

20.915 mg Sbst.: 50.575 mg CO₂, 8.835 mg H₂O²²⁾. — 0.0836 g Sbst.: 13.7 ccm N (19°, 752 mm).

C₁₆H₁₂O₂N₄. Ber. C 65.75, H 4.14, N 19.08.
Gef. » 65.95, » 4.69, » 18.96.

anti-p-Nitrophenyl-hydrazon des Aldehyds der Chinaldin-säure (VII, als Natriumsalz: VI).

Diese Substanz bildet sich leicht beim Aufkochen der Komponenten in alkohol. Lösung in Gestalt gelbbrauner Nadeln vom Schmp. 245°. Setzt man Natrium-äthylat zu ihrer alkohol. Lösung, so färbt sich diese tief violett. Das entstandene Na-Salz erleidet indessen auf Zusatz von Wasser leicht Hydrolyse unter Abscheidung brauner Flocken.

0.0910 g Sbst.: 14.7 ccm N (20°, 756 mm).

C₁₆H₁₂O₂N₄. Ber. N 19.08. Gef. N 18.74.

Das zugehörige Chlorhydrat erhält man durch Einleiten von HCl-Gas in die alkohol. Lösung des Hydrazons als ziegelroten, aus feinen Nadelchen bestehenden Niederschlag vom Schmp. 258°.

C₁₆H₁₈O₂N₄Cl. Ber. Cl 10.82. Gef. Cl 10.71.

Das Sulfat der Base sieht ganz ähnlich aus, nur ist es ziemlich schwer löslich in Wasser und auch in Alkohol.

Weitere Versuche über die Kupplung von Chinaldinium-, μ -Methyl-thiazolium- und Chinoliniumsalzen, welch letztere ebenfalls als reaktionsfähig gegenüber Diazoverbindungen erkannt wurden, sind im Gange.

Hrn. Dr.-Ing. Fr. Mietzsch danke ich auch an dieser Stelle für wertvolle Mithilfe bei den spektrographischen Untersuchungen.

Dresden, den 9. Februar 1923.

229. F. Reindel und F. Siegel:

Versuche zur Synthese meta-ständiger Ringsysteme.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 5. April 1923.)

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, ein *m*-ständiges Ringsystem, ausgehend von dem *m*-Xylylenbromid, aufzubauen. Nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen war zu erwarten, daß die Synthese eines derartig spannungsreichen Ringsystems auf nicht geringe Schwierigkeiten stoßen würde.

Die Literatur weist nur wenige Angaben auf über Synthesen, die bis jetzt in der bezeichneten Richtung gegückt sind. P. Jacobson, der¹⁾ eine Zusammenstellung der bis dorthin erfolgreichen Arbeiten auf diesem Gebiet gibt, berichtet über einen *m*-ständigen, S-haltigen 16 Glieder enthaltenden Ring²⁾, ferner über einen N-haltigen 9-gliedrigen Ring mit *m*-ständigen Ansatzstellen³⁾. In neuerer Zeit hat J. v. Braun⁴⁾ durch Reduktion des Julolidin-chlormethylats einen *m*-ständigen 9-Ring und durch

²²⁾ Verschiedene Elementaranalysen lieferten wegen der außerordentlich großen Schwerverbrennlichkeit etwas zu niedrige Zahlen für C und H. Erst eine vom Chem. Laborat. Dr. H. Weil, München, ausgeführte Mikro-Analyse ergab richtige Werte.

¹⁾ Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. Organ. Chem. 2. Aufl., II. Bd., Abtlg. 3, S. 1560 ff.

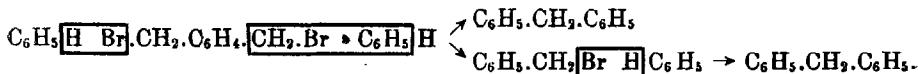
²⁾ Autenrieth und Beutel, B. 42, 4357 [1909].

³⁾ Scholtz, B. 35, 3054 [1902]. ⁴⁾ v. Braun, B. 52, 2015 [1919].

Reduktion von *m*-Xylyencyanid mit Natrium und Alkohol⁵⁾ unter Abspaltung von Ammoniak eine *m*-ständige, ringförmige, sekundäre Base erhalten, deren Konstitution noch nicht völlig feststeht; überdies gelang es ihm, durch Entaminierung dieser Base einen ungesättigten Kohlenwasserstoff mit *m*-Ring zu erhalten.

