, schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 116°. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Benzol, wenig löslich in Aether und Ligroin.

Das 3.6-Diacetyldiamino-1.2-xylol bildet kleine, weisse, bei 275—276° schmelzende Nadeln; leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Wasser, wenig löslich in Benzol und Ligroin.

<sup>1)</sup> Noelting, Braun und Thesmar, diese Berichte 34, 2251 [1901].

0.1268 g Sbst.: 15.0 ccm N (22°, 736.5 mm).

$C_{12}H_{16}O_2N_2$ . Ber. N 12.79. Gef. N 12.97.

5. Das 4.5-Diamino-1.3-xylol<sup>1)</sup> (Formel III, S. 636) wurde durch Reduction des 5-Nitro-4-amino-1.3-xylols vom Schmp. 76° erhalten. Es krystallisirt aus Lignoïn in flachen, weissen Nadeln vom Schmp. 77–78°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, wenig löslich in Benzol und Lignoïn.

6. Das 2.4-Diamino-1.3-xylol<sup>2)</sup> (Formel VI, S. 636) bildet sich mit Leichtigkeit durch Reduction des entsprechenden Dinitroxylols mittels Zinn und Salzsäure. Es krystallisirt aus Lignoïn in prachtvollen weissen Nadeln, welche bei 65–66° schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Wasser, Benzol und Aether, ziemlich löslich in Lignoïn.

7. Das 4.6-Diamino-1.3-xylol<sup>3)</sup> (Formel VII, S. 637) wurde durch Reduction des bei 123° schmelzenden *m*-Nitro-*m*-xylidins dargestellt. Es krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Lignoïn in langen, schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 104–105°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in Benzol, wenig löslich in Lignoïn.

8. Das 2.5-Diamino-1.3-xylol (Formel X, S. 637) wurde analog der Darstellung des *o*-Xylylen-*p*-diamins durch Kuppeln des *vic*-*m*-Xylidins mit Diazobenzol-*m*-sulfosäure und Reduction des gebildeten Azokörpers erhalten. Es krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Lignoïn in prachtvollen perlmutterglänzenden Blättern, welche bei 103–104° schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, wenig in Lignoïn.

0.2170 g Sbst.: 0.5614 g CO<sub>2</sub>, 0.1680 g H<sub>2</sub>O. — 0.1722 g Sbst.: 31.7 ccm N (18°, 742 mm).

$C_8H_{12}N_2$ . Ber. C 70.59, H 8.82, N 20.59.

Gef. » 70.55, » 8.60, » 20.74.

9. Das 2.3-Diamino-1.4-xylol<sup>4)</sup> (Formel IV, S. 636) entsteht sehr leicht durch Reduction des entsprechenden Nitroxylidins. Dieses bisher unzugängliche Nitramin hat der Eine von uns (Noelting) in Gemeinschaft mit H. Holzach in grösseren Mengen dargestellt durch Nitrirung des Aceto-*p*-xylidins in schwefelsaurer Lösung bei 50° und Trennung der gebildeten *o*- und *p*-Nitroderivate nach erfolgter Verseifung durch Destillation mit Wasserdampf. Das übergehende *o*-Nitro-*p*-xylidin ist vollständig rein und braucht nicht umkrystallisirt zu werden:

<sup>1)</sup> Vergl. Hofmann, diese Berichte 9, 1298 [1876]; Noelting und Forel, diese Berichte 18, 2683 [1885].

<sup>2)</sup> Vergl. Grevingk, diese Berichte 17, 2427 [1884].

<sup>3)</sup> Vergl. Witt, diese Berichte 21, 2419 [1888].

<sup>4)</sup> Vergl. Noelting und Geissmann, diese Berichte 19, 145 [1886].

Das 2.3-Diamino-1.4-xylol krystallisirt aus wenig Benzol in kleinen, weissen, bei 75° schmelzenden Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, etwas weniger löslich in Ligroïn.

10. Das 2.6-Diamino-1.4-xylol<sup>1)</sup> (Formel VIII, S. 637) wurde durch Reduction des entsprechenden Dinitroxylols dargestellt. Letzteres erhält man bequem in folgender Weise:

50 g rohes Dinitro-*p*-xylol, bestehend aus einem fast äquimolekularen Gemenge von 2.6- und 2.3-Dinitroxylol, werden in 500 ccm alkoholischem Ammoniak gelöst und unter Einleiten eines starken Schwefelwasserstoffstromes auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Ablauf von ungefähr einer Stunde hat der Schwefelwasserstoff das *o*-Dinitroxylol in schwefelhaltige, leicht lösliche Producte übergeführt, während das *m*-Dinitroxylol noch unverändert geblieben ist. Filtrirt man nun die siedende Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Schwefel ab, so scheidet dieselbe beim Erkalten lange, feine Nadeln des *m*-Dinitroproductes aus. Nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol ist dasselbe vollständig rein und schmilzt bei 123°.

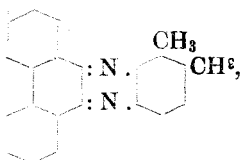
Das 2.6-Diamino-1.4-xylol krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn in langen, gelblichen, bei 102—103° schmelzenden Prismen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Ligroïn.

11. Das 2.5-Diamino-1.4-xylol<sup>2)</sup> (Formel XI, S. 637) bildet sich durch Reduction des entsprechenden Nitroxylidins. Es krystallisirt aus Benzol in schönen, schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 149—150°. Leicht löslich in Alkohol, in siedendem Wasser und Benzol, wenig löslich in kaltem Wasser und Benzol, fast unlöslich in Aether und Ligroïn.

### Xylo-phenanthrazine.

Die Xylophenanthrazine bilden sich mit der grössten Leichtigkeit bei der Einwirkung der *o*-Xylylendiamine auf Phenanthrenchinon in eisessigsaurer Lösung. Sie geben sämmtlich beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure eine charakteristische blutrothe Färbung.

Das 1.2-Xylophenanthrazin,



erhält man durch Lösen einerseits von 1.36 g Xylylendiamin, andererseits von 2.08 g Phenanthrenchinon in der nöthigen Menge siedendem

<sup>1)</sup> *ibid.* <sup>2)</sup> Vergl. Nietzki, diese Berichte 13, 471 [1880], Noelting und Forel, diese Berichte 18, 2685 [1885].

Eisessig. Beim Zusammengiessen dieser Lösungen scheidet sich das Azin in kleinen, gelblichen, bei 223—224° schmelzenden Nadeln aus, welche in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

0.2404 g Sbst.: 18.9 ccm N (16°, 741 mm).

$C_{22}H_{16}N_2$ . Ber. N 9.09. Gef. N 8.94.

Das 2.3-Xylophenanthrazin schmilzt bei 291—292° und ist sogar in siedendem Eisessig sehr schwer löslich. Es bildet schöne, bräunlich-gelbe Blätter.

0.1272 g Sbst.: 10.2 ccm N (19°, 742.5 mm).

$C_{22}H_{16}N_2$ . Ber. N 9.09. Gef. N 9.00.

Das 1.3-Xylophenanthrazin bildet flache, gelbliche Nadeln vom Schmp. 206—207°. In Eisessig leichter löslich als seine Isomeren.

0.1610 g Sbst.: 13.0 ccm N (16°, 742.5 mm).

$C_{22}H_{16}N_2$ . Ber. N 9.09. Gef. N 9.25.

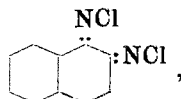
Das 1.4-Xylophenanthrazin bildet kleine, gelbliche Nadeln vom Schmp. 285—286°.

0.3318 g Sbst.: 26.3 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{22}H_{16}N_2$ . Ber. N 9.09. Gef. N 9.06.