Mit dem Ziele, zunächst ein rein carbocyclisches *m*-Ringsystem zu gewinnen, versuchten wir die Synthese des noch unbekannten 1.3-Dibenzyl-benzols, $C_6H_4(CH_2.C_6H_5)^{1,3}$, das als Ausgangsmaterial für die weiteren Zwecke der Arbeit hätte dienen sollen. Es ist uns jedoch bis jetzt nicht gelungen, diesen Kohlenwasserstoff zu erhalten.

Einen eigenartigen Verlauf nimmt die Friedel-Craftssche Reaktion, die wir als erste Darstellungsmethode für das erwähnte 1.3-Dibenzyl-benzol wählten. Läßt man auf *m*-Xylylenbromid (1 Mol.) in starker Benzol-Verdünnung (10 Mol.) Aluminiumchlorid bei gelinder Wärme einwirken, so erhält man als Hauptprodukt Diphenyl-methan, daneben geringe Mengen 1.4-Dibenzyl-benzol, Anthracen und Gemische sehr viscoser, fluorescierender Öle. Das Diphenyl-methan verdankt seine Entstehung zweifellos der »zersplitternden« Wirkung des Aluminiumchlorids. Die Reaktion, die unter Absplitterung einer CH_2Br -Gruppe vor sich ging, nimmt demnach folgenden Verlauf:



Im Sinne dieser Auffassung liegen eine Reihe von Literaturangaben vor⁶⁾. Das Auftreten von Diphenyl-methan erklärt zwangsläufig alle übrigen gefundenen Produkte. Nach R. Scholl⁷⁾ ist die Bildung von 1.4-Dibenzyl-benzol (das wir durch Misch-Schmelzpunkt, Analyse, sowie durch sein Oxydationsprodukt, Terephthalophenon, identifizierten), sowie von Anthracen auf die weitere abspaltende Wirkung des Aluminiumchlorids zurückzuführen. Wegen der Einzelheiten des weiteren Reaktionsverlaufs sei auf die erwähnte Arbeit R. Scholls⁸⁾ verwiesen.

Wir waren uns lange im Zweifel, ob vielleicht in den bei der Reaktion stets auftretenden flüssigen Kohlenwasserstoff-Gemischen das gesuchte 1.3-Dibenzyl-benzol enthalten ist. Trotz des wenig wahrscheinlichen niedrigen Schmp. (1.2-Dibenzyl-benzol schmilzt bei 78°, 1.4-Dibenzyl-benzol bei 84—86°) untersuchten wir eine möglichst konstant siedende Fraktion der flüssigen Anteile durch Oxydation auf 1.3-Dibenzyl-benzol. Nach den Eigenschaften des Oxydationsproduktes mußte das Vorliegen dieses Kohlenwasserstoffes verneint werden. Weitgehende Variation der Versuchsbedingungen änderte an dem Reaktionsverlauf nichts. Die Versuche, auf dem Wege der Fittigschen Synthese zu dem 1.3-Dibenzyl-benzol zu gelangen, nahmen im wesentlichen den schon von Pellegrin⁹⁾ angegebenen Verlauf. Der gesuchte Kohlenwasserstoff war auch hierbei nicht entstanden.

Als weitere Darstellungsmethode für das 1.3-Dibenzyl-benzol kam noch in Betracht die Reduktion des verhältnismäßig leicht zugänglichen Isophthalophenons nach Clemmensen¹⁰⁾. Wider Erwarten bleibt dieses Diketon unter den Bedingungen dieser Reduktionsmethode vollkommen unverändert. Über eine wesentlich bequemere Darstellung des Isophthalyl-

⁵⁾ v. Braun, B. 53, 98 [1920]; weitere Literatur: B. 14, 2177 [1881]; J. pr. [2] 61, 518 [1901]; A. 278, 25 [1893]; B. 35, 1388, 3431 [1902].

⁶⁾ Radziewanowsky, B. 27, 3235 [1894]; R. Scholl, B. 55, 335 [1922].

⁷⁾ l. c. ⁸⁾ l. c. ⁹⁾ Pellegrin, R. 18, 457—465 [1899] (C. 1900, I 175).

¹⁰⁾ Clemmensen, B. 46, 1837 [1913], 47, 681 [1914].

chlorids aus Isophthalsäure sei auf die Beschreibung der Versuche verwiesen. Bei der Darstellung des Isophthalophenons wurde die Beobachtung gemacht, daß Isophthalylchlorid unter Wirkung des Aluminiumchlorids sehr leicht verändert wird. Über diese Einwirkung hoffen wir in Bälde berichten zu können. Nachdem der erwähnte Kohlenwasserstoff bis jetzt auf keinem Wege zu gewinnen war, mußte der Plan, ein rein carbocyclisches Ring-system zu synthetisieren, zunächst aufgegeben werden¹¹⁾.

Zum Aufbau eines heterocyclischen *m*-Ringes prüften wir, in dem Bestreben, eine möglichst glatt verlaufende Umsetzung des *m*-Xylylenbromids anzuwenden, zunächst die in Betracht kommenden Reaktionen: Umsetzung des *m*-Xylylenbromids 1. mit Aminen, 2. mit Phenolen, 3. mit Thiophenolen. Die Angaben Halfpaaps¹²⁾ über die unter 1. erwähnte Umsetzung fanden wir, soweit unsubstituierte, primäre Amine verwendet wurden, vollkommen bestätigt¹³⁾. Im Gegensatz hierzu reagierten jedoch negativ-substituierte, primäre aromatische Amine mit *m*-Xylylenbromid glatt unter Bildung der zu erwartenden sekundären Basen. Wir konnten so durch Anwendung von *o*-Nitro-anilin in Chloroform-Lösung in guter Ausbeute das *N,N'*-Bis-[*o*-nitro-phenyl]-1,3-xylylendiamin, $C_6H_4^{1,3}(CH_2.NH.C_6H_4.NO_2^{\prime\prime})_2$, und bei Verwendung von *m*-Nitro-anilin, die entsprechende *m*-nitrierte sekundäre Base erhalten; diese allerdings in wesentlich schlechterer Ausbeute. Leider ließen sich die durch Reduktion der Nitrogruppen daraus zu gewinnenden primären Basen nicht rein erhalten, so daß eine weitere Umsetzung derselben mit *m*-Xylylenbromid unterbleiben mußte.

Die Umsetzung des *m*-Xylylenbromids mit Phenolen ist eine Erweiterung der schon von Kipping¹⁴⁾ vorgenommenen Einwirkung von Na-Äthylat. Im Gegensatz zu den Ergebnissen Kippings verläuft jedoch die Reaktion mit Phenolaten, und wie wir im Anschluß daran feststellten, auch mit substituierten Phenolen und Thio-phenolen vollkommen glatt und quantitativ. Wir lassen die Komponenten in den der Gleichung entsprechenden Mengen bei Gegenwart von Na-Äthylat in alkohol. Lösung aufeinander einwirken. Phenolate und Thiophenolate reagieren mit Xylylenbromid schon in der Kälte um ein Vielfaches rascher als Alkoholate, so daß die (übrigens erst in der Wärme eintretende) Reaktion nach Kipping

¹¹⁾ Nach Abschluß der Versuche dieser Arbeit erschien ein Referat über eine Arbeit von J. A. Smythe, Soc. 121, 1270—1279 (C. 1922, III 1369—1370). Smythe glaubt, das 1,3-Dibenzyl-benzol durch Einwirkung von feingepulvertem Pyrit auf ein Gemisch von Benzylchlorid und Benzol neben anderen Verbindungen erhalten zu haben. Sein Kohlenwasserstoff schmilzt bei 63°. In der Originalabhandlung äußert jedoch der Verfasser selbst Zweifel, ob er tatsächlich das 1,3-Dibenzyl-benzol in Händen hatte. Abgesehen von dem etwas außergewöhnlichen Reaktionsverlauf (Eintritt zweier Alkyreste in den Benzolkern in 1,3-Stellung durch eine Art Friedel-Craftsscher Reaktion) sind diese Zweifel auch durchaus berechtigt, da das (übrigens nicht näher charakterisierte) Oxydationsprodukt des Kohlenwasserstoffs (Schmp. 155°) weder mit Isophthalophenon (Schmp. 99°) noch mit *m*-Benzoyl-benzoësäure (Schmp. 161—162°) noch mit Diphenyl-methan-3-carbonsäure (Schmp. 107—108°) übereinstimmt. Das Vorliegen von 1,3-Dibenzyl-benzol in dem bei 63° schmelzenden Kohlenwasserstoff erscheint daher zurzeit noch zu wenig gestützt.

¹²⁾ Halfpaap, B. 36, 1672 [1903].

¹³⁾ Näheres siehe: F. Siegel, Dissertat., München 1923.