#### Xylo-*o*-chinondichlordiimide.

Durch Einwirkung einer wässrigen Lösung von Chlorkalk auf das Chlorhydrat des *p*-Phenylendiamins hatte bereits Krause<sup>1)</sup> einen schön krystallisirten Körper, das *p*-Chinondichlordiimid, erhalten. Die Xylylen-*p*-diamine, in gleicher Weise behandelt, lieferten uns analoge, weiter unten zu beschreibende Derivate, und es lag der Gedanke nahe, zu untersuchen, ob nicht etwa auch die Xylylen-*o*-diamine eine ähnliche Reaction zeigen würden. In der Naphtalinreihe sind zwar bereits *o*-Chinondichlordiimide bekannt, so das  $\beta$ -Naphtochinondichlordiimid,

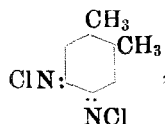


welches von Friedländer und Reinhardt<sup>2)</sup> dargestellt worden ist, in der Benzolreihe dagegen waren bisher alle diesbezüglichen Versuche gescheitert. Es gelang uns, ein *o*-Xylo-*o*-chinondichlordiimid, und zwar das symmetrische, darzustellen. Die von Krause angegebenen Versuchsbedingungen wurden hierbei in der Weise abgeändert, dass statt der Salzsäure Essigsäure angewandt wurde, wobei die Reaction viel glatter verläuft.

<sup>1)</sup> Krause, diese Berichte 12, 47 [1879].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 238 [1894].

Das 1.2 - Xylochinon - 4.5 - dichlordiimid,



wurde folgendermaassen bereitet:

0.5 g bei 125—126° schmelzendes *symm. o*-Xylylen-*o*-diamin werden in 200 g Wasser und 2½ Mol. Essigsäure gelöst. Die auf 0° abgekühlte Lösung wird unter Umschütteln auf einmal mit überschüssiger Chlorkalklösung versetzt, wobei ein flockiger, hellgelber Niederschlag entsteht. Man filtrirt schnell an der Saugpumpe, wäscht sorgfältig mit kaltem Wasser und trocknet kurze Zeit durch Pressen auf dem Thonteller. Man löst hierauf in wenig Aether, schüttelt während einiger Minuten mit calcin. Kaliumcarbonat und Thierkohle, filtrirt und dampft im Vacuum ein. Das Dichlordiimid krystallisirt in langen, hellgelben Nadeln, welche filtrirt und im Vacuum getrocknet werden. Es ist sehr leicht löslich in Aether, ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Auf 70° erhitzt, bräunt es sich schnell, wird bei 85° schwarz und explodirt heftig bei 87°. Schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es sich rasch unter Schwärzung. Nach 24 Stunden wird es bereits vollständig schwarz, behält jedoch seine krystallinische Structur bei. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit kirschrother Farbe.

0.4192 g Sbst.: 14.5 ccm N (18°, 746 mm).

$C_8H_8N_2Cl_2$ . Ber. N 13.79. Gef. N 13.86.

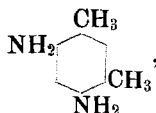
Die Chlorbestimmung nach Carius ergab keine Resultate, da die Substanz bei ihrer Berührung mit der Salpetersäure sofort explodirte und das Glasrohr zertrümmerte. Wir haben dann versucht, diese Bestimmung durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Diimids mit einer wässrigen Lösung von Silbernitrat in Gegenwart von verdünnter Salpetersäure auszuführen. In Folge der grossen Flüchtigkeit des Körpers ergab indessen diese Methode nur annähernd richtige Resultate, gewöhnlich um 2—3 pCt. geringer als die Theorie (34.65 pCt.). Ausserdem war die gleichzeitige Bildung von knallsaurem Silber störend.