¹⁴⁾ Soc. 53, 46 [1888].

gar nicht in Erscheinung tritt. Wir erhielten so den *m*-Xylyenglykol-diphenyläther, $C_6H_4^{1,3}(CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5)_2$, und mit *m*-Nitro-phenol den entsprechenden *m*-nitrierten Äther $C_6H_4^{1,3}(CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2^{3'})_2$.

Dieser wurde der Reduktion unterworfen in der Absicht, dadurch zu einem Diamin zu gelangen, das nach den inzwischen gewonnenen Erfahrungen neuerdings mit *m*-Xylylenbromid in Reaktion gebracht werden sollte, um so einen rein *m*-ständigen Ring zu gewinnen. Das zu erwartende Diamin konnten wir jedoch bis jetzt nur in Form seines Diacetyl-derivates $C_6H_4^{1,3}(CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot [NH \cdot CO \cdot CH_3]^{3'})_2$ fassen. Dieses Acetyl-derivat ließ sich noch auf anderem Wege gewinnen, durch Umsetzung von *N*-Acetyl-*m*-amino-phenol mit Xylylenbromid.

Mit Thiophenolen konnten wir den *m*-Xylylendithioglykol-diphenyläther, $C_6H_4^{1,3}(CH_2 \cdot S \cdot C_6H_5)_2$, darstellen, der sich über das Disulfon, $C_6H_4^{1,3}(CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5)_2$, und die Sulfon-carbonsäure, $C_6H_4(COOH)^1(CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5)^3$, zur Isophthalsäure oxydieren läßt.

Es soll versucht werden, die hier gewonnenen Erfahrungen auf Diamine, mehrwertige Phenole und Thiophenole zu übertragen, wodurch wir dem eingangs erwähnten Ziele näher zu kommen hoffen.

Beschreibung der Versuche.

Das für die Arbeit erforderliche 1,3-Xylylenbromid wurde nach den Angaben J. v. Brauns¹⁵⁾ in der Regel aus Kahlbaumschem *m*-Xylool, das durch Oxydation auf seine Reinheit geprüft war, hergestellt. Schmp. des Xylylenbromids 72—77°.

Versuche zur Darstellung des 1,3-Dibenzyl-benzols.

1. Kondensation des *m*-Xylylenbromids mit Benzol durch Aluminiumchlorid nach Friedel-Crafts: 26.4 g *m*-Xylylenbromid ($\frac{1}{10}$ Mol.) wurden in 170 g reinem, trocknem, thiophen-freiem Benzol in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben gelöst. Unter Ausschluß von Wasser trägt man 1.5 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) fein gepulvertes Aluminiumchlorid ein. Die sofort eintretende Abspaltung von Bromwasserstoff wird durch schwaches Erwärmen auf 30—35° 2 Stdn. in Gang gehalten. Die dunkel rothbraun gefärbte Benzol-Lösung wird mit Eiswasser zerstetzt, nach dem Abtrennen der wäßrigen Schicht mit Chlorcalcium getrocknet und einer fraktionierten Destillation im Hochvakuum unterworfen:

Fraktion I: 95—110° (bei 1 mm), 7 g

» II: 110—170° (» 1 »), 2 »

» III: 174—176° (» 1 »), 4 »

Rückstand: zersetzt sich über 180°.

Fraktion I erstarrt beim Abkühlen größtenteils. Schmp. der aus verd. Alkohol krystallisierten Substanz 270. Misch-Schmp. mit Diphenyl-methan bei der gleichen Temperatur. Fraktion II zeigt nach langerem Stehen geringe Krystallisation, die sich nach dem Umkrystallisieren als Anthracen (Misch.-Schmp. 198—200°) erwies. Fraktion III: Die zuerst ölige Fraktion scheidet nach einigen Tagen reichlich lanzettförmige Nadeln ab, die nach Umkrystallisation aus Alkohol in Form von weißen Blättchen, Schmp. 85—87°, erhalten wurden. Misch.-Schmp. mit *p*-Dibenzyl-benzol: 84—86°.

5.590 mg Sbst.: 18.979 mg CO₂, 3.678 mg H₂O.

C₂₀H₁₈. Ber. C 93.0, H 7.0. Gef. C 92.6, H 7.4.