Das *o*-Xylo-*o*-chinondichlordiimid ist im Stande, sich mit aromatischen Basen zu Farbstoffen zu condensiren. Diese Reaction, welche nach den Angaben von Friedländer und Reinhardt dem  $\beta$ -Naphtochinondichlordiimid nicht zukommt, tritt leicht ein, wenn man das Diimid in alkoholischer Lösung mit zwei Mol.-Gew. Monamin oder Diamin erhitzt. Wir haben auf diese Weise mit Anilin einen rothen Farbstoff erhalten, welcher dem später zu besprechenden *o*-Xylosafranin sehr ähnlich, aber mit demselben nicht identisch ist; mit Dimethylanilin entstand ein violetter Farbstoff, der auf Tannin eine lebhafte blau-violette Färbung lieferte. Diese Farbstoffe sollen näher untersucht werden.





ist diese Bedingung erfüllt, und es steht daher der Bildung von Chrysoïdinen nichts im Wege. Anders verhält sich das 4.6-Diamino-1.3-xylyl,

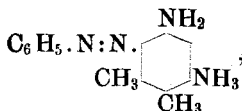


bei welchen beide Parastellungen besetzt sind. In diesem Falle war entweder ein vollkommen negatives Resultat, wie Witt<sup>2)</sup> es mit Diazobenzolsulfosäure erhielt, oder doch eine Einwirkung in einem anderen Sinne vorauszusehen. Diese Inaktivität des *symm. m*-Xylylen-*m*-diamins ist schon von Witt<sup>1)</sup>, insbesondere bezüglich der Bildung von Eurhodinen, hervorgehoben worden.

Die Chrysoïdine werden in folgender Weise dargestellt:

1.36 g Xylylendiamin werden in 50 ccm Wasser gelöst und mit ca. 5 g Natriumacetat versetzt. Zur erkalteten Lösung giesst man bei 0° eine mit 5 ccm  $\frac{2}{1}$ -*n*-Natriumnitrit diazotirte Lösung von 0.93 g Anilin in 100 g Wasser und 2.5 g concentrirter Salzsäure. Man überzeugt sich vor dem Zusammengiessen mittels Jodstärkepapier, dass die Diazolösung keine freie salpetrige Säure enthält. Es bildet sich ein orangefarbener Niederschlag, welcher filtrirt, gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird.

Das 1.3-Diamino-4.5-xylyl-6-azobenzol,



krystallisirt in langen, scharlachrothen Nadeln, welche bei 127° schmelzen; leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wenig löslich in Wasser.

0.1578 g Subst.: 32.6 ccm N (18°, 748 mm).

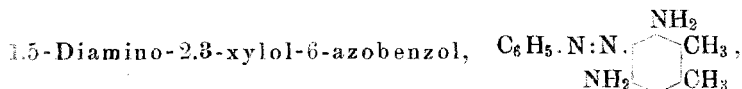
$C_{14}H_{16}N_4$ . Ber. N 23.33. Gef. N 23.49.

Auf tannirter Baumwolle und Seide liefert es eine hellgelbe, wenig glänzende Färbung.

Neben dem Chrysoïdin von obiger Zusammensetzung bildet sich bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf das *o*-Xylylen-*m*-diamin in geringer Menge ein zweites Condensationsproduct, welches in Alkohol ziemlich schwer löslich ist und daher durch fractionirte Krystallisation leicht rein erhalten wird. Dasselbe bildet hellrothe Blättchen vom Schmp. 171—172°, welche sogar in starker Salzsäure schwer löslich sind. Die Stickstoffbestimmung entspricht der Bruttoformel der Chrysoïdine, sodass der Körper als ein Isomeres derselben

<sup>1)</sup> l. c.

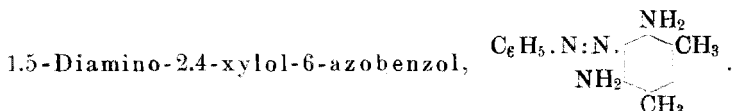
aufzufassen ist, und wir nehmen daher sowohl aus diesem Grunde, als auch gestützt auf die Schwerlöslichkeit in Säuren, keinen Anstand, denselben als das



anzusprechen.

Im Einklang mit dieser Constitution besitzt der Körper eine äusserst schwache Farbkraft. Auf Tannin und Seide erzeugt er eine fast unbemerkbare hellgelbe Färbung. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure bleibt er vollkommen unverändert, sodass eine Auffassung desselben als Diazoamidoderivat ausgeschlossen ist.