Da möglicherweise das gesuchte 1,3-Dibenzyl-benzol in seinem Schmelzpunkt obigen Temperaturen sehr nahe kommt, so unterwarfen wir den analysierten Kohlen-

¹⁵⁾ B. 53, 102 [1920].

wasserstoff noch der Oxydation. Das zuerst nach einer von Senf¹⁶⁾, angegebenen Methode dargestellte rohe Bromprodukt, mit Chromschwefelsäure der Oxydation unterworfen, ergab einen alkali-unlöslichen Körper vom Schmp. 150–157°. Misch-Schmp. mit dem bekannten Terephthalophenon ohne Depression. In dem Kohlenwasserstoff liegt also einwandfrei *p*-Dibenzyl-benzol vor.

Untersuchung der flüssigen Mutterlaugen auf 1,3-Dibenzyl-benzol: Nach Absaugen des *p*-Dibenzyl-benzols aus Fraktion III wurden die auch durch starkes Abkühlen nicht zum Erstarren zu bringenden Mutterlaugen mehrerer Versuche vereinigt und bei der erneuten Destillation im Hochvakuum eine innerhalb weniger Grade (147–151° bei 0,1 mm) übergehende Fraktion erhalten. Da die Analysenzahlen für ein Gemisch sprachen, wurde die erhaltene Fraktion der Oxydation nach der schon beim *p*-Dibenzyl-benzol erwähnten Methode unterworfen. Das erhaltene alkali-unlösliche Oxydationsprodukt entspricht zwar der Zusammensetzung nach der Formel C₂₀H₁₄O₂ (kleine, weiße Prismen, Schmp. 105–107°), ist jedoch nicht identisch mit Isophthalophenon (weiße Blättchen, Schmp. 99°; Misch-Schmp. 87–96°); jedenfalls lag auch in den flüssigen Kohlenwasserstoffen 1,3-Dibenzyl-benzol nicht vor. Anwendung von Al-Spänen in mit Salzsäure gesättigter Benzol-Lösung nach Radziewansky¹⁷⁾ zur Friedel-Craftschen Synthese veränderte den Reaktionsverlauf in keiner Weise.

2. Darstellung des Isophthalylchlorids aus Isophthalsäure.

Die für die Darstellung des Isophthalylchlorids erforderliche Isophthalsäure wurde sowohl durch Oxydation von technischem Xylool, aus *m*-Toluidin, als auch aus *m*-Bitolyl nach Schlenk¹⁸⁾ dargestellt; das erhaltene Isophthalylchlorid erwies sich in allen Fällen als rein.

Folgende vereinfachte Darstellung des Isophthalylchlorids ist der Methode von Münchmeyer¹⁹⁾ vorzuziehen: 5 g getrocknete Isophthalsäure (1 Mol.) werden in einem Rundkölbchen mit 20 g Thionylchlorid versetzt (6 Mol.) und unter Feuchtigkeitsausschluß auf dem Wasserbad 2 Stdn. auf 70–80° erhitzt. Die Isophthalsäure geht dabei allmählich in Lösung. Nach Abdampfen des überschüssigen Thionylchlorids destilliert man das Isophthalylchlorid im Vakuum, Sdp.₁₈ 143–144°. Es ist in der Regel rein, erforderlichen Falles kann es aus Petroläther (Sdp. 50–70°) umkristallisiert werden, Schmp. 42–43°, Ausbeute 4 g = 67% der Theorie.

Das aus dem Isophthalylchlorid nach Friedel-Crafts dargestellte Isophthalophenon wird nach der von Ador²⁰⁾ kurz angegebenen Methode als Rohprodukt ziemlich unrein erhalten. Öfters Umkristallisieren des rohen Diketons aus Ligroin und Alkohol erwies sich als notwendig.

Das rohe Isophthalophenon ist stets verunreinigt durch einen zweiten Körper, den wir nicht rein gewinnen konnten. Dieser verdankt seine Entstehung jedenfalls einem Umwandlungsprodukt, das sich aus Isophthalylchlorid selbst unter der Wirkung des Aluminiumchlorids bildet; die Versuche hierüber sind noch im Gange.

Isophthalophenon blieb bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und starker Salzsäure nach Clemmensen²¹⁾ vollkommen unverändert. Auch das Terephthalophenon gab trotz des 2-tägigen Kochens nur eine sehr kleine Menge 1,4-Dibenzyl-benzols.

Umsetzung des 1,3-Xylylenbromids mit substituierten primären Aminen:

1. *N,N'*-Bis-[*o*-nitro-phenyl]-1,3-xylylenediamin.