Ganz ähnliche Eigenschaften zeigt das Condensationsproduct, welches sich bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf symmetrisches *m*-Diamino-*m*-xytol mit sehr schlechter Ausbeute bildet, nämlich das:



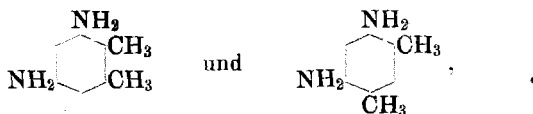
Man erhält dasselbe nach dem oben beschriebenen Condensationsverfahren mit schlechter Ausbeute. Es bildet aus Alkohol schöne, granatrothe Blättchen, welche sowohl in Alkohol wie in Säuren schwer löslich sind.

0.0838 g Sbst.: 16.7 ccm N (16°, 753 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_4$ . Ber. N 23.33. Gef. N 23.03.

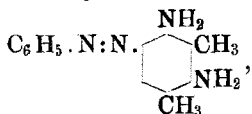
Es besitzt, wie das vorhergehende Derivat, sozusagen keine Farbkraft.

Durch Reduction und Condensation mit Phenanthrenchinon könnte ein directer Constitutionsbeweis dieser beiden Producte erbracht werden, jedoch waren wir aus Mangel an Substanz nicht in der Lage, diesen Versuch auszuführen. Jedenfalls spricht die Thatsache, dass sich diese Körper nur bei den Diaminen:



bilden, d. h. bei solchen, deren Stellung zwischen beiden Amidogruppen frei ist, sehr zu Gunsten unserer Auffassung.

Das 1.3-Diamino-2.4-xytol-6-azobenzol,



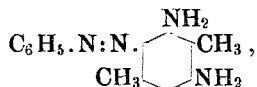
bildet lange, scharlachrothe Nadeln vom Schmp. 97.5—98°.

0.1523 g Sbst.: 31.7 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{14}H_{16}N_4$ . Ber. N 23.33. Gef. N 23.58.

Es liefert weit intensivere Färbungen als das vom *o*-Xylol abgeleitete Isomere: auf Tannin ein lebhaftes Braunorange, auf Seide ein schönes Braungelb.

Das 1.3-Diamino-2.5-xylol-6-azobenzol,



bildet lange, orangefarbene Nadeln, welche bei 90—91° schmelzen.

0.1244 g Sbst.: 26.2 ccm N (19°, 740 mm).

$C_{14}H_{16}N_4$ . Ber. N 23.33. Gef. N 23.57.

Die Färbungen sind heller als die des vorhergehenden Isomeren: auf Tannin orange, auf Seide citronengelb.

Es zeigt sich hier, wie auch ganz allgemein bei den nachstehenden Derivaten, die auffällige Thatsache, dass die Farbstoffe, welche sich vom Metaxylol ableiten, stets die dunkelsten und lebhaftesten Färbungen liefern. Die Abkömmlinge des Paraxylols stehen denselben an Farbkraft im Allgemeinen nach, während die vom Orthoxylol abgeleiteten Verbindungen in den meisten Fällen wenig brauchbare Farbstoffe darstellen. Dieser bedeutende Einfluss der Stellung der Methylgruppen auf den Farbstoffcharakter der Xylderivate ist sehr bemerkenswerth.

#### Eurhodine.

Diese von Witt<sup>1)</sup> entdeckten Farbstoffe entstehen unter anderem bei der Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf *m*-Diamine. Wie der Entdecker<sup>2)</sup> gezeigt hat, bilden sie sich nur, wenn die Para-Stellung gegenüber einer der beiden Amidogruppen frei ist. Dieses ist bei dreien unserer Xylylen-*m*-Diamine der Fall, und dementsprechend konnten denn auch Eurhodine aus denselben erhalten werden.

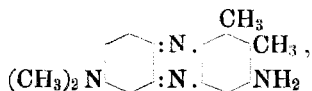
Die Darstellung desselben geschah folgendermaassen:

1.86 g Nitrosodimethylanilinchlorhydrat werden in der Siedehitze in 100 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1.36 g Xylylen-*m*-diamin in 50 ccm Alkohol versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv grün; die Färbung geht im Verlauf einiger Minuten durch blau und violet in ein lebhaftes carminroth über. Man verdampft den Alkohol, ersetzt ihn durch Wasser und fällt mit verdünntem Ammoniak. Die ausgeschiedene Base wird filtrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

<sup>1)</sup> Witt, diese Berichte 12, 931 [1879].