5 g *m*-Xylylenbromid (1 Mol.) und 10,5 g *o*-Nitro-anilin (4 Mol.) werden in Chloroform-Lösung 1½ Tage auf dem Wasserbade unter Rückfluß

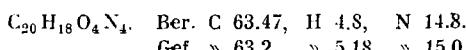
¹⁶⁾ A. 220, 235; siehe auch Thiele und Balhorn, B. 47, 1467 [1904].

¹⁷⁾ B. 27, 3235 [1894], 28, 1135 [1895]. ¹⁸⁾ B. 48, 666 [1915].

¹⁹⁾ B. 19, 1849 [1886]. ²⁰⁾ B. 13, 320 [1880]. ²¹⁾ I. c.

zum Sieden erhitzt. Die bald dunkler werdende Lösung scheidet reichlich bromwasserstoffsäures *o*-Nitro-anilin ab. Nach dem Abfiltrieren und Abdampfen des Chloroforms unterwirft man den ölichen Rückstand einer ein-tägigen Wasserdampf-Destillation zur Entfernung unveränderten *o*-Nitro-anilins. Zurück bleibt das in der Kälte erstarrende Rohprodukt in einer Menge von 6.5 g (fast 100%). Zur Krystallisation extrahiert man das Rohprodukt mehrmals mit heißem Alkohol, wodurch einige darin leichter lösliche Verunreinigungen entfernt werden. Der Rückstand wird aus einer Mischung Chloroform-Alkohol krystallisiert. Man erhält schöne gelbe, bauchige Nadeln, Schmp. 146—148°, Ausbeute 3 g (42%).

0.1164 g Sbst.: 0.2694 g CO₂, 0.0539 g H₂O. -- 0.0979 g Sbst.: 13.1 ccm N (15°, 720 mm).

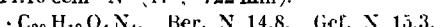


Die Base ist in konz. Salzsäure leicht löslich, fällt jedoch beim Verdünnen mit Wasser sofort wieder aus. Sie löst sich in Benzol, Ligroin kalt schwer, in der Hitze leicht, in Alkohol auch in der Hitze schwer. Am besten wird sie aus einer Mischung Chloroform-Alkohol krystallisiert.

2. *N,N'-Bis-[m-nitro-phenyl]-1,3-xylylendiamin.*

Mengenverhältnis und Apparatur wie beim *o*-nitrierten Produkt (siehe unter 1). Nach dem Entfernen des unveränderten *m*-Nitro-anilins (am besten mit schwach überhitztem Wasserdampf) erstarrt das Reaktionsprodukt zu einer harzigen, schwarz-braunen Masse, die nur schwer zur Krystallisation zu bringen ist. Als einzige Methode führte folgende zum Ziel: Man löst das Rohprodukt in der Wärme in Pyridin, versetzt bis zur beginnenden Trübung mit Wasser und trennt das beim Erkalten sich reichlich abscheidende Öl ab. Aus der klaren Pyridin-Lösung krystallisiert der Körper auf Zusatz von mehr Wasser in büschelförmigen, gelben Blättchen, Schmp. 142—145°.

0.1033 g Sbst.: 14.10 ccm N (17°, 722 mm).



Aus 5 g Xylylenbromid erhielten wir 7.6 g Rohprodukt und nur 0.3—0.4 g krystallisierten Körper. Der größte Teil des Rohproduktes besteht aus dem schon oben erwähnten, ölichen Körper, mit dem bis jetzt alle Reinigungsversuche vergeblich waren.

Das *N,N'-Bis-[m-nitro-phenyl]-1,3-xylylendiamin* gleicht in seinen Eigenschaften weitgehend der unter 1. beschriebenen *o*-nitrierten Base.

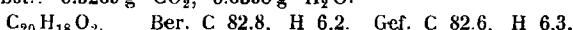
Versuche, durch Isolierung eines salzauren Salzes, eines Acetyl-derivats oder Pikrats die Ausbeute zu verbessern, hatten keinen Erfolg.

Umsetzung des 1,3-Xylylenbromids mit Phenolen und Thiophenolen.

1. 1,3-Xylylenglykol-diphenyläther.

Zu einer Lösung von 1 g *m*-Xylylenbromid (1 Mol.) und 0.7 g Phenol (2 Mol.) in 17 ccm Alkohol gibt man eine Auflösung von 0.2 g Natrium (2 Mol.) in Alkohol. Nach kurzem Stehen beginnt die Krystallisation des Reaktionsproduktes, das nach einmaliger Umkrystallisation aus Alkohol in Form von weißen Blättchen, Schmp. 71—76°, erhalten wird. Ausbeute 91% der Theorie.

0.1060 g Sbst.: 0.3209 g CO₂, 0.0598 g H₂O.

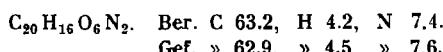


Der Äther löst sich in der Kälte leicht in Benzol, Eisessig, Aceton, schwerer in Alkohol und Ligroin; aus diesen Lösungsmitteln kann er umkrystallisiert werden.

2. 1,3-Xylyenglykol-bis-[*m*-nitro-phenyl]-äther.

Molekulare Mengen wie bei der Darstellung des Phenyläthers, nur ist zur Beschleunigung der Reaktion mehrstündigtes Erwärmen auf dem Wasserbade auf 50—60° notwendig. Umkrystallisation aus schwach verd. Eisessig. Lange, fast farblose Nadeln, Schmp. 100—102°, Ausbeute 96%.

0.1049 g Sbst.: 0.2417 g CO₂, 0.0424 g H₂O. — 0.1449 g Sbst.: 10.05 ccm N (20°, 714 mm).

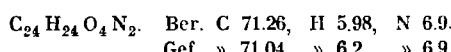


Die Substanz ist in allen Lösungsmitteln schwerer löslich als der entsprechende unsubstituierte Äther (siehe unter 1).

Aus Gründen, die im theoretischen Teil kurz angedeutet sind, wurde der erhaltene *m*-nitrierte Äther der Reduktion unterworfen.

Wir arbeiteten nach einer von Thiele und Dimroth²²⁾ angegebenen Reduktionsmethode mit Zinnchlorür-Salzsäure in Eisessig-Lösung bei Zimmertemperatur. Die aus dem Zinnchlorid-Doppelsalz gewonnene amorphe Base wurde mit Essigsäure-anhydrid nach der üblichen Methode in ihr Diacetyl-derivat verwandelt; aus wäßrigem Alkohol weiße Blättchen, Schmp. 165—170°; weitere Reinigung verbesserte den Schmelzpunkt nicht.

0.1521 g Sbst.: 0.3440 g CO₂, 0.0734 g H₂O. — 0.1065 g Sbst.: 6.65 ccm N (19°, 715 mm).



Das eben beschriebene Diacetyl-derivat ließ sich auch durch Umsetzung von *N*-Acetyl-*m*-amino-phenol mit 1,3-Xylylenbromid unter den für Phenol gefundenen Bedingungen in schlechter Ausbeute gewinnen. Schmp. 164—168°; Misch-Schmp. 163—168°. Versuche, die freie Base durch Umsetzung von *m*-Amino-phenol mit 1,3-Xylylenbromid zu gewinnen, wären ebenfalls ohne Erfolg.

Die Reaktion zwischen

Thiophenol und 1,3-Xylylenbromid,

die zu Derivaten des von Autenrieth und Beutte²³⁾ dargestellten 1,3-Xylylensulfhydrates führt, gelingt glatt unter den gleichen Bedingungen wie bei den Phenolen.

Der 1,3-Xylylendithioglykol-diphenyläther krystallisiert aus Alkohol in weißen Blättchen, Schmp. 78—82°, Ausbeute quantitativ.

5.931 mg Sbst.: 16.227 mg CO₂, 2.928 mg H₂O. — 0.1547 g Sbst.: 0.2280 g BaSO₄.
 $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{S}_2. \quad \text{Ber. C } 74.5, \text{ H } 5.6, \text{ S } 19.9. \\ \text{Gef. } \gg 74.66, \text{ } \gg 5.5, \text{ } \gg 20.2.$

Der Thioäther löst sich schon in der Kälte leicht in Benzol und Aceton, schwer dagegen in Alkohol und Ligroin. Seine Krystallisation gelingt am besten aus Alkohol oder aus Benzol-Ligroin.

Verhalten des 1,3-Xylyenglykol-diphenyläthers und des 1,3-Xylylendithioglykol-diphenyläthers gegen Oxydationsmittel.

Beide erwiesen sich gegen Oxydationsmittel als enorm widerstandsfähig. Tagelanges Kochen mit alkalischer Permanganat-Lösung oder Chromsäure-Gemisch ruft keine Veränderung hervor. Nur bei etwa 1-tägigem Erhitzen mit Chromsäure-Gemisch unter Druck auf höhere Temperatur werden beide oxydiert; der Thioäther liefert zwei neue Verbindungen: ein Disulfon und eine Sulfon-carbonsäure.