<sup>2)</sup> Witt, diese Berichte 21, 2418 [1888].

## Das 3'-Dimethylaminopheno-3-amino-1.2-xylazin.



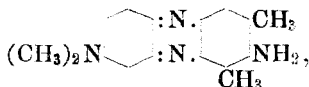
bildet schöne, gelbe Nadeln, welche bei 265° unter Zersetzung zu schmelzen beginnen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0.1488 g Sbst.: 27.6 ccm N (15°, 748 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4$ . Ber. N 21.06. Gef. N 21.38.

Dieses Eurhodin ist als Farbstoff durch seine klaren Nuancen ausgezeichnet. Auf Tannin sowie auf Seide liefert es ein reines, lebhaftes carmin.

## Das 3'-Dimethylaminopheno-3-amino-2.4-xylazin,



bildet sich ebenfalls nach der angegebenen Methode. Bemerkenswerth ist hierbei, dass das zunächst erhaltene Indamin sehr beständig ist und auch nach längerem Sieden mit Alkohol nicht verändert wird. Eine allmähliche Rothfärbung tritt erst bei Zusatz von grösseren Mengen Wasser ein. Man erhitzt etwa 6 Stunden zum Sieden und ersetzt den entweichenden Alkohol successive durch entsprechende Mengen Wasser. Das Ende der Reaction erkennt man daran, dass ein auf Filtrirpapier gebrachter Tropfen der Flüssigkeit um den rothen Punkt keinen blauen Saum mehr erkennen lässt. Man filtrirt, salzt das Chlorhydrat aus, filtrirt, löst wiederum in Wasser und fällt mit Ammoniak. Die Base ist schmierig, sie giebt aber ihre Unreinigkeiten leicht durch Schütteln mit etwas Aether ab. Man filtrirt, wäscht mit wenig Aether und trocknet.

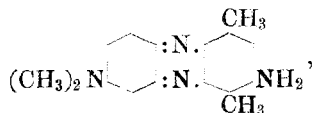
Das so erhaltene Eurhodin bildet kleine, braunrothe Nadeln vom Schmp. 241—242°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol mit schöner, grüner Fluorescenz.

0.1010 g Sbst.: 18.8 ccm N (16°, 744 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4$ . Ber. N 21.06. Gef. N 21.14.

Tannirte Baumwolle und Seide färbt dieses Eurhodin lebhaft violettroth an.

## Das 3'-Dimethylaminopheno-3-amino-1.4-xylazin,



bildet mikroskopisch kleine, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 215—216°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

0.1317 g Sbst.: 24.4 ccm N (15°, 743.5 mm).

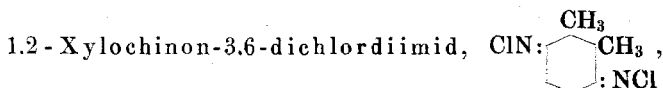
$C_{16}H_{18}N_4$ . Ber. N 21.06. Gef. N 21.21.

Auf Tannin und Seide liefert dieses Eurhodin intensiv violette Färbungen.

### Xylo-*p*-chinondichlordiimide.

Die Xylo-*p*-chinondichlordiimide wurden auf die für die entsprechenden *o*-Derivate oben angegebene Weise <sup>1)</sup> dargestellt.

Das

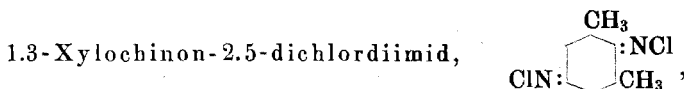


krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, schwach gelblichen Nadeln, welche auf dem Wasserbade, ohne Veränderung zu erleiden, getrocknet werden können und ohne merkliche Zersetzung bei 105.5° schmelzen. Bei 130° findet spontane Zersetzung statt. Das Product ist leicht löslich in Aether, ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

0.1701 g Sbst.: 20.3 ccm N (16°, 745 mm).