²²⁾ A. 305, 114 [1899]. ²³⁾ I. c.

1 g Thioäther wird mit einer Mischung von 10 g Natriumbichromat und 30 ccm verd. Schwefelsäure 1 Tag im Einschlürohr im Bombenschüttelofen auf 170—180° erhitzt. Nach dieser Zeit läßt man durch vorsichtiges Öffnen den sehr starken Druck (CO_2) entweichen. Das abgesaugte und mit Wasser nachgewaschene, feste Oxydationsprodukt läßt sich mit Alkali in 2 Teile trennen.

Der alkali-unlösliche Bestandteil wird, aus verd. Essigsäure umkristallisiert, in Form langer, weißer Säulen vom Schmp. 163—165° erhalten. Der sehr schwer verbrennliche Körper ergab bei den Analysen stets einen Fehlbetrag an Kohlenstoff:

5.766 mg Sbst.: 12.997 mg CO_2 , 2.581 mg H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2$. Ber. C 62,14, H 4,7. Gef. C 61,5, II 5,0²⁴⁾.

Aus dem alkali-löslichen Teil kann man durch verd. Salzsäure die Säuren in Form von Nadeln erhalten. Sie sind ein Gemisch von Isophthalsäure (wenig) mit der noch unbekannten Sulfon-carbonsäure. Die Reindarstellung der Sulfon-carbonsäure gelingt auf Grund ihrer geringeren Löslichkeit in heißem Wasser. Man extrahiert das Säure-Gemisch mit möglichst wenig heißem Wasser. Der in der Hitze rasch abfiltrierte Rückstand enthält die Sulfon-carbonsäure, die aus verd. Alkohol unkristallisiert werden kann, Schmp. 188—192°. Schwefel-Probe mit Kalium nach Lasseigne deutlich positiv. Die erhaltene Säure ist die Phenyl-benzyl-sulfon-m-carbonsäure.

5.395 mg Sbst.: 12.000 mg CO_2 , 2.232 mg H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$. Ber. C 60,86, H 4,4. Gef. C 60,7, H 4,6.

Aus dem heißen wäßrigen Auszug (siehe oben) kristallisiert die Isophthalsäure aus, die noch durch geringe Mengen Sulfon-carbonsäure verunreinigt ist. Sie läßt sich nicht vollkommen rein gewinnen. Bei den extremen Oxydationsbedingungen verfällt der größte Teil der Isophthalsäure der vollständigen Verbrennung (daher der hohe Druck im Bombenrohr), wie wir auch durch einen Parallelversuch mit reiner Isophthalsäure feststellen konnten. Immerhin reichte die Menge der noch vorhandenen Isophthalsäure aus, um sie als Dimethylester, Schmp. 62—64°, einwandfrei zu identifizieren.

280. E. Wedekind und R. Stüsser: Über π -Chlorsulfoxid-campher und Isoketopinsäure (Nor- π -campher-7-carbonsäure).

[Aus d. Chem. Institut d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 16. April 1923.)

Vor kurzem haben Wedekind, Schenk und Stüsser die Umwandlung des Chlorides der 10-Campher-sulfonsäure (sog. Reyhlersche Säure) in 10-Chlorsulfoxid-campher, der weiterhin in Ketopinsäure (Nor-10-campher-1-carbonsäure) übergeführt wurde, ausführlich beschrieben¹⁾. Es wurde damals schon beiläufig erwähnt, daß nach einer analogen Reaktion auch ein π -Chlorsulfoxid-campher und eine daraus resultierende isomere Ketopinsäure gewonnen werden konnte.

Es lag nahe zu vermuten, daß die besprochene Umsetzung solchen Sulfochloriden eigentlich ist, deren Sulforest in eine Methylgruppe eingetreten ist. Hier bot sich ohne weiteres das Chlorid der sog. π -Campher-sulfonsäure, dessen Konstitution²⁾ der Formel I entspricht. Beim Behandeln dieses Sulfochlorides mit Pyridin fanden wir den gleichen Reaktionsverlauf, wie beim 10-Chlorsulfoxid-campher, welches dem 10-Derivat auch

²⁴⁾ Weitere Analysen ergaben: C 61,29, 61,1, 61,3, H 5,15, 5,1, 5,2.

¹⁾ vergl. B. 56, 633 [1923].

²⁾ vergl. Aschan, Alicycl. Verbindungen [1905], S. 525 ff., sowie Kipping und Pope, Soc. 63, 552.