$C_8H_8N_2Cl_2$ . Ber. N 13.79. Gef. N 13.63.

Das

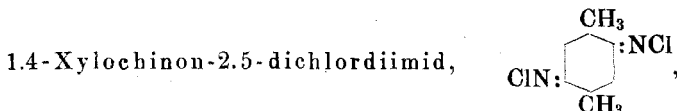


bildet schöne, gelbliche Nadeln, welche bei 112° schmelzen und sich bei 175° zersetzen.

0.1226 g Sbst.: 15.0 ccm N (16°, 746.5 mm).

$C_8H_8N_2Cl_2$ . Ber. N 13.79. Gef. N 14.01.

Das



krystallisirt in feinen, schwach bräunlichen Nadeln, welche bei 124° schmelzen und sich bei 137° zersetzen.

0.1164 g Sbst.: 14.1 ccm N (15°, 750.5 mm).

$C_8H_8N_2Cl_2$ . Ber. N 13.79. Gef. N 14.01.

### Xylosafranine.

Die Xylosafranine werden folgendermaassen dargestellt:

4.5 g Xylylen-*p*-diamin (1 Mol.), 6.2 g Anilin (2 Mol.), 10.0 g concentrirte Salzsäure (3 Mol.) und 5.0 g Oxalsäure (1 Mol.)

<sup>1)</sup> Siehe S. 642.

werden in 500 g Wasser gelöst und in der Kälte auf 20 g aus Permanganat hergestelltes, in 150 g Wasser aufgeschlemmtes Mangandioxyd gegossen. Es bildet sich sofort das dunkelblaue Indamin. Nach 2-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Safraninbildung beendet. Man filtrirt die dunkelrothe Lösung und erhitzt dieselbe während einiger Minuten unter Zusatz von Calciumcarbonat zum Sieden, um die secundär gebildeten blauen Farbstoffe zu fällen. Nach dem Erkalten wird die filtrirte Lösung mit etwas Salzsäure und concentrirter Kochsalzlösung versetzt, wobei das Chlorhydrat des Safranins in kleinen, mikroskopischen Nadeln ausfällt. Man reinigt durch nochmaliges Lösen in Wasser und Füllen mittels Kochsalzlösung.

Das *o*-Xylosafranin liefert auf Tannin und Seide ein wenig lebhaftes Scharlachroth. Im Vergleich zum Phenosafranin sind seine Färbungen stark gelbstichig.

Das *m*-Xylosafranin und *p*-Xylosafranin geben ziemlich identische Nuancen, doch sind diejenigen des *m*-Derivates etwas dunkler. Ihre Färbungen sind viel blautichiger als die des Safranins, sie nähern sich denjenigen des Aposafranins, besitzen jedoch bedeutend lebhafteren Glanz als diese.

### Indophenole.

Diese von Witt und Koechlin <sup>1)</sup> entdeckten Farbstoffe entstehen durch Zusammenoxydiren der *p*-Diamine mit Phenolen.

Die Indophenole der Xylylen-*p*-diamine wurden folgendermaassen dargestellt:

1.36 g Diamin werden in wenig Wasser gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 1.44 g  $\alpha$ -Naphtol in 0.56 g Aetzkali versetzt. Zu diesem Gemisch giebt man eine Auflösung von 1.96 g Kaliumbichromat in wenig Wasser, wobei eine intensive Blaufärbung eintritt. Bei Zusatz von etwas Essigsäure scheidet sich das Indophenol aus. Man filtrirt, wäscht und krystallisirt aus Alkohol um.

Die gewonnenen Indophenole enthielten auch nach mehrmaliger Krystallisation noch erhebliche Mengen von Chrom und konnten daher nicht analysirt werden. Sie besitzen die allgemeinen Eigenschaften der Farbstoffe dieser Klasse.

Mülhausen i./E. Chemie-Schule.

<sup>1)</sup> D. R.-P. 15915.